

XIV

JÖRNADA PCI

ANAIIS

4 de dezembro de 2025

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ

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

Robson Araujo D'Avila

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

**XIV JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

Rio de Janeiro, 04 de dezembro de 2025.

Copyright © 2025 CETEM/MCTI

Todos os direitos reservados.

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

COMISSÃO DA XIV 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

Prof. Julio Carlos Afonso - IQ/UFRJ

Profª. Paula Fernandes de Aguiar - IQ/UFRJ

Dra. Thais de Lima Alves Pinheiro Fernandes - PORTO SUDESTE DO BRASIL

Dr. Viktor Souto Louback Silveira - IGEO/UFRJ

DIGITAÇÃO

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

EDITORAÇÃO

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 (14: 2025: Rio de Janeiro, RJ).
Anais da XIV Jornada do Programa de Capacitação Institucional [recurso eletrônico] / Otávio da Fonseca Martins Gomes (Coord.). – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2025.
100 p.
ISBN 978-65-5919-118-5
1. Ciência e Tecnologia. 2. Pesquisa Científica. 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, no dia 04 de dezembro, no auditório Prof. Roberto Villas Boas, a XIV 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. Silvia 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 15 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: Prof. Julio Carlos Afonso (IQ-UFRJ), Profa. Paula Fernandes de Aguiar (IQ-UFRJ), Dra. Thais de Lima Pinheiro Fernandes (Porto Sudeste do Brasil) Dr. Viktor Souto Louback Silveira (IGEO-UFRJ), os quais selecionaram os seguintes destaques:

Destaque Tecnológico: Anne Caroline da Silva Rocha pela apresentação do trabalho ***“Desenvolvimento de filmes compósitos de PLA com halloysita funcionalizada por óleo de copaíba – uma abordagem sustentável para embalagens alimentícias ativas”***, sob supervisão do Dr. Luiz Carlos Bertolino.

Destaque Científico: Letícia Maia Prates pela apresentação do trabalho ***“Investigação por modelagem molecular das interações Cátion-MOF e do efeito da funcionalização da UiO-66 para a separação seletiva de lítio”***, sob supervisão do Dr. Julio Cesar Guedes Correia.

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.

Silvia Cristina Alves França
Diretora do CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes
Coordenador PCI/CETEM

SUMÁRIO

Desenvolvimento de filmes compósitos de PLA com halloysita funcionalizada por óleo de copaíba: uma abordagem sustentável para embalagens alimentícias ativas Anne Caroline da Silva Rocha	7
Aplicação de metanol para eliminação de boro de amostras geológicas fundidas com teraborato de lítio para quantificação elementar por técnicas espectrométricas Brenda da Silva Pissurno	14
Efeitos da cristalização de NaCl no gnaisse facoidal: ensaios laboratoriais Bruno Filgueiras Conde Piacesi	18
Avaliação do impacto ambiental gerado por resíduos provenientes da indústria mineral: foco em nanopartículas Cristina Lúcia Silveira Sisinno	21
Mineração urbana de REEE: uma análise sistêmica do papel estratégico dos centros de recondicionamento de computadores (CRC's) no Brasil Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas	28
Hidóxido de lítio grau bateria: uma estratégia de purificação João Marcos Silva Rosendo dos Santos	37
Avaliação de modelos de calibração linear e quadrático na determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) João Vitor dos Anjos de Alcântara	41
Projeto APL mineral data e principais resultados Layza da Rocha Soares	45
Investigação por modelagem molecular das interações cátion-MOF e do efeito da funcionalização da UiO-66 para a separação seletiva de litio Letícia Maia Prates	51
Um modelo preditivo para a abrasividade de rochas ornamentais baseado em parâmetros mineralógico-mecânicos Luan Lamon Machado	59
Mineração urbana de REEE no Brasil: potencial e gargalos para a recuperação de minerais críticos e estratégicos Luciana Silva Contador	66
Solubilização biológica de potássio a partir de resíduos de ardósia tratados termicamente na presença de <i>b Burkholderia cepacia</i> e <i>paenibacillus polymyxa</i> Mariana Ruiz Frazão do Nascimento	74
Comparação da determinação de perda ao fogo por analisador termogravimétrico e forno-mufla Matheus Rodrigues Muniz	81
Avaliação do risco à saúde humana pela ingestão de pescado contaminado por mercúrio na bacia do Rio Branco, Roraima Thainá de Lima Farincon	85
Avaliação da eficiência de resinas seletivas na remoção de boro em amostras fundidas – Estratégias para evitar efeito memória em análises por ICP-MS Viviane Maia Teixeira	93

Desenvolvimento de filmes compósitos de PLA com halloysita funcionalizada por óleo de copaíba: uma abordagem sustentável para embalagens alimentícias ativas

Development of PLA composite films with copaiba oil-functionalized halloysite: a sustainable approach for active food packaging

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

Filmes biodegradáveis de poli(ácido lático) (PLA) contendo nanotubos de halloysita, puros e funcionalizados com óleo de copaíba, foram desenvolvidos com o objetivo de combinar propriedades estruturais e bioativas para aplicação em embalagens ativas. A modificação da halloysita favoreceu sua dispersão na matriz e conferiu atividade antioxidante ao sistema. As análises mecânicas revelaram aumento do módulo elástico e melhora nas propriedades estruturais, enquanto a TGA indicou estabilidade térmica adequada. O perfil de liberação demonstrou liberação controlada do óleo, mais expressiva em meio etanólico, e a atividade antioxidante foi confirmada pelo ensaio de DPPH após 48 h. Os resultados evidenciam que a funcionalização da halloysita agregou funcionalidade ativa e reforço físico, apontando os compostos como materiais promissores para embalagens sustentáveis.

Palavras-chave: halloysita; polímeros biodegradáveis; óleo de copaíba; embalagens ativas.

Abstract

Biodegradable films based on poly(lactic acid) (PLA) containing halloysite nanotubes, both pure and functionalized with copaiba oil, were developed to combine structural and bioactive properties for active packaging applications. The surface modification of halloysite improved its dispersion within the polymer matrix and imparted antioxidant functionality to the system. Mechanical analysis revealed an increase in elastic modulus and enhanced structural performance, while TGA confirmed good thermal stability. The release profile indicated a controlled release of the oil, more pronounced in the ethanolic medium, and the antioxidant activity was verified by the DPPH assay after 48 h. Overall, the functionalized halloysite provided both physical reinforcement and active functionality, highlighting these composites as promising materials for sustainable food packaging.

Keywords: halloysite; biodegradable polymers; copaiba oil; active packaging.

1. Introdução

A halloysita é um argilomineral do tipo alumino-silicato com estrutura predominantemente nanotubular, cuja morfologia confere alta área superficial, estabilidade térmica e potencial para encapsulamento de moléculas bioativas (PASBAKHSH et al., 2013). Em comparação a outros argilominerais, destaca-se pela biocompatibilidade, atoxicidade e abundância natural, características que a tornam adequada para aplicações sustentáveis, especialmente quando combinada a polímeros biodegradáveis. Quando incorporada ao polí(ácido láctico) (PLA), a halloysita pode atuar como agente de reforço, promovendo melhorias em rigidez, resistência térmica e propriedades de barreira, superando limitações do polímero puro (DESHMUKH et al., 2023). Além disso, sua superfície pode ser modificada para atuar como veículo de compostos ativos, como óleos essenciais, conferindo funcionalidade antioxidante e antimicrobiana às matrizes poliméricas.

O óleo de copaíba, em particular, apresenta reconhecidas propriedades bioativas e já foi aprovado pela FDA (Foods and Drugs Administration) para uso em formulações seguras (QINGQING et al., 2021). Assim, a combinação entre PLA, halloysita e óleo de copaíba configura uma estratégia promissora para o desenvolvimento de embalagens ativas e sustentáveis, unindo reforço estrutural e funcionalidade protetora.

2. Objetivos

Diante desse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de filmes compósitos de PLA contendo halloysita funcionalizada com óleo de copaíba, com o objetivo de avaliar o efeito dessa combinação sobre as propriedades estruturais e térmicas do material. A abordagem busca não apenas o reforço físico, mas também a incorporação de funcionalidade ativa, explorando o potencial desse sistema como alternativa tecnológica para embalagens sustentáveis de próxima geração.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Halloysita (< 20 µm proveniente da região de Cantagalo -RJ); 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 halloysita modificada (Halloy 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 (Halloy).

3.3 Caracterização dos sistemas compósitos obtidos

3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram conduzidas no equipamento TGA Q500 (TA Instruments) em atmosfera de nitrogênio, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, variando de 40 a 700 °C.

3.3.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados conforme ISO 527 (amostras do tipo filme), em máquina universal de ensaios equipada com célula de carga adequada para polímeros. A taxa de ensaio foi de 5 mm·min⁻¹. Determinaram-se o módulo de elasticidade (ME) na região inicial da curva tensão–deformação. Para cada formulação, foram testados ≥ 5 corpos de prova. Os resultados são apresentados como média ± desvio-padrão. A espessura dos filmes foi medida em espessímetro digital ($\approx 50 \pm 5 \mu\text{m}$).

3.3.3 Perfil de liberação

Para o ensaio de liberação empregaram-se dois simulantes: (i) gorduroso, etanol/água 50% v/v; (ii) frutas (aquoso), meio aquoso levemente ácido (tampão citrato pH 4,0). Os ensaios de liberação foram conduzidos em frascos âmbar herméticos, mantendo relação área/volume $\approx 6 \text{ dm}^2\cdot\text{L}^{-1}$ (ex.: 12 cm² de filme em 20 mL de simulante), a $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e 100 rpm. Coletaram-se alíquotas de 1,0 mL nos tempos 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48 h.

A quantificação do composto liberado foi realizada por UV–Vis mediante curva de calibração externa do óleo de copaíba preparada em cada simulante, com leitura no máximo de absorbância (210 nm). Para ambos os meios, preparam-se curvas de calibração específicas com concentrações conhecidas do óleo, ajustando-se modelo linear para cálculo das concentrações das alíquotas.

3.3.4 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada pelo método do radical DPPH em UV–Vis, utilizando amostras dos meios de liberação coletadas após 48 h nos simulantes etanólico (50% v/v) e aquoso (pH 4,0). As alíquotas foram inseridas em solução etanólica de DPPH (1:9 v/v) e, após 30 min a 23 °C, as leituras foram realizadas a 517 nm. A atividade foi expressa como porcentagem de inibição do radical DPPH em relação ao branco. Filmes sem óleo foram utilizados como controle, e as análises foram realizadas em triplicata.

3.3.5 Teste em alimentos

Os morangos foram adquiridos em comércio local, selecionados, lavados em água corrente e sanitizados em solução de hipoclorito de sódio (0,1%) por 30 minutos. Após secagem sob circulação de ar, foram acondicionados nos respectivos filmes e selados com seladora manual de bancada a uma temperatura de 25°C durante 4 dias. Para esse teste foi escolhida a concentração de 0,25% devido ao seu desempenho em testes anteriores.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os perfis das curvas de TGA indicam que a incorporação de halloysita, modificada ou não, não alterou significativamente a estabilidade térmica do PLA, mantendo a temperatura de degradação principal em torno de 320–350 °C. A ligeira variação observada pode estar associada à interação física entre o polímero e as partículas, que pode modificar o processo de transferência de calor e degradação. A halloysita modificada apresentou comportamento semelhante à não modificada, sugerindo que a modificação superficial não comprometeu a estabilidade térmica do sistema. Assim, a adição de pequenas frações de halloysita mantém a integridade térmica do PLA, o que é desejável para aplicações que exigem processabilidade em altas temperaturas.

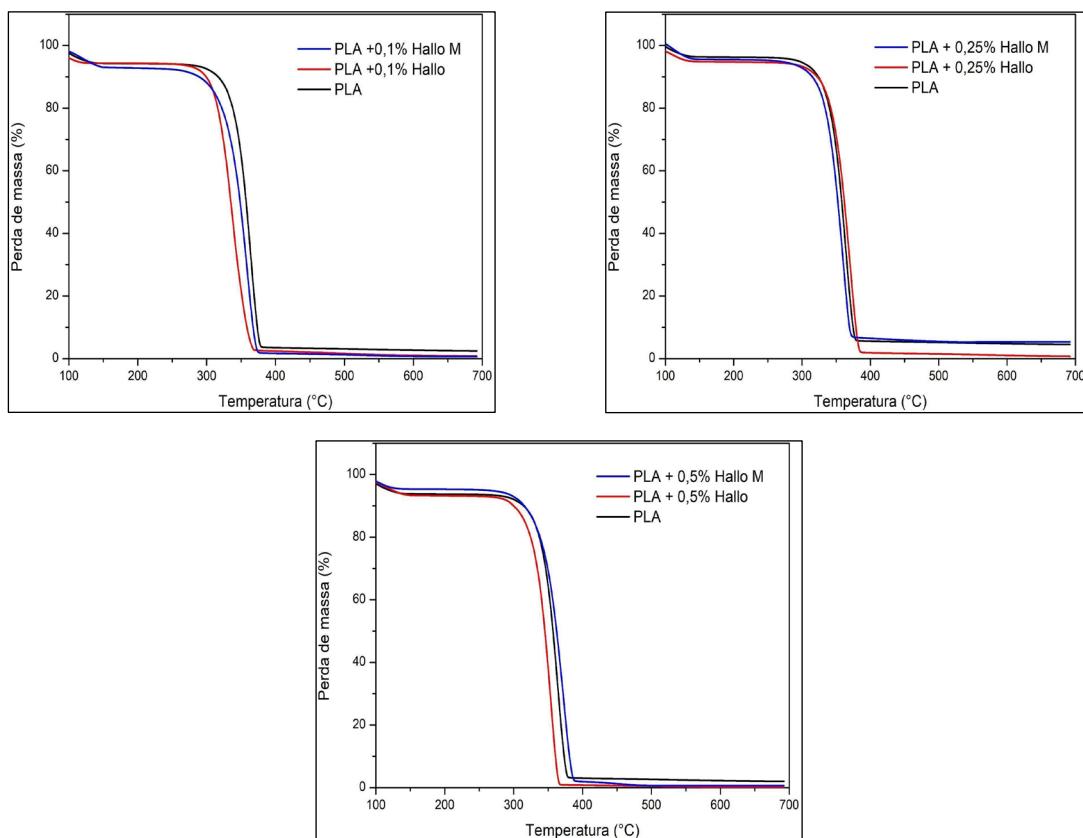


Figura 1. Resultados da análise termogravimétrica dos sistemas compósitos nas seguintes concentrações: 0,1%, 0,25% e 0,5%.

4.2 Ensaio de tração

A incorporação de halloysita ao PLA promoveu um aumento gradual no módulo elástico, indicando que o argilomineral atuou como fase de reforço, tornando o material mais rígido. Esse efeito foi mais pronunciado nos filmes com maiores teores de halloysita. O comportamento pode ser atribuído à boa dispersão e à interação física entre os nanotubos de halloysita e a matriz de PLA, que reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas e melhoram a transferência de tensões. Por outro lado, o sistema contendo halloysita modificada apresentou uma redução no módulo elástico em comparação à amostra com halloysita pura. Essa diminuição pode estar relacionada à presença do óleo de copaíba na superfície do argilomineral, que atua como agente plastificante, conferindo maior flexibilidade ao material. Os resultados confirmam, portanto, que a modificação da halloysita altera o equilíbrio entre rigidez e ductilidade da matriz polimérica.

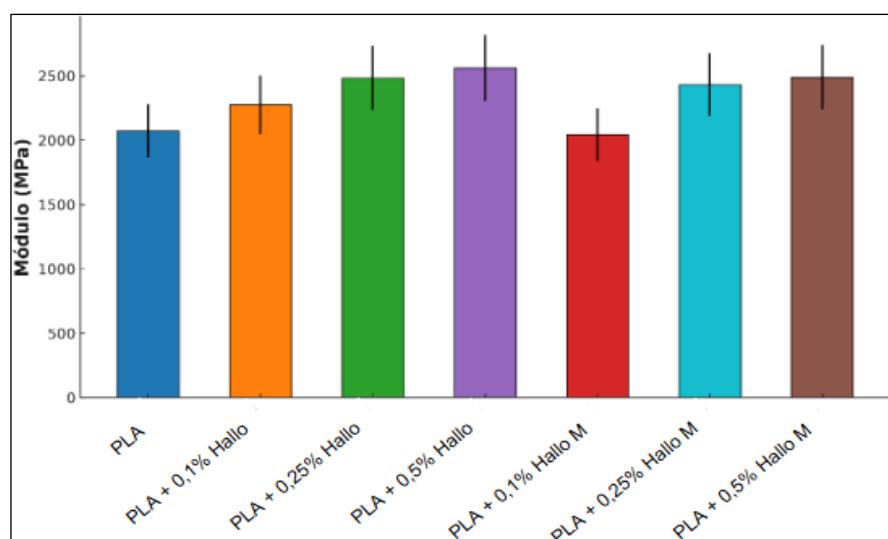


Figura 2. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de tração.

4.3 Ensaio de liberação

Os filmes de PLA com óleo de copaíba apresentaram um perfil de liberação caracterizado por uma liberação inicial rápida seguida de uma etapa de estabilização, indicando difusão controlada do composto pela matriz polimérica. As amostras no simulante etanólico mostraram liberação ligeiramente superior em relação ao meio aquoso, o que está associado à maior afinidade do óleo pelo meio menos polar. Esse comportamento sugere que a matriz de PLA atua como barreira difusional, enquanto a halloysita contribui para a retenção e liberação gradual do óleo, resultando em um sistema com potencial para aplicações que demandem liberação controlada de compostos ativos.

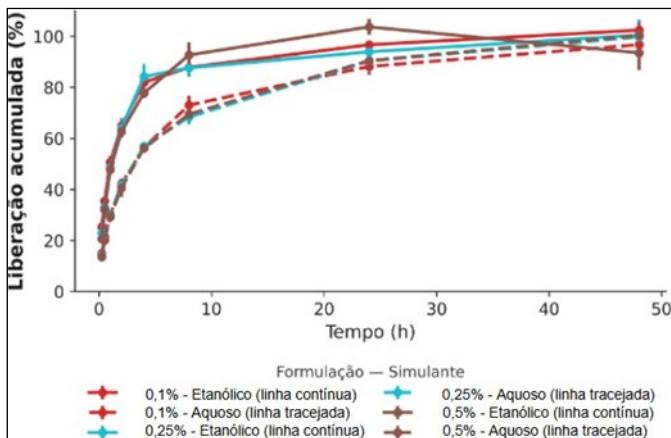


Figura 3. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de liberação.

4.4 Atividade antioxidante

Os resultados mostraram elevada atividade antioxidante para todas as formulações, independentemente da concentração de halloysita e do simulante utilizado, com valores próximos a 80% de inibição do radical DPPH. Isso indica que o óleo de copaíba manteve sua capacidade antioxidante após incorporação e liberação a partir da matriz de PLA. A ausência de diferenças significativas entre os meios etanólico e aquoso sugere que a eficiência antioxidante do óleo liberado não depende fortemente da polaridade do meio. Dessa forma, os sistemas baseados em PLA e halloysita demonstram potencial como materiais ativos para embalagens, capazes de liberar compostos com ação antioxidante estável e eficaz.

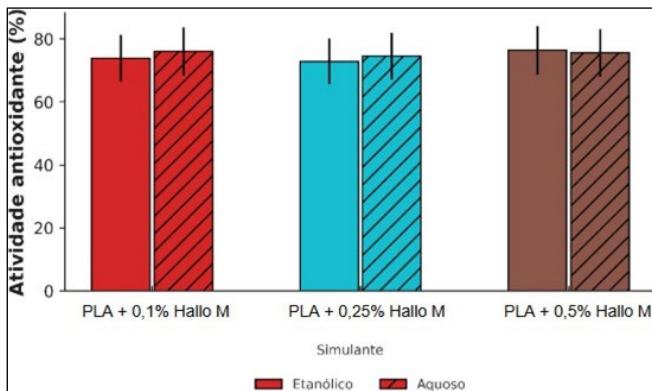


Figura 4. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de atividade antioxidante.

4.5 Teste em alimentos

O ensaio de conservação em morangos embalados por quatro dias evidenciou diferenças marcantes entre os tipos de filmes produzidos. Os frutos acondicionados em filmes de PLA puro e em PLA com halloysita não modificada apresentaram crescimento fúngico expressivo, indicando baixa barreira microbiológica desses sistemas. Em contrapartida, os morangos embalados com filmes contendo halloysita funcionalizada com óleo de copaíba apresentaram menor incidência de fungos, com apenas pequenos pontos de contaminação ou ausência total de crescimento visível. Esses resultados sugerem que a modificação da halloysita com óleo de copaíba conferiu atividade antifúngica ao material, possivelmente devido à liberação gradual de compostos bioativos da

copaíba. Assim, a incorporação da carga funcionalizada contribuiu não apenas para a estabilidade estrutural do filme, mas também para a proteção ativa do alimento, evidenciando o potencial do compósito para aplicação em embalagens ativas sustentáveis.

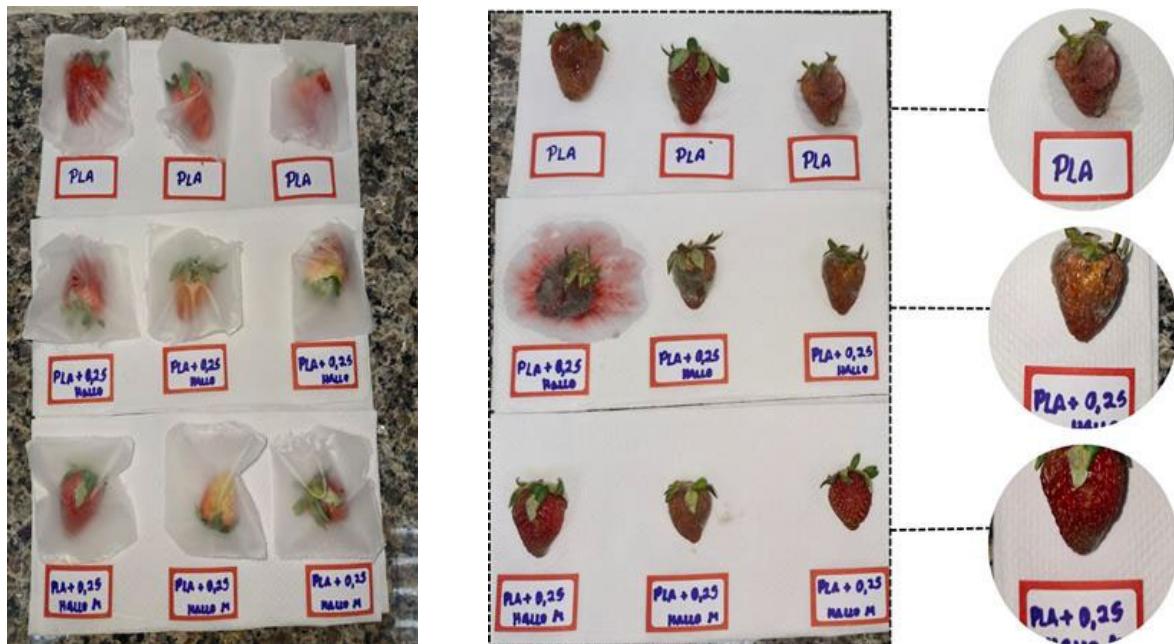


Figura 5. Imagem dos morangos embalados pelos filmes compósitos e após 4 dias de teste na concentração de 0,25%.

5. Conclusão

Os resultados confirmam o potencial da halloysita como aditivo funcional em compósitos de PLA para embalagens alimentícias. Sua incorporação, especialmente na forma funcionalizada, aprimorou as propriedades estruturais e adicionou funcionalidade ativa ao material, destacando-se como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de embalagens sustentáveis.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

DESHMUKH, R.K., KUMAR, L., & GAIKWAD, K.K. (2023). Halloysite nanotubes for food packaging application: a review. *Applied Clay Science*, 234, 106856.

QINGQING, L, REN, T, PERKINS, P, HU, X., WANG, X. Applications of halloysite nanotubes in food packaging for improving film performance and food preservation. Elsevier, Food Control 2021; 124:10787.

PASBAKHSH, P., ISMAIL, H., & FAUZI, M.N.A. (2013). Morphology, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polymer Testing*, 32(3), 423-432.

Aplicação de metanol para eliminação de boro de amostras geológicas fundidas com teraborato de lítio para quantificação elementar por técnicas espectrométricas

Application of methanol for boron elimination from geological samples fusion with lithium tetraborate for elemental quantification by spectrometric techniques

Brenda da Silva Pissurno

Bolsista PCI, Técnica em Química.

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

A fusão com tetraborato de lítio é amplamente utilizada na preparação de amostras geológicas para análises espectrométricas, porém tal metodologia introduz grande quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas utilizadas na quantificação dos analitos. No caso da espectrometria de massa com plasma induutivamente acoplado (ICP-MS), a presença de boro ocasiona efeito memória devido à adsorção no interior do equipamento. Neste trabalho, buscou-se definir a melhor condição experimental para a eliminação de boro de amostras fundidas a partir do uso de metanol e ácido sulfúrico. Realizou-se um planejamento fatorial e o modelo estatístico obtido apresentou bom ajuste e indicou condições experimentais capazes de promover elevada eficiência de remoção de boro. A melhor condição de trabalho foi aplicada em materiais de referência certificados de minérios de terras raras e resultou em percentuais expressivos de eliminação, variando de 83,2 a 98,5 %, confirmando a efetividade do método proposto.

Palavras-chave: fusão; amostras geológicas; boro; metanol; ácido sulfúrico.

Abstract

Lithium tetraborate fusion is widely used in the preparation of geological samples for spectrometric analyses; however, this methodology introduces a large amount of total dissolved solids (TDS) into the final solution, an undesirable factor for the techniques used in the quantification of analytes. In the case of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the presence of boron causes a memory effect due to adsorption inside the equipment. This work aimed to define the best experimental condition for the elimination of boron from fused samples using methanol and sulfuric acid. A factorial design was performed, and the resulting statistical model showed a good fit and indicated experimental conditions capable of promoting high boron removal efficiency. The best working condition was applied to certified reference materials of rare earth ores and resulted in significant elimination percentages, ranging from 83.2 to 98.5%, confirming the effectiveness of the proposed method.

Keywords: fusion; geological samples; boron; methanol; sulfuric acid.

1. Introdução

A digestão de amostras geológicas com o uso de ácidos para análise elementar pode não ser eficaz em amostras cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas. Por isso, a fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida é um procedimento amplamente adotado. No entanto, essa abordagem apresenta limitações 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) devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) introduzido na solução final. Além disso, a presença de boro é prejudicial ao ICP-MS por causar efeito memória no quadrupolo do equipamento. Nesse contexto, 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 reação com metanol com auxílio de ácido sulfúrico (KRUG, ROCHA, 2016; VOGEL, 2002), promovendo a eliminação do boro da solução por volatilização como trimetil borato ($B(CH_3O)_3$) (NETE et al., 2010).

2. Objetivos

Definir a melhor condição experimental para a eliminação de boro de amostras fundidas com tetraborato de lítio visando aplicação em preparação de amostras minerais para análises espectrométricas.

3. Material e Métodos

0,75 g de tetraborato de lítio (Claisse), equivalentes a 3.836 mg L^{-1} de boro, foram pesados em 36 cadinhos de platina e fundidos em mufla a 1000°C por 60 minutos. O material fundido, depois de arrefecido, foi suspenso em 20,0 mL de ácido nítrico 10% (v/v) (Merck) e então evaporado até a secura em chapa de aquecimento. Em seguida, foram realizados nove experimentos em um planejamento fatorial completo para otimização do volume de metanol (10, 30 ou 50 mL) e ácido sulfúrico (1, 3 ou 5 mL). Os experimentos foram realizados em triplicata. Em cada experimento, a mistura metanol/ácido sulfúrico foi evaporada completamente. A massa restante foi digerida em ácido nítrico 10% (v/v), transferida para balão volumétrico de 50,00 mL e a solução obtida foi utilizada para determinação de boro residual em ICP OES. O mesmo procedimento foi reproduzido nos materiais de referência certificados (MRCs) DC 86318, CGL 111 e CGL 124 que se tratam de minérios de terras raras.

4. Resultados e Discussão

Para realização do planejamento, as variáveis estudadas foram volume de metanol e o volume de ácido sulfúrico, enquanto o percentual de eliminação de boro foi a resposta avaliada. Os resultados obtidos foram utilizados para modelar os dados por regressão linear utilizando o software *Statistica* (versão 12.5), e a superfície de resposta, presente na Figura 1, foi construída de forma complementar pelo Excel. O modelo obtido apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9462 indicando que mais de 90% dos resultados experimentais podem ser explicados pelo modelo. Além disso, o R^2 superior a 0,7 aponta que o modelo é adequado para prever a resposta (DE OLIVEIRA, et al., 2023). A melhor condição escolhida corresponde as condições do ponto central (PC) do modelo, 30 mL de metanol e 3 mL de ácido sulfúrico, por ser uma região

com eliminação \geq 99,9% e apresentar uma variação mínima entre as triplicatas, com valor de RSD igual a 0,011%. Tal condição pode ser posteriormente validada em duplicita. A aplicação dessa condição nos materiais de referência certificados gerou os resultados expressos na Tabela 1. Verificou-se que todos os MRCs apresentaram percentuais elevados de eliminação de boro, tendo o DC 86318 o maior deles (98,5 %). Os valores de desvio padrão relativo obtidos foram baixos, indicando boa precisão dos resultados.

Tabela 1. Boro residual (mg L⁻¹) e percentual de boro eliminado para os MRCs.

Amostra	Boro residual (mg L ⁻¹)	% Boro eliminado	RSD (%)
DC 86318	58,4	98,5	0,091
CGL 111	642,8	83,2	1,66
CGL 124	82,7	97,8	0,55

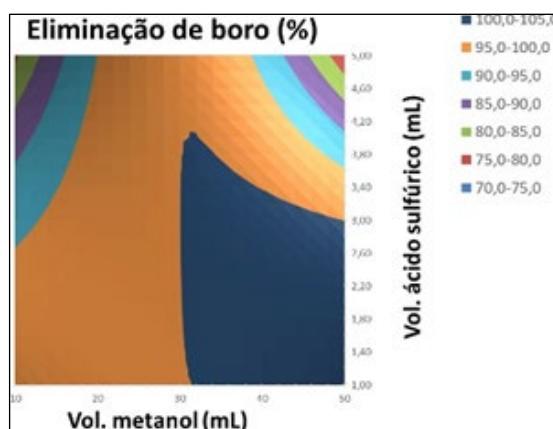


Figura 1. Gráfico de contorno 2D utilizado na determinação da condição de trabalho ideal.

5. Conclusão

Foi possível estabelecer uma condição experimental eficiente para a eliminação de boro em amostras fundidas com tetraborato de lítio, garantindo elevada remoção do elemento e boa reproduzibilidade dos resultados. A aplicação do método em materiais de referência certificados confirmou sua eficácia para os minérios de terras raras avaliados, chegando a 98,48% de boro removido. Em estudos futuros, será feita a avaliação do impacto desse processo sobre a quantificação dos demais elementos certificados.

6. Agradecimentos

Ao Dr. Arnaldo Alcover, a toda equipe da COAMI, especialmente Kátia Barbosa, Andrey Linhares, Viviane Maia, Larissa Alexandre e Vinícius Francisco. Ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

DE OLIVEIRA, A.L.B. et al. **Optimization of alkaline roasting to enable acid leaching of titanium from anatase ores.** Journal of Sustainable Metallurgy, v. 9, n. 1, p. 183-193, 2023.

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.

VOGEL, A.I. **Análise Química Quantitativa.** 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

Efeitos da cristalização de NaCl no gnaisse facoidal: ensaios laboratoriais

Effect of NaCl crystallization on facoidal gneiss: laboratory tests

Bruno Filgueiras Conde Piaresi

Bolsista PCI, Téc. Meio Ambiente

Nuria Fernández Castro

Supervisora, Enga. de Minas, D. Sc.

Lab. de Alterabilidade e Conservação – LACON/CETEM

Resumo

O Gnaisse Facoidal, rocha representativa da paisagem carioca foi o principal material de construção no Rio de Janeiro por quatro séculos, sendo encontrado em inúmeros implementos urbanos e monumentos. O estudo dos processos de degradação das rochas no ambiente construído é necessário para a conservação do patrimônio cultural, sendo a cristalização de sais uma das principais causas de deterioração. Buscando entender como a cristalização de NaCl, presente na atmosfera da cidade e encontrado em muitos monumentos, afeta ao Gnaisse Facoidal, foram realizados dois tipos de ensaio de cristalização de NaCl em quatro amostras cúbicas; um baseado em variações de temperatura e o outro em variações de umidade relativa. A formação e distribuição dos sais cristalizados foi avaliada por microtomografia de raios X (micro-CT), velocidade de ondas ultrassônicas e porosidade. O NaCl cristalizou no interior dos corpos de prova, e a alguns milímetros sob a superfície, como observado nos monumentos, especialmente no ensaio com variações de umidade relativa. Ambos ensaios, também resultaram em formação e crescimento de fissuras e desagregação granular no Gnaisse Facoidal, comprovando o efeito deletério do NaCl nessa rocha.

Palavras-chave: pedras do patrimônio; deterioração; Rio de Janeiro.

Abstract

Facoidal Gneiss, the most significant rock of the Rio de Janeiro landscape, was the main construction material in this city for four centuries, composing numerous urban structures and monuments. Understanding the decay mechanisms affecting heritage stones is essential for cultural heritage conservation, where salt crystallisation represents a major pathway of material degradation. Seeking to understand the effect of NaCl crystallisation on Facoidal Gneiss, two types of NaCl crystallisation tests were performed in four samples: one based on variations of temperature and the other on relative humidity. The formation and distribution of crystallised salts was evaluated by X-ray microtomography (micro-CT), ultrasonic wave velocity and porosity. The NaCl crystallised inside the specimens, and a few millimeters under the surface, as observed in the monuments, especially in the test with relative humidity variations. Both assays also resulted in the formation and growth of cracks and granular disaggregation in Facoidal Gneiss, proving the deleterious effect of NaCl, present in the city's atmosphere and found in many monuments, on this rock.

Keywords: heritage stone; decay; Rio de Janeiro.

1. Introdução

O Rio de Janeiro possui um rico patrimônio edificado, caracterizado pelo uso extensivo de rochas representativas da geologia da cidade, destacando-se o Gnaisse Facoidal, um augen gnaisse neoproterozoico, com caracterísiticos megacristais de K-feldspato em forma de amêndoas em matriz granítica rica em biotita. Pela sua importância no patrimônio cultural e natural do Rio de Janeiro, o Gnaisse Facoidal foi apelidado de “a mais carioca das rochas” e reconhecido como Pedra do Patrimônio mundial (EHLING et al., 2024). As rochas sofrem degradação ao longo do tempo e estudos sobre seu comportamento perante agentes e processos, dentre os quais a cristalização de sais é um dos mais deletérios, são fundamentais para auxiliar na sua conservação (LUBELLI et al., 2023). Nos trabalhos realizados, pelo LACON a cristalização de NaCl na forma de subeflorescências (alguns milímetros sob a superfície da rocha), tem sido frequentemente encontrada no Gnaisse Facoidal em monumentos da cidade do Rio de Janeiro.

2. Objetivos

Observar a ação da cristalização de NaCl e entender como afeta amostras de Gnaisse Facoidal.

3. Material e Métodos

Quatro amostras cúbicas de Gnaisse Facoidal obtidas de cantarias de demolição doadas pela Santa Casa da Misericórdia-RJ em incipiente estado de alteração, foram utilizadas para simular a cristalização de NaCl por meio de dois ensaios diferentes, adaptados da norma europeia EN 12370 (CEN, 1999) e da nova recomendação RILEM (LUBELLI et al., 2023). O primeiro consistiu em 13 ciclos de 5 horas de contaminação por capilaridade com solução de NaCl (20%), seguidos de 16 horas de secagem (105°C) buscando garantir a cristalização no interior da rocha e não na superfície, lavagem superficial com água a 18±2°C para desentupir a superfície e empurrar os possíveis sais acumulados para o interior, secagem e resfriamento a temperatura ambiente. O segundo consistiu em três ciclos de uma semana de duração de contaminação por capilaridade e variações de umidade relativa. Em cada ciclo, dois corpos de prova foram contaminados com 2 g (conteúdo de umidade capilar calculado previamente pelo ensaio de absorção por capilaridade) de solução de NaCl (20%,) durante 5 horas (50% de UR e 25°C), duas horas de secagem em estufa a 70°C (UR <15%), e períodos de 16 h de Alta UR (>90%) e 8 horas de secagem (primeiro a 25°C e UR 50% e depois acelerando em estufa a 70 °C e UR <15%). No final de cada ciclo semanal as amostras foram reumedecidas por capilaridade com água destilada (5 horas a 25°C e UR 50%) e secas à temperatura ambiente ($26 \pm 3^\circ\text{C}$) em dessecador com sílica (UR <5%) por 65 horas. No final dos 3 ciclos as amostras foram secas à temperatura ambiente ($26 \pm 3^\circ\text{C}$) em dessecador com sílica (UR <5%) por 190 horas. O efeito da cristalização de sal no Gnaisse Facoidal foi avaliado pela medição da velocidade de ondas ultrassônicas, com equipamento Pundit PL200, da Proceq, pela determinação da porosidade aparente – NBR 15845-2 (ABNT, 2015) e por microtomografia de raios X (micro-CT), no Laboratório de Recuperação avançada de Petróleo – LRAP/COPPE.

4. Resultados e Discussão

A velocidade de ondas ultrassônicas média diminuiu de 3400 m/s para 3200 m/s, variação pouco significativa, mas que indica impacto na estrutura interna, enquanto que a porosidade diminui (de 1,6% para 1,4%), pela cristalização do sal nos poros das amostras e desagregação granular interna. Esses resultados foram corroborados pela observação no microtomógrafo de raios X dos sais no interior das amostras, principalmente entre as lamelas de biotita, bem como o crescimento de fissuras pré-existentes e a formação de novas. A fissuração foi maior nas amostras submetidas ao primeiro ensaio, possivelmente pelo efeito do choque térmico, porém as variações de umidade relativa, aplicadas no segundo ensaio, também aumentaram e produziram novas fissuras no interior das amostras, principalmente a alguns milímetros sob a superfície de evaporação, onde houve maior concentração de cristais de NaCl.

5. Conclusão

Foi cristalizado NaCl em amostras de Gnaisse Facoidal por dois métodos de ensaio diferentes: um baseado em ciclos de absorção de solução salina e secagem rápida a 105 °C e o outro com ciclos de umidade relativa variável após a contaminação. Foi possível inferir leve degradação interna por velocidade de ondas ultrassônicas, preenchimento de alguns poros por sais cristalizados ou minerais desagregados resultando em diminuição da porosidade e visualizar o NaCl cristalizado no interior das amostras por microtomografia de raios-X. Conclui-se que o NaCl, presente na atmosfera do Rio de Janeiro, pode causar danos ao Gnaisse Facoidal dos monumentos da cidade como fissuração e desagregação mineral.

6. Agradecimentos

A Nuria Castro pela orientação e apoio nos ensaios, ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela bolsa, a equipe do Lacon pelo suporte e a Maira Lima do LRAP/COPPE pela realização da microtomografia de raios X.

7. Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15845 2** – Rochas de revestimento. Métodos de Ensaio - Determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, 2015.
- EHLING, A., KAUR, G., JACKSON, P.N.W., CASSAR, J., DEL LAMA, E.A., HELDAL, T. **The first 55 IUGS Heritage Stones**. IUGS Subcommission on Heritage Stones, 2024.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION - CEN. **EN 12370** - Natural stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization, 1999, 7p.
- LUBELLI, B. et al. Recommendation of RILEM TC 271-ASC: New accelerated test procedure for the assessment of resistance of natural stone and fired-clay brick units against salt crystallization, **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, vol. 56, no. 5, 2023, pp. 1-12. <https://doi.org/10.1617/S11527-023-02158-0/TABLES/3>.

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 Sisinno

Bolsista PCI, Bióloga, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha

Supervisora, Engenheira Química, D.Sc.

Resumo

Diferentes materiais têm sido estudados como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura, 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 foi avaliar os potenciais impactos no ambiente de alguns pós de rocha passíveis de serem usados na agricultura, originados de mineradoras dos estados de SC, MG e RJ (IT, TA e GE) com o auxílio de análises físicas, químicas e biológicas. O melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por DLS incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração, sendo que os resultados indicaram a presença de partículas na escala submicrométrica em todas as amostras, e nas amostras SC, IT e TA na escala nanométrica, sendo visualizadas por MEV na amostra SC. Ensaios ecotoxicológicos crônicos com enquitreídeos e colêmbolos foram realizados segundo as normas ABNT NBR ISO 16387:2024 e ABNT NBR ISO 11267:2019 com as amostras brutas MG e GE. Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade indicaram toxicidade crônica para colêmbolos, mas para os enquitreídeos não foram observados efeitos adversos. Estes resultados mostram a presença de nanopartículas naturais nas amostras, a importância da adoção de indicadores biológicos com múltiplas espécies para segurança na aplicação de produtos na agricultura e a necessidade de não serem ultrapassadas as taxas de aplicação para a segurança da comunidade biológica passível de ser afetada.

Palavras-chave: pós de rocha; nanopartículas; resíduos; setor mineral; ensaios ecotoxicológicos.

Abstract

Various materials have been studied as alternative sources of fertilizers for agriculture, such as so-called rock powders. However, in addition to the potential presence of toxic substances, these materials may also contain nanoparticles (NPs) naturally found in rocks, and research on their environmental impacts remains limited. The aim of this study was to assess the potential environmental impacts of certain rock powders, sourced from mining companies in the states of SC, MG, and RJ (IT, TA, and GE), using physical, chemical, and biological analyses. The optimal preparation method for identifying NPs via DLS included stages of decantation, addition of a natural

surfactant, sonication, and filtration. Results showed a submicron-scale particle population in all samples, with SC, IT, and TA samples exhibiting particles on the nanometric scale, visible through SEM in the SC sample. Chronic ecotoxicological tests with enchytraeids and springtails were conducted according to the ABNT NBR ISO 16387:2024 and ABNT NBR ISO 11267:2019 standards using the MG and GE raw samples. The results indicated chronic toxicity for springtails, while no adverse effects were observed in enchytraeids. These findings highlight the presence of natural nanoparticles in the samples, the importance of using biological indicators with multiple species for ensuring the safety of agricultural applications, and the necessity of not exceeding recommended application rates to protect the biological community that may be impacted.

Keywords: rock powders; nanoparticles; waste; mineral sector; ecotoxicological tests.

1. Introdução

Devido ao aumento da demanda por fertilizantes para a agricultura observada nos últimos anos, vários materiais têm sido estudados como fontes alternativas, como os chamados 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 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 sua eficiência 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. Vários elementos químicos podem estar presentes nestes materiais, uma vez que estes são originados de diferentes tipos de rochas 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). Estudos com organismos do solo (minhocas, colêmbolos e enquitreídeos) realizados por Niva et al. (2021) demonstraram que pós de rocha (biotita xisto e fonolito) afetaram negativamente os organismos do solo e em colêmbolos e enquitreídeos os efeitos adversos foram verificados em concentrações de 10% ou com o uso de pós de rocha puros (100%).

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 destes materiais e, segundo Ramos et al. (2021), NPs originadas de minerais de argila

(aluminossilicatos cristalinos), silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, carbonatos de cálcio e magnésio podem ser encontradas nos pós de rocha e, inclusive, servir como agentes carreadores de metais para compartimentos ambientais.

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 concentrações 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).

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 granulométrica de pó especificada na IN Nº 5 (BRASIL, 2016) por britagem (britador de mandíbula), moagem (moinho de rolo ou de disco), homogeneização em pilha côncica 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) foi realizado nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – RJ). A produção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO – Campus Xerém – RJ) e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – 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 suspensão 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 (Chromofiltrx) e posteriormente a análise do tamanho das partículas com o equipamento Zetasizer Nano Series Nano ZS Malvern.

As amostras MG e GE foram escolhidas 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 16387:2024 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).

Os ensaios foram realizados inicialmente nas amostras brutas (contendo não apenas a fração nanométrica) para produção de dados gerais sobre a possível ecotoxicidade de pós de rocha. Uma série de concentrações (diluições) foi preparada adicionando-se quantidades determinadas das amostras ao solo-controle (SAT – Solo Artificial Tropical), perfazendo uma faixa de 0% (apenas SAT); 0,1%; 1%; 10% e 100% (apenas a amostra pura). Foram utilizados dez colêmbolos juvenis com idade entre 10-12 dias e dez enquitreídos clitelados. Os organismos foram expostos a 30 g de solo em recipientes plásticos, mantidos em estufa a 20 ± 2 °C, com fotoperíodo de 16:8 h (claro:escuro) por 28 dias, sendo realizadas 05 replicatas por tratamento.

A contagem dos colêmbolos após registro fotográfico foi realizada com o software Image J. (com a adição de água e tinta de carimbo em cada replicata).

Os enquitreídeos foram extraídos por saturação do solo com álcool 70%, corados com rosa de Bengala e contabilizados com auxílio de um estereomicroscópio (60 x). O tratamento estatístico foi realizado com o software R, e posteriormente os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de uma via, seguida do teste de Dunnett.

4. Resultados e Discussão

Os resultados iniciais do tamanho das partículas por meio da técnica de DLS mostraram partículas 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 como, por exemplo, na SC (com surfactante, sonicada, filtrada em $0,22\text{ }\mu\text{m}$ (Figura 1).

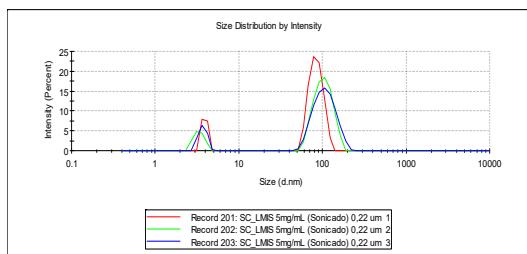


Figura 1. Resultado de DLS da amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em $0,22\text{ }\mu\text{m}$.

A amostra SC (com surfactante, sonicada, filtrada em $0,80\text{ }\mu\text{m}$) foi analisada por MEV e foram evidenciadas partículas na escala nanométrica (Figura 2).

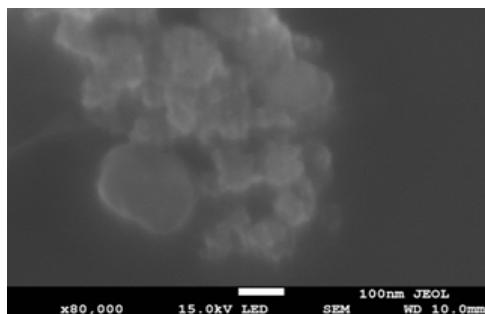


Figura 2. Resultado da amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em $0,8\text{ }\mu\text{m}$ (MEV).

Com relação ao ensaio com colêmbolos, para os pós de rocha MG e GE a concentração de 100% reduziu drasticamente o número de juvenis produzidos, evidenciando que apenas as amostras puras apresentaram efeitos adversos. Os resultados com o ensaio usando enquîtreídeos, por sua vez, indicaram um aumento na reprodução com as amostras MG e GE na concentração de 100%.

O efeito adverso observado para colêmbolos pode ter sido associado à mudança na textura do substrato e no conteúdo de sais em maiores concentrações nas amostras puras (100%). A maior tolerância apresentada por *E. crypticus* pode ser associada a mecanismos fisiológicos que favorecem sua adaptação a exposição de sais e, deste modo, *E. crypticus* parece ter menor sensibilidade para as amostras avaliadas.

5. Conclusão

Partículas na escala submicrométrica foram identificadas por DLS nas amostras SC, IT e TA em todas as condições e na escala nanométrica em algumas condições, principalmente relacionadas à filtração e as análises por MEV realizadas na amostra SC com surfactante, sonicada, filtrada em membrana de $0,80\text{ }\mu\text{m}$ mostraram a presença de nanopartículas (<100 nm).

Os resultados dos ensaios com colêmbolos para os pós de rocha MG e GE com as amostras brutas (considerando não apenas a fração nanométrica) na concentração de 100% evidenciaram efeitos adversos nas amostras puras, indicando toxicidade crônica. Entretanto, este efeito adverso não foi observado para *E. crypticus*.

Estes resultados mostram a presença de nanopartículas naturais em algumas das amostras estudadas, a importância da adoção de indicadores biológicos com múltiplas espécies para segurança na aplicação de produtos na agricultura e a necessidade de não serem ultrapassadas as taxas de aplicação para a segurança da comunidade biológica passível de ser afetada.

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. Entretanto, recomenda-se a continuidade dos estudos com a otimização da metodologia de visualização das NPs e a realização de ensaios ecotoxicológicos com outros organismos e apenas com a fração nanométrica encontrada nas amostras estudadas.

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; aos pesquisadores do CBPF; aos pesquisadores do INMETRO; aos pesquisadores e alunos da UFSC (Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo).

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, 2024.

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.; 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.

Mineração urbana de REEE: Uma análise sistêmica do papel estratégico dos centros de recondicionamento de computadores (CRC's) no Brasil

Urban weee mining: A systemic analysis of the strategic role of computer reconditioning centers (CRCs) in Brazil

Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas

Bolsista PCI, Administradora, D.Sc.

Lúcia Helena Xavier

Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

A crescente geração de resíduos eletroeletrônicos (REEE) posiciona a mineração urbana como uma alternativa estratégica e essencial para a transição à economia circular. Este artigo aborda o papel dos Centros de Recondicionamento de Computadores (CRC's) no Brasil, posicionados como uma valiosa etapa da cadeia de valor da mineração urbana de REEE no Brasil. A metodologia consiste na análise sistêmica baseada em dados empíricos dos 23 CRC's implantados e a consolidação do método CRC-ECM para avaliar a maturidade dos centros, bem como a aplicação de dinâmica de sistemas e janela de Overton para mapear a evolução do setor. Os resultados destacam cinco loops de reforço positivo que governam a sustentabilidade dos CRC's e demonstram a evolução paradigmática do recondicionamento de "impensável" para "política pública". Propõe-se uma reestruturação do fluxo operacional focada em três pontos de alavancagem estratégicos, visando maximizar a recuperação de valor e consolidar os CRC's como um modelo de sucesso na gestão dos REEE no Brasil.

Palavras-chave: mineração urbana; dinâmica de sistemas; janela de overton; resíduos eletroeletrônicos; centros de recondicionamento de computadores.

ABSTRACT

The growing generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE) positions urban mining as a strategic and essential alternative for the transition to a circular economy. This article addresses the role of Computer Reconditioning Centers (CRC's) in Brazil, positioned as a valuable stage in the WEEE urban mining value chain in Brazil. The methodology consists of a systemic analysis based on empirical data from the 23 implemented CRC's and the consolidation of the CRC-ECM method to assess the maturity of the centers, as well as the application of system dynamics and the Overton window to map the evolution of the sector. The results highlight five positive reinforcement loops that govern the sustainability of CRC's and demonstrate the paradigmatic evolution of reconditioning from "unthinkable" to "public policy". A restructuring of the operational flow is proposed, focused on three strategic leverage points, aiming to maximize value recovery and consolidate CRC's as a successful model in WEEE management in Brazil.

Keywords: urban mining; system dynamics; overton window; waste electrical and electronic equipment; Computer Reconditioning Centers.

1. Introdução

A geração exponencial de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) configura-se como um dos maiores desafios socioambientais. Segundo o relatório Global E-Waste Monitor (BALDÉ et al., 2024), mais de 62 milhões de toneladas de REEE foram geradas mundialmente em 2022, das quais apenas 22% tiveram destinação ambientalmente adequada. Paradoxalmente, ao mesmo tempo em que os REEE representam um risco socioambiental crescente, eles também configuram uma fonte estratégica de materiais valiosos, fundamentais para a indústria tecnológica e para a transição energética (ZENG et al., 2018). É nesse contexto que surgem os centros de recondicionamento de computadores (CRC's), vinculados ao programa computadores para inclusão do Ministério das Comunicações (MCom). Esses centros atuam na revalorização de equipamentos eletroeletrônicos, promovendo a extensão do ciclo de vida dos dispositivos, a inclusão digital e a formação profissional de pessoas em situação de vulnerabilidade social.

Apesar da relevância crescente dos CRC's, há uma lacuna significativa na literatura científica sobre três aspectos fundamentais: (1) a dinâmica sistêmica que condiciona seu desempenho; e (2) a evolução da aceitação social do recondicionamento como alternativa ao descarte. Estudos internacionais (ALTHAF et al., 2023; YKEN et al., 2021) exploram a reciclagem de REEE sob perspectivas tecnológicas e econômicas, mas poucos abordam modelos híbridos que integrem inclusão social, reaproveitamento de equipamentos e gestão de resíduos em uma perspectiva sistêmica. Essa lacuna é crítica, e a mineração urbana emerge como uma ferramenta da economia circular e uma estratégia central que propõe a ruptura do modelo linear (extrair-produzir-descartar) ao estabelecer sistemas regenerativos onde o valor do produto é mantido pelo maior tempo possível (EMF, 2015). Embora a mineração urbana englobe diversas cadeias de resíduos (como construção civil, veículos em fim de vida e outros), no contexto dos REEE, ela emerge como a estratégia que permite a recuperação de materiais valiosos de produtos descartados (ZENG et al., 2018). É neste ponto que os CRC's se tornam cruciais: eles representam um importante elo da mineração urbana, uma aplicação prática desses princípios, atuando simultaneamente em múltiplas estratégias circulares: extensão da vida útil (recondicionamento), recuperação de componentes (remanufatura), reciclagem de materiais e formação de capital humano para a economia circular. Essa natureza híbrida distingue os CRC's de iniciativas focadas exclusivamente em reciclagem ou reaproveitamento.

Assim, este artigo busca preencher essa lacuna por meio de uma abordagem multidimensional: (1) dinâmica sistêmica dos CRC's; (2) a evolução da aceitação social do recondicionamento (janela de Overton) e (3) a avaliação de maturidade dos CRC's (Metodologia CRC-ECM).

2. Metodologia

Este estudo adota uma abordagem qualitativa e quantitativa, estruturada em três componentes metodológicos complementares:

2.1 Coleta de dados primários

Entre julho e outubro de 2024, foram realizadas 23 entrevistas estruturadas com coordenadores de CRC's ativos em todas as regiões do Brasil, complementadas por 11 visitas técnicas presenciais. O instrumento de pesquisa consistiu em questionário com 22 perguntas abertas, organizado em quatro eixos: (1) operações e processos; (2) gestão de resíduos; (3) capacitação profissional; e (4) infraestrutura operacional.

2.2 Dinâmica de sistemas (DS) e modelagem causal

A Dinâmica de Sistemas (DS), desenvolvida por Forrester (1961) e consolidada por Sterman (2000), é uma metodologia para compreensão de sistemas complexos por meio da identificação de estruturas de feedback (loops causais) que geram comportamentos observados. Loops de reforço positivo (R+) amplificam mudanças, criando círculos virtuosos. A aplicação da DS à gestão de REEE é relativamente recente (NOWAKOWSKI, 2018), mas tem demonstrado potencial para identificar pontos de alavancagem, locais no sistema onde intervenções relativamente pequenas podem gerar mudanças significativas. A metodologia de DS foi aplicada seguindo protocolo adaptado de Meadows (2008) e Luna-Reyes e Andersen (2003): **1. Articulação do problema:** definição das fronteiras do sistema e identificação das variáveis que influenciam o desempenho dos CRC's; **2. Formulação de hipóteses dinâmicas:** desenvolvimento de teorias preliminares sobre estruturas de feedback; **3. Mapeamento de estruturas causais:** construção de diagramas de loops causais (CLD) representando relações entre variáveis-chave, e **4. Análise de pontos de alavancagem:** identificação de intervenções estratégicas com potencial para gerar mudanças significativas.

2.3 Metodologia CRC-ECM

Apesar da regulamentação e acompanhamento dos CRC's pelo Ministério das Comunicações, os mesmos apresentam níveis diferenciados de infraestrutura e operação. Assim, com o objetivo de avaliar o grau de maturidade dos CRC's, foi desenvolvida a Metodologia CRC-ECM (Economia Circular e Maturidade) com análise a partir de cinco pilares (Figuras 1a e 1b):

Cinco Pilares (Tipologias):	
	REU – Reutilização e Extensão de Vida Útil (Ambiental e Técnico)
	ERD – Reciclagem e Destinação (Ambiental e Logístico)
	LRC – Logística Reversa e Recuperação de Componentes (Logístico e Operacional)
	CFE – Capacitação Profissional e Educacional (Social e Educacional)
	IEO – Infraestrutura e Eficiência Operacional (Técnico e Operacional)

(1a)

Escala de maturidade

Nível	Pontuação Total	Classificação
1	0 - 20	Inicial
2	21 - 40	Básico
3	41 - 60	Intermediário
4	61 - 80	Avançado
5	81 - 100	Circular Total

(1b)

Figuras 1a e 1b. Níveis de classificação e escala de maturidade dos CRC's.

Cada tipologia foi avaliada em escala de cinco níveis de maturidade, com pontuação de 0 a 100 por dimensão: **Nível 5 (Circular Total)**: ampla infraestrutura, depósitos e estruturas de armazenamento, equipe técnica qualificada e atendimento operacional amplo. **Nível 4 (Avançado)**: possuem a etapa de recondicionamento, realizam encaminhamento responsável para empresas certificadas, assegurando a destinação adequada dos resíduos. **Nível 3 (Intermediário)**: estrutura funcional consolidada, mas ainda com melhorias necessárias em processamento, infraestrutura ou capacitação. **Nível 2 (Básico)**: atuação mais restrita e infraestrutura limitada. - **Nível 1 (Inicial)**: CRC's que começaram a operação recentemente.

Obs.: Essa classificação foi baseada em dados obtidos em entrevistas, cruzados com os pilares da metodologia CRC-ECM. E foram excluídos dessa análise os CRC's que encerram a parceria com o MCom em 2025 (FUNTAC e IDEAR).

2.4 Análise da janela de Overton

A evolução histórica do conceito de recondicionamento foi mapeada através de: (1) análise documental de políticas públicas (1990-2024); (2) revisão de literatura sobre gestão de REEE no Brasil; e (3) triangulação com dados das entrevistas para identificar marcos de mudança na aceitação social. A janela de Overton, conceito desenvolvido por Joseph P. Overton (1990) e popularizado por Lehman (2010), descreve como ideias transitam de “impensáveis” a “políticas públicas” através de estágios de aceitação social. Aplicada ao contexto dos CRC's, essa teoria permite compreender como o recondicionamento de equipamentos eletroeletrônicos evoluiu de uma prática marginal para uma política pública institucionalizada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por meio da DS revelou que o sistema de operacionalização dos CRC's é caracterizado por cinco loops de reforço. Essa configuração indica que o sistema tende a amplificar tanto sucessos quanto fracassos, tornando intervenções externas (especialmente políticas públicas) essenciais para correção de trajetórias negativas (Figura 2).

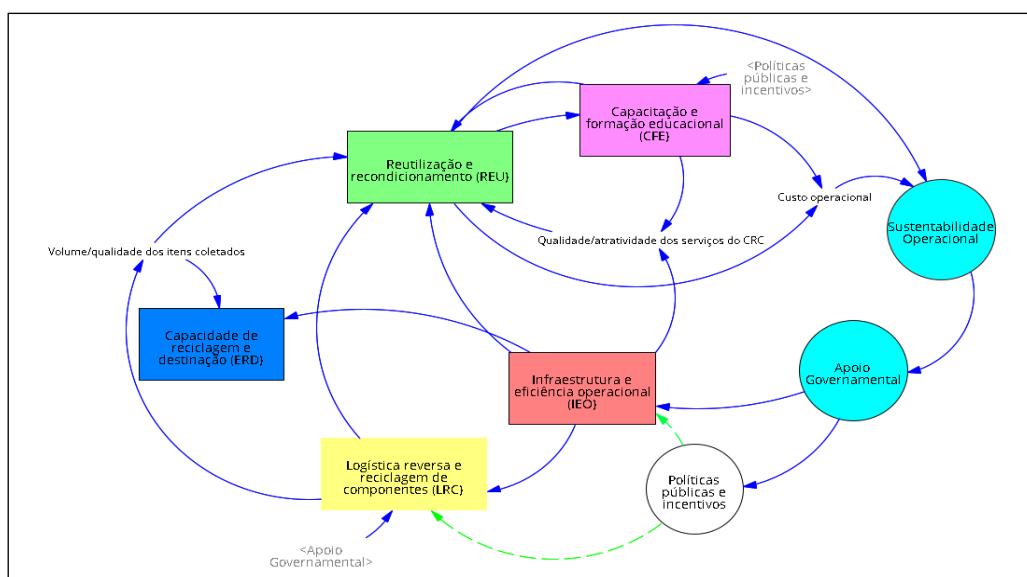
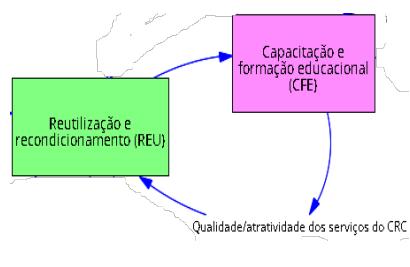
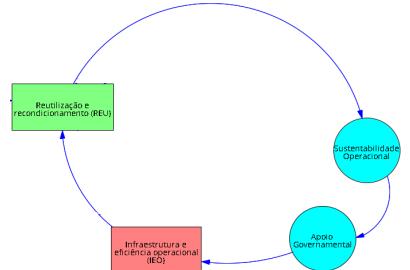


Figura 2. Dinâmica sistêmica dos CRC's: loops causais identificados.

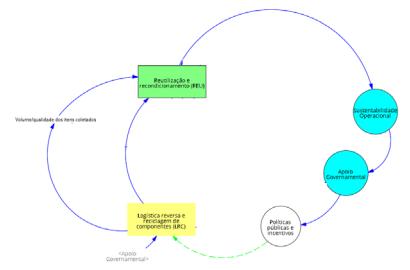
Os loops identificados são:



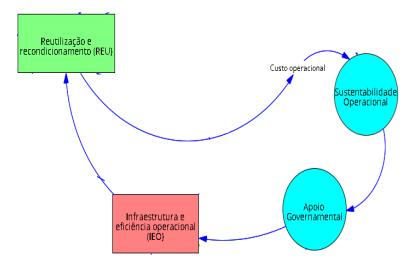
Loop R1: Capacitação e Qualidade dos Serviços. Estrutura: CFE → Qualidade dos Serviços → REU/ERD → CFE. A capacitação e formação educacional (CFE) melhora a qualidade dos serviços, ampliando a reutilização e reconhecimento (REU/ERD), o que gera mais oportunidades de capacitação prática. Este é o loop mais consolidado (100% maturidade avançada em CFE).



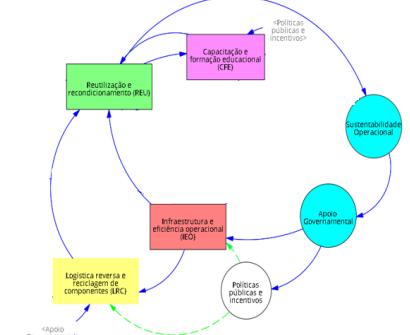
Loop R2: Infraestrutura e Sustentabilidade Operacional. Estrutura: IEO → REU/ERD → Sustentabilidade Operacional → Apoio Governamental → IEO. Melhor infraestrutura e eficiência operacional (IEO) aumenta a capacidade de REU/ERD, melhorando a sustentabilidade operacional (SO), o que fortalece a demanda por apoio governamental (AG) para aprimorar a IEO.



Loop R3: Logística Reversa e Fortalecimento Operacional. Estrutura: LRC → Volume/Qualidade → REU/ERD → Sustentabilidade Operacional → Apoio Governamental → LRC. Sistemas de logística reversa e coleta (LRC) eficientes aumentam o volume/qualidade dos itens, melhorando REU/ERD e a sustentabilidade operacional, o que reforça a necessidade de AG para fortalecer a LRC.



Loop R4: Otimização de Custos e Eficiência. Estrutura: REU/ERD → Custo Operacional → Sustentabilidade Operacional → Apoio Governamental → IEO → REU/ERD. Maior capacidade de REU/ERD reduz o custo operacional, aumentando a sustentabilidade operacional e reforçando a necessidade de AG para investir em IEO.



Loop R5: Políticas Públicas e Fortalecimento Sistêmico. Estrutura: Políticas Públicas → LRC/IEO/CFE → (Feedback para demanda por Políticas). Políticas públicas fortalecem LRC, IEO e CFE simultaneamente, gerando legitimidade e demanda por expansão das políticas. O Programa Computadores para Inclusão exemplifica este loop em ação, sendo o principal motor do AG.

A sustentabilidade operacional é uma propriedade emergente da interação eficiente de todos os componentes (LRC, REU/ERD, CFE, IEO), e não uma variável isolada. O apoio governamental (Loop R5) é o mecanismo externo essencial de regulação e ativação do sistema.

3.1 Janela de Overton: evolução da aceitação social do recondicionamento

A aplicação da Janela de Overton ao contexto dos CRC's revela uma trajetória de transformação paradigmática ao longo de três décadas (Quadro 1).

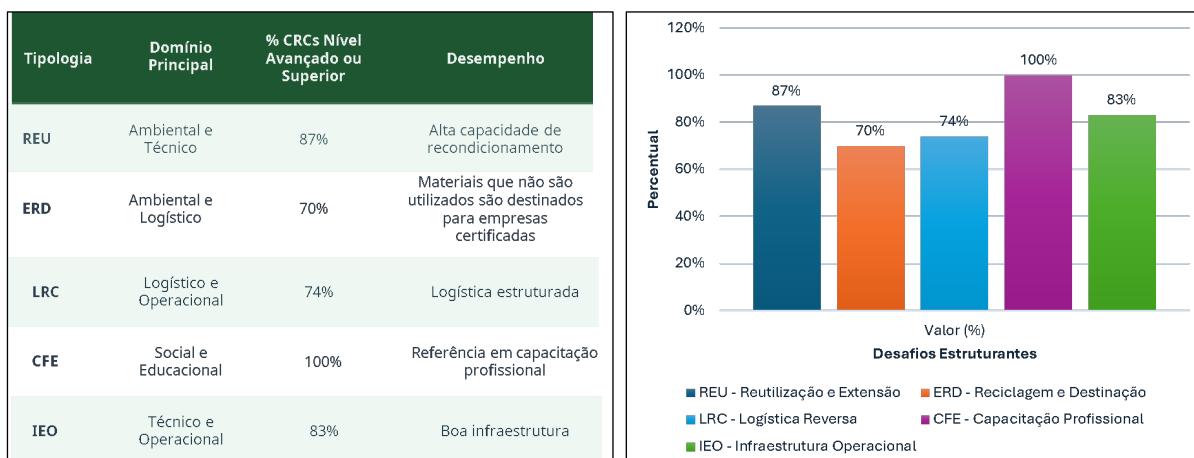
Quadro 1. Janela de Overton - evolução do conceito de recondicionamento.

Ano	Estágio	Contexto
1990	Impensável	Descarte de equipamentos eletrônicos em lixo comum era prática normalizada. Recondicionamento era visto como “gambiarras” ou prática marginal.
2000	Radical	Primeiras iniciativas de reciclagem de materiais emergem, mas recondicionamento ainda é visto com desconfiança. Predomina a cultura de obsolescência programada.
2005	Aceitável	Doação de equipamentos usados para entidades sociais ganha aceitação, mas sem estrutura formal de recondicionamento.
2010	Sensato	Recondicionamento profissional é reconhecido como alternativa viável. Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) estabelece responsabilidade compartilhada.
2015	Popular	CRC's em expansão. Equipamentos recondicionados ganham mercado e aceitação social. Consumidores começam a valorizar a extensão da vida útil.
2020-2024	Política Pública	CRC's institucionalizados como política pública federal. Recondicionamento é reconhecido como estratégia central de economia circular e inclusão digital.

Essa evolução demonstra uma mudança de paradigma fundamental: da cultura de descarte para a cultura de reaproveitamento; da obsolescência programada para a extensão da vida útil; da economia linear para a economia circular. A transição da janela de Overton foi impulsionada por três fatores convergentes: (1) crescente consciência ambiental sobre REEE; (2) políticas públicas estruturantes (PNRS, Programa Computadores para Inclusão); e (3) demonstração prática da viabilidade técnica e social do recondicionamento pelos CRC's pioneiros.

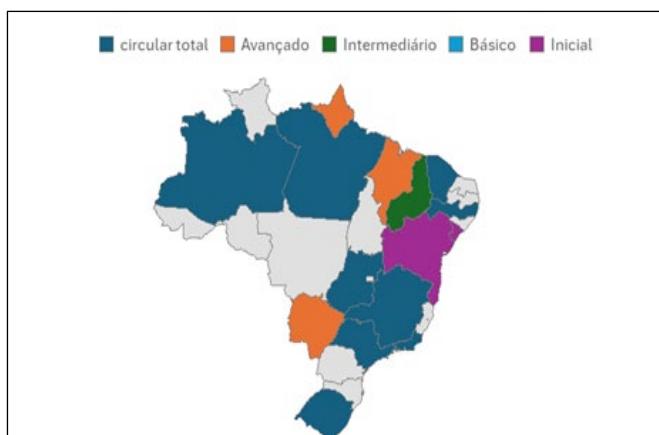
3.2 Maturidade dos CRC's

A aplicação da Metodologia CRC-ECM nos 23 CRC's revelou uma maturidade assimétrica entre as cinco dimensões avaliadas (Figuras 3a, 3b, 3c, 3d).



(3a)

(3b)



(3c)

Nível	Quantidade de CRC's	Percentual (%)
Circular Total (5)	11	55%
Avançado (4)	4	20%
Intermediário (3)	3	15%
Básico (2)	0	0%
Inicial (1)	2	10%
Total	20	100%

(3d)

Figuras 3a, 3b, 3c, 3d. Análise da maturidade dos CRC's.

A aplicação da Metodologia CRC-ECM revelou que 74% dos CRC's estão nos níveis Avançado ou Circular Total. No entanto, a maturidade é desigual. Enquanto 100% atingiram maturidade avançada em Capacitação e Formação Educacional (CFE), a Logística Reversa (LRC) e a Infraestrutura e Eficiência Operacional (IEO) ainda apresentam desafios.

3.3 Pontos de alavancagem identificados

A análise integrada dos loops causais e da janela de Overton permite identificar três pontos de alavancagem estratégicos: **1.Estruturação de sistemas Integrados de Logística Reversa com rastreabilidade:** Ativa os Loops R2, R3 e R4, garantindo fluxo constante de REEE e segurança de dados (mitigando a retenção); **2.Padronização e certificação de processos de recondicionamento:** Fortalece o loop R1 (qualidade dos serviços), aumentando a confiança no produto recondicionado e facilitando a aceitação social e de mercado; **3. Expansão do Apoio Governamental (AG) para IEO e LRC:** Ativa o loop R5, fornecendo o capital necessário para superar os desafios de infraestrutura e logística reversa, que são os pontos de menor maturidade.

4. Conclusão

Os centros de recondicionamento de computadores (CRC's) são mais do que meros pontos de inclusão social; eles são um elo estratégico e na cadeia de valor da mineração urbana de REEE no Brasil. A análise sistêmica demonstrou que a sustentabilidade dos CRC's é governada por cinco loops de reforço interconectados, sendo o apoio governamental o principal mecanismo de ativação e regulação do sistema. A evolução do conceito de recondicionamento, mapeada pela janela de Overton, confirma uma transição paradigmática de uma prática marginal para uma política pública institucionalizada, solidificando o papel dos CRC's como pilares da economia circular e da inclusão digital. Os CRC's representam uma inovação sociotécnica brasileira com potencial para servir de modelo para outros países emergentes. No entanto, apesar da alta maturidade em capacitação, os desafios persistem na logística reversa e na infraestrutura operacional. A intervenção estratégica nos três pontos de alavancagem identificados são cruciais para consolidar os CRC's como um modelo de sucesso.

5. Agradecimentos

Este artigo é parte integrante do Projeto RECUPER3 Nº 01207.000170/2023-35, apoiado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (SETEC).

6. Referências Bibliográficas

- ALTHAF, S., BABBITT, C. W., & CHEN, R. (2020). **The evolution of consumer electronic waste in the United States**. Journal of Industrial Ecology. DOI: <https://doi.org/10.1111/jiec.13074>.
- BALDE, C.P., et al., 2024. **The Global E-Waste Monitor 2024. Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential**. United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – cohosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 120 p. Disponível:<https://ewastemonitor.info/the-global-e-waste-monitor-2024/>.
- ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. (2015). **Towards a circular economy: Business rationale for an accelerated transition**.
- FORRESTER, J.W. (1961). **Industrial Dynamics**. MIT Press.
- LEHMAN, J. (2010). **The Overton Window**. Mackinac Center for Public Policy. Disponível em: <https://www.mackinac.org/OvertonWindow>.
- LUNA-REYES, L.F., & ANDERSEN, D.L. (2003). **Collecting and analyzing qualitative data for system dynamics: Methods and models**. System Dynamics Review, 19(4), 271-296.DOI: <https://doi.org/10.1002/sdr.280>.
- MEADOWS, D.H. (2008). **Thinking in systems: A primer**. Chelsea Green Publishing.
- NOWAKOWSKI, P. (2018). **A novel, cost efficient identification method for disassembly planning of waste electrical and electronic equipment**. Journal of Cleaner Production, 172, 2695-2707.DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.142>.

OVERTON, J.P. (1990). **The Overton Window: A model for understanding political change**. Mackinac Center for Public Policy. Disponível: <https://www.mackinac.org/OvertonWindow>.

STERMAN, J.D. et al., **System dynamics perspectives and modeling opportunities for research in operations management**. Journal of Operations Management, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jom.2015.07.001>.

YKEN, J., BOXALL, N.J., CHENG, K.Y., NIKOLOSKI, A.N., MOHEIMANI, N.R., & KAKSONEN, A.H. (2021). **E-waste recycling and resource recovery: A review on technologies, barriers and enablers with a focus on Oceania**. Metals, 11(8), 1313. <https://doi.org/10.3390/met11081313>.

Hidróxido de lítio grau bateria: Uma estratégia de purificação

Purification strategy for battery-grade lithium hydroxide

João Marcos Silva Rosendo dos Santos
Bolsista PCI, Químico, Tec.

Paulo Fernando Almeida Braga
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

O hidróxido de lítio é amplamente empregado na produção de cátodos para baterias de íon-lítio, exigindo alta pureza. Este estudo desenvolveu uma rota de purificação de LiOH 1,0 mol·L⁻¹ baseada em precipitações sucessivas para remover íons carbonato e cálcio. O processo utilizou hidróxido de cálcio para precipitar carbonatos como CaCO₃ e ácido oxálico para remover cálcio como CaC₂O₄, avaliando-se temperaturas entre 25 e 100 °C. A 25 °C foram obtidas os resultados mais satisfatórios de remoção dos íons. A solução purificada pode ser utilizada nas etapas subsequentes de cristalização, visando atingir o grau de pureza necessário para aplicações em baterias de íon-lítio.

Palavras-chave: purificação; hidróxido de lítio; precipitação; grau bateria.

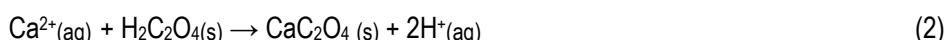
Abstract

Lithium hydroxide is widely used in the production of cathodes for lithium-ion batteries, requiring high purity. This study developed a purification route for 1.0 mol·L⁻¹ LiOH based on successive precipitation steps to remove carbonate and calcium ions. The process employed calcium hydroxide to precipitate carbonates as CaCO₃ and oxalic acid to remove calcium as CaC₂O₄, evaluating temperatures between 25 and 100 °C. At 25 °C, the most satisfactory removal results for the ions were obtained. The purified solution can be used in subsequent crystallization steps to achieve the purity level required for lithium-ion battery applications.

Keywords: purification; lithium hydroxide; precipitation; battery grade.

1. Introdução

O hidróxido de lítio (LiOH) é um componente essencial para cátodos de baterias, permitindo maior teor de níquel e melhor desempenho energético (LIU & AZIM, 2022). A produção nacional de LiOH *battery grade* ainda está em desenvolvimento, exigindo o aperfeiçoamento de rotas de purificação a partir do LiOH *technical grade* (BALARAM et al., 2024). Impurezas como cálcio e carbonato comprometem a eficiência eletroquímica das baterias (BOROUMAND et al., 2024). Entre as técnicas de purificação, destaca-se a precipitação, utilizando hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) para remoção de carbonatos (Equação 1) e ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para remoção do cálcio precipitando oxalato de cálcio (Equação 2), composto insolúvel que pode ser removido por filtração (GRÁGEDA et al., 2017).

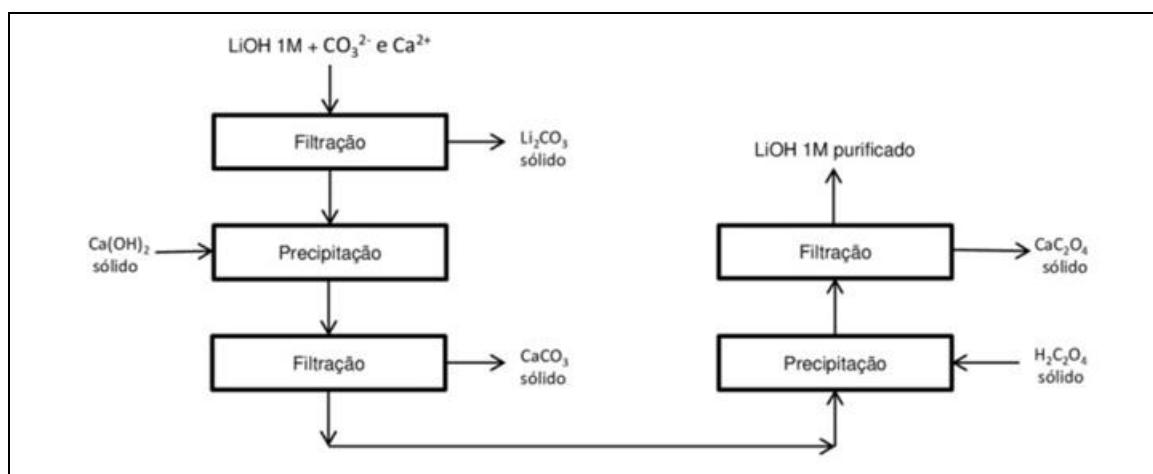


2. Objetivos

Apresentar uma rota viável de purificação para hidróxido de lítio, baseada na adição de agentes precipitantes para remoção seletiva de íons carbonato e cálcio, melhorando assim a competitividade da indústria nacional.

3. Material e Métodos

Para a realização dos experimentos utilizou-se uma placa de aquecimento com agitação IKA C-MAG HS7 e um agitador mecânico IKA RW 20 digital. A filtração foi conduzida com um kit a vácuo utilizando membrana de 47 mm. Os principais reagentes foram LiOH *technical grade* (cedido pelo IEN/CNEN), Ca(OH)_2 P.A. (Isofar) e $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. (NEON). Uma solução de LiOH 1,0 mol.L⁻¹, preparada a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ *technical grade*, foi purificada em três etapas: 1) remoção de Li_2CO_3 por filtração; 2) precipitação de CO_3^{2-} com Ca(OH)_2 (20,4 g), eliminando CaCO_3 ; e 3) remoção de Ca^{2+} com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, precipitando CaC_2O_4 (figura 1). Ensaios com 200 mL de solução foram realizados a 230 rpm por 30 min, em temperaturas de 25°C, 50°C, 75°C, 90°C e 100 °C. O sobrenadante purificado foi enviado para caracterização química após a última filtração.



Fonte: Autores.

Figura 1. Fluxograma das etapas de purificação de 1 mol.L⁻¹ LiOH .

Para determinar as concentrações de Li^+ e Ca^{2+} , utilizou-se espectrometria de absorção atômica. Os íons OH^- e CO_3^{2-} foram quantificados por titulação e a análise estrutural foi realizada por DRX. Calculou-se a eficiência de remoção (%Ef) com base nas concentrações inicial e final de Ca^{2+} e CO_3^{2-} .

4. Resultados e Discussão

A solução de LiOH 1 M formou precipitado insolúvel de Li_2CO_3 por carbonatação com CO_2 atmosférico. A filtração removeu 25% do Li^+ e CO_3^{2-} , gerando 2,84 g de resíduo. Após a filtração, os principais contaminantes na solução foram CO_3^{2-} ($1.314 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e Ca^{2+} ($15,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ambos acima do nível *battery grade*. As concentrações de OH^- e Li^+ foram 17.834 e $7.592 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A remoção de CO_3^{2-} por precipitação como CaCO_3 variou com a temperatura, atingindo 54,5% a 25°C e caindo a 0% a 100°C . A remoção de Ca^{2+} como CaC_2O_4 manteve eficiência >92% em toda a faixa, chegando a 95,9% a 25°C (figura 2).

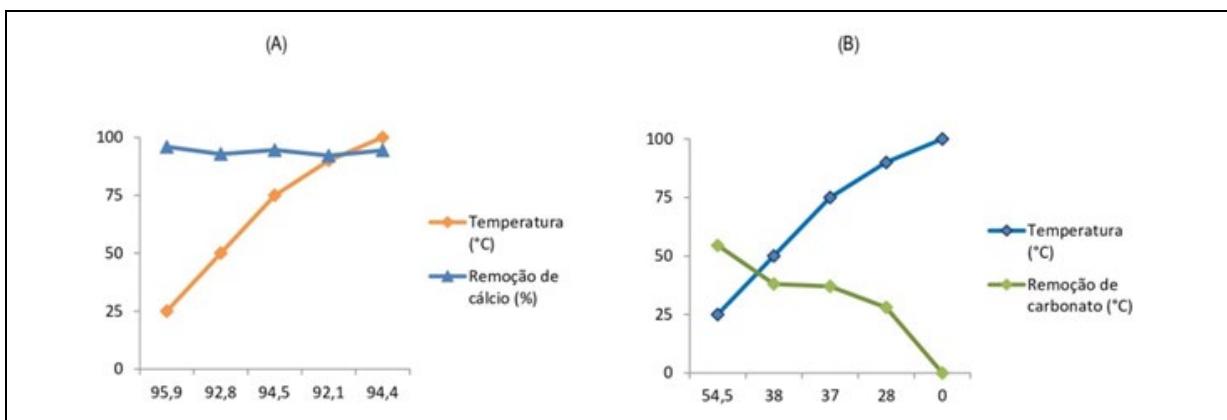


Figura 2. A) Eficiência da remoção de Ca^{2+} . B) Eficiência da remoção de CO_3^{2-} .

A Tabela 1 mostra as taxas de remoção mais satisfatórias para íons CO_3^{2-} e Ca^{2+} , ambos a 25°C . Esses dados evidenciam que o controle da temperatura é determinante na purificação do LiOH , favorecendo reações em condições próximas à temperatura ambiente. A remoção mais eficiente das impurezas melhora a qualidade do $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtido e demonstra o potencial da técnica para aplicações industriais.

Tabela 1. Caracterização final da solução de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiOH .

Espécie	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) inicial	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) final	Taxa de remoção (%)
Li	7.592	7.592	-
OH^-	17.834	17.834	-
CO_3^{2-}	1.314	597	54,5
Ca	15,2	0,63	95,9

5. Conclusão

A purificação da solução de LiOH é afetada pela carbonatação, que forma Li_2CO_3 por absorção de CO_2 atmosférico e gera resíduos insolúveis. Os testes em diferentes temperaturas mostraram melhor desempenho a 25 °C para remoção dos íons carbonato e cálcio, enquanto a 100 °C a eficiência caiu devido ao aumento da solubilidade dos precipitados. Esses resultados mostram a importância do controle temperatura para remover impurezas antes da cristalização do LiOH, garantindo maior pureza e melhor desempenho do produto para uso em baterias de íon-lítio.

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, Dr^a. Caroline Brigido e Dr. Leonardo Bastos, pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

BALARAM, V.; SANTOSH, M.; SATYANARAYANAN, M.; SRINIVAS, N.; GUPTA, H. Lithium: A review of applications, occurrence, exploration, extraction, recycling, analysis, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, v. 15, p. 101868, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868>.

BOROUMAND, Y.; RAZMOJU, A. Adsorption-type aluminium-based direct lithium extraction: The effect of heat, salinity and lithium content. *Desalination*, v. 577, p. 117406, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117406>.

GRÁGEDA, M.; GONZÁLEZ, A.; GRÁGEDA, M.; USHAK, S. Purification of brines by chemical precipitation and ion-exchange processes for obtaining battery-grade lithium compounds. *International Journal of Energy Research*, v. 42, p. 2386-2399, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/er.4008>.

LIU, H.; AZIMI, G. Production of battery grade lithium hydroxide monohydrate using barium hydroxide causticizing agent. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 179, p. 106115, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106115>.

Avaliação de modelos de calibração linear e quadrático na determinação de metais por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

Evaluation of linear and quadratic calibration models in the determination of metals by flame atomic absorption spectrometry (FAAS)

João Vitor dos Anjos de Alcântara

Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador, Químico, D.Sc.

Resumo

A avaliação comparativa dos modelos de calibração linear e quadrático para a determinação de Fe, Cu e Zn por FAAS demonstrou que o modelo quadrático é o mais adequado, por ter apresentado melhor ajuste aos dados e resíduos mais aleatórios, superando o modelo linear, que indicou falta ajustamento em ambas as faixas de concentração (baixas e altas).

Abstract

The comparative evaluation of linear and quadratic calibration models for the determination of Fe, Cu, and Zn by FAAS showed that the quadratic model is the most suitable, as it provided a better fit to the data and more random residuals, outperforming the linear model, which showed a lack of fit across both concentration ranges (low and high).

1. Introdução

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) é usada para quantificar metais, baseando-se na relação linear da Lei de Lambert-Beer ($A=\epsilon \cdot b \cdot c$) (NOGUEIRA et al, 2025). No entanto, desvios da linearidade, como a saturação em altas concentrações, podem ocorrer, exigindo modelos de ajuste não lineares, como o quadrático ou cúbico (AGILENT, 2023). O software SpectrAA (Agilent Technologies) oferece esses algoritmos, permitindo selecionar o modelo mais adequado. A avaliação da qualidade do ajuste não deve depender apenas do coeficiente de correlação (r), pois um valor próximo de 1 não garante o melhor ajuste se a distribuição dos resíduos não for aleatória. Por isso, a análise de resíduos, teste F (falta de ajuste) e o teste de Cochran são necessários para indicar o grau de adequação do modelo e garantir exatidão, precisão e confiabilidade nos resultados (OLIVEIRA; AGUIAR, 2009; RAWSKI et al, 2016).

2. Objetivo

Avaliar e comparar a adequação dos modelos de calibração linear e quadrático na determinação de Fe, Cu e Zn por FAAS, utilizando parâmetros estatísticos e recuperação de analitos, e demonstrar que o coeficiente de correlação (r), apenas, é insuficiente para a validação de modelos.

3. Método

Foram utilizados dois padrões certificados para cada elemento (Fe, Cu e Zn): um para a construção das curvas de calibração e outro para avaliar a recuperação dos analitos. As soluções padrão de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (para a curva de baixa concentração) e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (para a curva de alta concentração) foram analisadas em triplicata para o cálculo da recuperação. As curvas de calibração, assim como as soluções externas, foram preparadas em tubos volumétricos e analisadas por FAAS. Para a faixa baixa, os 5 pontos (mg L^{-1}) foram 0,2; 0,6; 1,0; 1,5 e 2,0; os 7 pontos para a faixa alta de Cu e Zn foram: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; já para o Fe foram: 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0. A validação dos modelos linear e quadrático considerou o coeficiente de correlação (r), a análise dos resíduos, o teste F (falta de ajuste) e teste de Cochran. Para cada ponto, foram 3 medições de absorbância.

4. Resultados e discussão

Análise estatística para faixa de concentração baixa																							
	Coeficiente de correlação		Análise de resíduo			Teste F (Falta de ajuste)					Teste de Cochran (Ctabelado:0,6838)												
	linear	quadrática	linear	quadrática		Linear 3,71 F tabelado)		Quadrática (4,10 F tabelado)															
Fe	0,9990	0,9991	não aleatório	não aleatório		9,46		13,22			homocedástico (0,5338)												
Cu	0,9990	0,9998	não aleatório	não aleatório		131,26		21,65			homocedástico (0,3676)												
Zn	0,9923	0,9997	não aleatório	aleatório		129,45		1,33			homocedástico (0,5080)												
Análise estatística para faixa de concentração alta																							
	Coeficiente de correlação		Análise de resíduo			Teste F (Falta de ajuste)					Teste de Cochran (Ctabelado:0,5612)												
	linear	quadrática	linear	quadrática		Linear (2,96 F tabelado)		Quadrática (3,11 F tabelado)															
Fe	0,9971	0,9979	aleatório	aleatório		2,14		1,01			homocedástico (0,5079)												
Cu	0,9994	0,9994	quase aleatório	quase aleatório		3,88		4,73			homocedástico (0,2876)												
Zn	0,9993	0,9997	não aleatório	aleatório		7,46		1,69			homocedástico (0,4526)												
Cálculo de recuperação dos analitos % - (conc. experimental/ conc. teórica)*100																							
Em cima - resultado de padrão externo (1,0 mg.L ⁻¹) em curva baixa e recuperação (%)																							
Embaixo - resultado de padrão externo (5,0 mg.L ⁻¹) em curva alta e recuperação (%)																							
Fe						Cu						Zn											
linear			quadrática			linear			quadrática			linear		quadrática									
1,086	1,062	1,054	1,072	1,048	1,040	0,967	0,960	0,956	0,934	0,928	0,923	1,099	1,083	1,066	0,982	0,967	0,950						
108,6	106,2	105,4	107,2	104,8	104,0	96,7	96,0	95,6	93,4	92,8	92,3	109,9	108,3	106,6	98,2	96,7	95,0						
4,798	4,997	4,772	4,758	5,001	4,727	5,025	4,972	4,983	4,991	4,936	4,948	4,945	4,868	4,971	4,847	4,769	4,874						
95,96	99,94	95,44	95,16	100,02	94,54	100,05	99,44	99,66	99,82	98,72	98,96	98,90	97,36	99,42	96,94	95,38	97,48						

Os coeficientes de correlação foram elevados para todos os modelos, porém o ajuste quadrático apresentou melhor desempenho geral. O gráfico de resíduos indicou visualmente inadequações, enquanto o Teste F confirmou esses resultados e apontou falta de ajuste até em modelos que pareciam aleatórios (como no cobre). Analisando ambas as curvas (baixa e alta) e os três elementos, o modelo linear foi adequado em apenas 1 de 6 casos; o quadrático foi o mais adequado em 3 de 6 e não apresentou $F_{calculado}$ tão alto. Isto é, mesmo inadequado, a falta de ajuste dele não foi tão elevada quanto a do linear. O teste de Cochran indicou homocedasticidade nas medições (uniformidade da variância). As recuperações dos padrões de validação externa (em concentrações intermediárias de 1 e 5 mg.L⁻¹) ficaram entre 92% e 110%, sendo satisfatórias. Ressalta-se que, em modelos inadequados, padrões nas extremidades (início ou final) da curva tenderiam a recuperações menores e sem acurácia, pois nessas regiões o desvio é maior.

5. Conclusão

A comparação entre os modelos de calibração mostrou que, embora ambos apresentem forte correlação ($r \approx 1$), o modelo quadrático forneceu melhor ajuste aos dados, com resíduos mais aleatórios. O teste F confirmou a significância estatística dos modelos, e as recuperações (92–110%) validaram sua exatidão. Assim, conclui-se que o coeficiente de correlação isolado é insuficiente para validar modelos, mas ele é essencial na análise conjunta de parâmetros estatísticos e experimentais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura disponibilizada, ao CNPq pela bolsa concedida, ao meu coordenador Arnaldo Neto e aos colegas Larissa Alexandre, Andrey Linhares, Vinício Francisco, Brenda Pissurno e Milza Rodrigues pelo essencial apoio e pelas valiosas contribuições.

7. Referências bibliográficas

AGILENT COMMUNITY. “AA Calibration Curves Types”. Agilent Community Knowledge Portal, 2023. Disponível em: <<https://community.agilent.com/knowledge/aas-portal/kmp/aas-articles/kp378.aa-calibration-curves-types>>. Acessado em: setembro de 2025.

NOGUEIRA, Angerson (Ed.). “Espectrometria de Absorção Atômica com Chama”. 1. ed. Iguatu, CE: Quipá Editora; São Paulo: Universidade Federal de São Paulo, 2025. p. 85-105. Disponível em: <DOI 10.36599/qped-978-65-5376-468-2>.

OLIVEIRA, E.C.; AGUIAR, P.F. “Validação da metodologia da avaliação de incerteza em curvas de calibração melhor ajustadas por polinômios de segundo grau”. Quim. Nova, v.32, n.6, p.1571-1575, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600041>>.

RAWSKI, R. I.; SANECKI, P. T.; KIJOWSKA, K. M.; SKITAŁ, P. M.; SALETNIK, D. E. “Regression Analysis in Analytical Chemistry. Determination and Validation of Linear and Quadratic Regression Dependencies”. S. Afr. J. Chem., v.69, p.166-173, 2016. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2016/v69a20>>.

Projeto APL mineral data e principais resultados

APL Mineral data project and main results

Layza da Rocha Soares

Bolsista PCI, Economista, D.Sc.

Fábio Giusti Azevedo de Britto

Supervisor, Geógrafo, D. Sc.

Resumo

O objetivo deste trabalho é apresentar os principais resultados obtidos com o Projeto APL Mineral Data, que tem como propósito construir um Banco de Dados Geoestatísticos, online, de reposição contínua, para a sistematização de informações e consolidação de indicadores ambientais, sociais e econômicos sobre os Arranjos Produtivos Locais (APL) de Base Mineral no Brasil. Para atingir esse propósito foram realizadas: uma revisão bibliográfica e documental sobre APL de base mineral; reuniões com diferentes APLs; construção do questionário "Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral", o qual foi aplicado através do método de pesquisa estatística de amostra não probabilística (amostra de conveniência). Este projeto visa contribuir com ações institucionais voltadas ao fomento de APL de base mineral que tiveram origem na política de apoio ao desenvolvimento de APL no Brasil, firmada no início dos anos 2000, com vistas a fomentar ações de desenvolvimento tecnológico e inovação ligadas ao setor de mineração e transformação mineral.

Palavras-chave: arranjo produtivo local; base mineral; mineral data.

Abstract

The objective of this work is to present the main results obtained with the APL Mineral Data Project, which aims to build an online, continuously updated geostatistical database for the systematization of information and consolidation of environmental, social, and economic indicators on Local Productive Arrangements (APLs) based on mineral resources in Brazil. To achieve this purpose, the following actions were carried out: a bibliographic and documentary review on mineral-based APLs; meetings with different APLs; and the construction of the questionnaire "Registration of Local Productive Arrangements Based on Mineral Resources of the Thematic Committee RedeAPLmineral," which was applied using a non-probabilistic sampling method (convenience sample). This project aims to contribute to institutional actions focused on fostering mineral-based APLs that originated in the policy to support the development of APLs in Brazil, established in the early 2000s, with a view to promoting technological development and innovation actions linked to the mining and mineral processing sector.

Keywords: local production arrangement; mineral base; mineral data.

1. Introdução

De acordo com Brasil (2023, p.1), Arranjo Produtivo Local (APL) corresponde a um aglomerado de empresas estabelecidas em um mesmo território que possuem “especialização produtiva, e mantêm vínculos de articulação, interação, cooperação e aprendizagem entre si e com outros atores locais, tais como: governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e pesquisa”.

No Brasil, a política de apoio ao desenvolvimento de APLs foi consolidada no início dos anos 2000, com o intuito de fomentar ações de desenvolvimento local e regional. Entre os diversos tipos de APLs existentes, destacam-se os de base mineral, que desempenham papel relevante tanto na geração de emprego e renda quanto na promoção da sustentabilidade econômica e ambiental das regiões onde estão inseridos.

Com o objetivo de sistematizar informações e consolidar indicadores ambientais, sociais e econômicos sobre os APLs de base mineral no território nacional, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolve, desde 2023, o projeto “APL Mineral Data: Sistema de Indicadores Socioeconômicos e Ambientais sobre os Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral”. A iniciativa visa à construção de um banco de dados geoestatístico, online e de atualização contínua, a ser hospedado na plataforma P3M, a qual foi concebida pelo Serviço Geológico do Brasil (SGB).

Um dos principais desafios para a elaboração de diagnósticos integrados sobre o desempenho dos APLs de base mineral, especialmente no que se refere ao seu papel no desenvolvimento local e regional, consiste na definição de indicadores de acompanhamento baseados em informações consistentes, diversificadas, públicas e periodicamente atualizadas. Nesse contexto, o Projeto APL Mineral Data busca contribuir com ações institucionais voltadas ao fomento de APLs de base mineral, voltadas para o desenvolvimento tecnológico e da inovação aplicados às micro, pequenas e médias empresas, bem como às organizações cooperativistas ligadas ao setor de mineração e transformação mineral.

2. Objetivos

Apresentar e analisar os principais resultados do Projeto APL Mineral Data, que visa à construção de um banco de dados geoestatístico, online e de atualização contínua, voltado à sistematização de informações e à consolidação de indicadores ambientais, sociais e econômicos sobre os Arranjos Produtivos Locais (APL) de base mineral no Brasil.

Objetivos Específicos:

- Apresentar as principais informações sobre os APLs obtidas através do formulário “Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral”;
- Demonstrar como as principais informações do Cadastro poderão ser relacionadas aos dados secundários sobre o setor mineral presentes na plataforma P3M;
- Analisar os principais indicadores obtidos através da segunda fase do Projeto APL Mineral Data.

3. Material e Métodos

O projeto APL Mineral Data apresentou duas fases metodológicas. A primeira corresponde a uma revisão bibliográfica e documental sobre os APLs de base mineral, um mapeamento e avaliação das bases de informações de fontes oficiais, tais como: Observatório Brasileiro de APL (ObAPL - GTP APL/ MDIC), CT Rede APL Mineral e Núcleos Estaduais.

Posteriormente, por intermédio da revisão bibliográfica foram identificados 271 estudos sobre APLs, dos quais 109 referem-se aos APLs de base mineral no horizonte temporal entre 2000 e 2022, entre artigos nacionais e internacionais, teses e dissertações, entre outros.

Além disso, através da sistematização e harmonização das informações coletadas e bases de dados oficiais, foram selecionados 115 contatos de 56 APLs de base mineral pertencentes a 21 Unidades Federativas, os quais foram contatados via e-mail e telefone. Posteriormente, foi enviado o questionário elaborado “Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral”.

Do total dos 56 APLs de base mineral detectados, apenas 9 responderam ao questionário dos quais: 4 foram completos e 5 incompletos.

Com esse resultado, apresentado em detalhes no XIX Seminário Nacional de Arranjos produtivos Locais de Base Mineral e do XVI Encontro do Comitê Temático Rede Brasileira de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral – CT Rede APLmineral, no final de 2023, verificou-se a necessidade de adaptação e mudança metodológica que alterou a forma de contatar os APLs, o formato do questionário, e a realização de uma parceria com o SGB para hospedar os dados obtidos do Projeto na Plataforma P3M.

Nesta segunda fase, através das informações estruturadas anteriormente, foi estabelecido novo contato e reuniões ao longo de 2004 com os APLs a fim de consolidar a lista com os atuais gestores e informações básicas. Nesta nova fase, foram identificados 33 APLs existentes, houve a construção de um novo questionário para coleta de dados primários a partir dos gestores dos APLs identificados, mais aprimorado, através do ARCGIS survey123, de forma mais didática para o respondente e para se adequar melhor à plataforma P3M.

4. Resultados e Discussão

O formulário “Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral” foi construído para obter informações relevantes e dados socioeconômicos e ambientais sobre os APLs de base mineral no Brasil, além de subsidiar ações, políticas públicas e elaboração de uma classificação nacional sobre os APLs. Sendo assim, algumas informações gerais e indicadores obtidos pelo formulário estão no quadro 1 abaixo:

Quadro 1. Informações gerais e indicadores obtidos através do Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral.

Informações gerais dos APLs obtidas através do formulário	Dados socioeconômicos obtidos através do formulário
Segmento produtivo	Número total de empregos diretos do APL
Região/ estado/ Municípios/ Cidade polo	Número Total de empregos indiretos
Sítio	Atividades econômicas
Número de empresas que compõem o APL	Recebimento de política pública ou fomento governamental
Sítio	Acesso a crédito ou financiamento
Total de instituições de ensino	CNPJ
Associação (número e gênero)	Atividade Econômica Principal e código CNAE
Cooperativa (número e gênero)	Atividades Econômicas Secundárias e código CNAE
Sindicato (número e gênero)	Principal substância Produzida
Governança do APL	Quantidade em Tomedas produzidas
Instituições participantes	Outras substâncias produzidas pelo APL
Etapa de formalização mineral	Produtos produzidos e comercializados
Etapa de formalização ambiental	Tipos de serviços ligados ao APL
Etapa trabalhista e Fiscal	Abrangência do mercado consumidor
Principais gargalos e desafios para o desenvolvimento do APL	Número de empresas associadas
Problemas relacionados ao desenvolvimento sustentável do APL	

Fonte: Elaboração própria.

Estas e outras informações oriundas do cadastro poderão ser relacionadas aos seguintes dados secundários presentes na plataforma P3M:

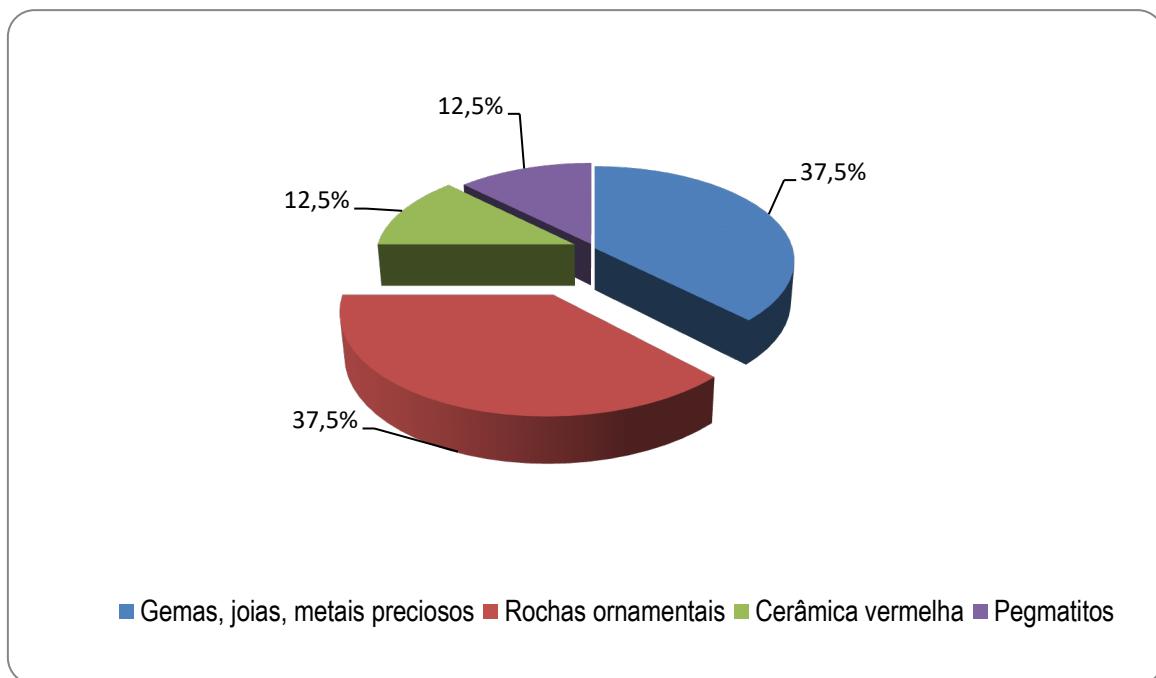
Indicadores socioeconômicos e socioambientais dos municípios que estão na P3M
PIB
Renda Nominal mensal
IDH
Índice de Gini
Áreas populacionais urbanas
Densidade populacional
Alguns aspectos Territoriais (Limites)
Divisão territorial
Economia Mineral (direitos minerários, estudos geoeconômicos estaduais, Avaliações de Potenciais Geoeconômico Regional /APGR)
Infraestrutura (transportes, energia, e outros)
Geologia, hidrogeologia
Hidrografia (Bacias Hidrográficas)
Cobertura e Uso do Solo (zonas climáticas, uso, biomas, sítios arqueológicos)
Áreas especiais (projetos de Assentamentos, terras indígenas, territórios quilombolas,

Fonte: Elaboração própria.

Em dezembro de 2024, foram obtidas respostas de oito Arranjos Produtivos Locais (APLs) de base mineral participantes do projeto, os quais abrangem 59 municípios e reúnem um total de 998 empresas vinculadas. Dentre esses APLs, sete possuem associações formalmente constituídas, totalizando 812 associados; cinco contam com cooperativas, que reúnem 538 cooperativados; e quatro mantêm sindicatos representativos, com 417 sindicalizados. Esses APLs são responsáveis pela geração aproximada de 6.280 empregos diretos e 13.310 empregos indiretos, demonstrando sua relevância socioeconômica nas regiões em que estão inseridos. Observou-se ainda que três APLs já receberam algum tipo de fomento governamental ou apoio decorrente de políticas públicas voltadas ao fortalecimento do setor mineral.

Esses APLs estão localizados em oito Unidades Federativas: Rio Grande do Norte (RN); Paraíba (PB); Bahia (BA); Piauí (PI); Goiás (GO); Espírito Santo (ES); Santa Catarina (SC); Rio Grande do Sul (RS). E as principais substâncias por eles produzidas são: gemas, rochas e minerais industriais, argilas comuns, gemas, rochas ornamentais, caulim.

As informações levantadas permitem observar a predominância de segmentos produtivos como cerâmica vermelha, rochas ornamentais, gemas, joias e metais preciosos, além de pegmatitos, apresentados na figura 1.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 1. Principal segmento produtivo dos APLs de Base mineral.

5. Conclusão

O Projeto APL Mineral Data demonstrou a relevância da integração e sistematização de informações sobre os Arranjos Produtivos Locais (APL) de base mineral no Brasil, contribuindo para a consolidação de um banco de dados geoestatístico dinâmico. A análise dos dados preliminares obtidos por meio do formulário de Cadastro de APLs evidenciou a diversidade territorial e produtiva desses arranjos, bem como a importância de parâmetros socioeconômicos para o monitoramento da sustentabilidade das atividades minerais locais.

A integração entre o Cadastro e a plataforma P3M mostrou-se estratégica, uma vez que permite relacionar dados primários e secundários, ampliando o potencial analítico e favorecendo a formulação de políticas públicas mais direcionadas. Além disso, os indicadores desenvolvidos na segunda fase do projeto oferecem uma base consistente para o acompanhamento contínuo dos APLs e para a identificação de padrões e desafios específicos de cada território.

De modo geral, o projeto reforça a necessidade de disseminação de informações qualificadas e atualização permanente dos dados, de modo a subsidiar decisões técnicas e políticas voltadas ao desenvolvimento sustentável do setor mineral brasileiro.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela oportunidade de realizar essa pesquisa, ao CNPQ pela bolsa e incentivo, ao supervisor Fábio Giusti Azevedo de Brito e aos meus colegas do NETMIN.

7. Referências Bibliográficas

BRASIL. Observatório APL. Disponível em: <http://www.observatorioapl.gov.br/>. Acessado em 28 ago. 2025 (b).

BRASIL. CT Rede APL mineral. CT Rede APL mineral. Disponível em: http://redeaplmineral.org.br/?page_id=3647. Acesso em: 30 jul. 2025.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB). Plataforma P3M oferece subsídios para pesquisa, investimentos, exploração mineral e políticas públicas. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/w/plataforma-p3m-oferece-subsidios-para-pesquisa-investimentos-exploracao-mineral-e-politicas-publicas>. Acesso em: 24 jul. 2025.

Investigação por modelagem molecular das interações cátion–MOF e do efeito da funcionalização da UiO-66 para a separação seletiva de lítio

Investigation by molecular modeling of cation–MOF interactions and the effect of UiO-66 functionalization on the selective separation of lithium

Letícia Maia Prates
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Julio Cesar Guedes Correia
Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Resumo

A crescente demanda global por lítio (Li) requer métodos de extração mais eficientes, capazes de superar a difícil separação do Li^+ de outros cátions mono- e divalentes (M^+ e M^{2+}). As Metal Organic Frameworks (MOFs), especialmente a UiO-66, destacam-se como materiais promissores para membranas seletivas. Este estudo utilizou modelagem molecular (MM) para investigar os mecanismos de separação iônica, considerando as interações cátion–MOF e cátion–água, além da influência da funcionalização dos ligantes. Os resultados indicaram que os M^{2+} interagem mais fortemente com a UiO-66 e requerem maior desidratação, resultando em maior penalidade energética para atravessar os poros, o que confere seletividade natural a M^+ . A funcionalização com grupos de alta densidade de carga negativa, como $-\text{OH}$ ($-\text{O}^-$), intensificou as interações eletrostáticas, principalmente com M^{2+} , reduzindo seu fluxo e ampliando a seletividade para M^+ . Esses achados reforçam o potencial da MM no design racional de membranas à base de MOFs, voltadas à extração seletiva do lítio.

Palavras-chave: lítio, metal-organic frameworks (MOF), modelagem molecular, extração seletiva, membrana.

Abstract

The growing global demand for lithium (Li) requires more efficient extraction methods capable of overcoming the challenging separation of Li^+ from other mono- and divalent cations (M^+ and M^{2+}). Metal–Organic Frameworks (MOFs), particularly UiO-66, stand out as promising materials for selective membranes. This study employed molecular modeling (MM) to investigate the mechanisms of ionic separation, considering cation–MOF and cation–water interactions, as well as the influence of ligand functionalization. The results indicated that M^{2+} ions interact more strongly with UiO-66 and require greater dehydration, resulting in a higher energetic penalty to cross the pores, which naturally favors selectivity toward M^+ . Functionalization with groups of high negative charge density, such as $-\text{OH}$ ($-\text{O}^-$), enhanced electrostatic interactions, especially with M^{2+} , reducing their flux and further increasing selectivity for M^+ . These findings highlight the potential of MM for the rational design of MOF-based membranes aimed at the selective extraction of lithium.

Keywords: lithium, metal-organic frameworks (MOF), molecular modeling, selective extraction, membrane.

1. Introdução

A demanda global por lítio (Li) vem crescendo exponencialmente, consolidando-o como um recurso estratégico essencial na sociedade moderna. Esse aumento é impulsionado principalmente pelo uso em baterias recarregáveis de íon-lítio, fundamentais para veículos elétricos e para a transição energética rumo à descarbonização. Além das baterias, o lítio é amplamente aplicado em ligas metálicas, vidros, cerâmicas, fármacos e lubrificantes. Entre 2013 e 2024, o consumo global de lítio septuplicou, passando de 30.000 para 220.000 toneladas (USGS, 2025). Projeções estimam que a demanda poderá ultrapassar 2 milhões de toneladas até 2030. Esse cenário pressiona o aumento da produção mundial e eleva o preço do metal, gerando preocupações sobre possível escassez no final do século XXI (GARCIA et al., 2023; HOU et al., 2021).

O Li é obtido de depósitos minerais, como o espodumênio, e de recursos aquosos, principalmente salmouras de lagos salinos e aquíferos, que concentram cerca de 64% das reservas globais (KAYA, 2022). Ambos os métodos apresentam desafios como alto consumo energético, elevado custo, uso intensivo de reagentes e água doce, além da geração de resíduos e da difícil purificação, especialmente devido à presença de magnésio (Mg^{2+}). Outra limitação importante, sobretudo em tecnologias recentes como membranas seletivas, é a separação do Li^+ de cátions monovalentes como Na^+ e K^+ , cujos raios iônicos semelhantes reduzem a seletividade. Essa dificuldade exige modificações estruturais nos materiais empregados para aprimorar a eficiência de extração (GARCIA et al., 2023; HOU et al., 2021; XIAO et al., 2022).

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) são materiais porosos promissores para membranas seletivas, sendo a UiO-66 amplamente estudada devido à sua alta estabilidade em água, poros uniformes subnanométricos e métodos de síntese viáveis comercialmente (HOU et al., 2021; TIAN et al., 2025; XIAO et al., 2022). O principal mecanismo de separação é a exclusão por tamanho, determinada pelas janelas de poro que funcionam como filtros de seletividade. Na UiO-66, a janela triangular é a mais restritiva, com diâmetro experimental de cerca de 6,0 Å, geralmente menor que o diâmetro hidratado dos cátions, exigindo que eles passem por desidratação parcial para atravessar os poros e permitir transporte seletivo (LIU et al., 2015).

A seletividade da UiO-66 favorece cátions monovalentes em relação aos divalentes, embora a distinção entre monovalentes seja limitada. Para aumentar a eficiência da separação, é necessária a modificação estrutural das MOFs, por exemplo, pela introdução de grupos ou polímeros funcionais. Essa funcionalização pode regular a afinidade iônica e o tamanho de poro, aumentando a seletividade para o Li^+ (XU et al., 2020).

A modelagem molecular (MM), incluindo simulações quânticas e clássicas, é uma ferramenta essencial para o design racional de membranas a base de MOFs com seletividade para Li^+ . Essas técnicas permitem entender, em nível atômico, os mecanismos da separação iônica, o papel das interações cátion-MOF e cátion-água no processo e ainda o efeito de modificações estruturais ou funcionais das MOFs, reduzindo assim a necessidade de múltiplos experimentos de bancada (FIROOZ et al., 2022; LE et al., 2024).

2. Objetivos

Investigar, por meio da modelagem molecular, como as interações cátion–MOF e cátion–água, bem como a funcionalização dos ligantes, influenciam o processo de separação iônica na MOF UiO-66, visando contribuir para o design racional de membranas mais seletivas para lítio.

3. Métodos Computacionais

A estrutura representativa da MOF UiO-66 foi construída a partir de sua célula unitária, obtida na CCSD (CAVKA et al., 2010), conforme descrito em Prates e Correia (2024). Os sistemas de simulação continham 100 moléculas de água (w) em um volume cilíndrico de 28 Å de comprimento e raio de 16 Å, no qual foi inserido o fragmento triangular representativo do poro da UiO-66, reproduzindo um ambiente de microsolvatação. Os cátions Li⁺, Na⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ foram posicionados a 10 Å do centro geométrico do poro, e cálculos de *scan relaxado* foram conduzidos variando essa distância de +10 a -10 Å, em incrementos de 1 Å. Em cada ponto, o cátion e o fragmento da MOF foram mantidos fixos, enquanto as moléculas de água eram relaxadas. As energias de interação do cátion com o sistema MOF@água ($E_{int(M-MOF@w)}$, Equação 1) foram calculadas ao longo do percurso, bem como a interação do cátion com 100 moléculas de água ($E_{int(M-w)}$, Equação 2).

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

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

$$E_{int(M-L)} = E_{M-L} - (E_M + E_L) \quad (3)$$

Para compreender o papel do ligante e o efeito de grupos funcionais, foram calculados os mapas de potencial eletrostático (MPE) e as energias de interação cátion–ligante ($E_{int(M-L)}$, Equação 3) para o ligante BDC e suas formas dissubstituídas empregadas em MOFs derivadas (UiO-66–2NH₂, UiO-66–2OH e UiO-66–2OCH₃). Considerando que os pontos isoelétricos das UiO-66–2NH₂ e UiO-66–2OH são 7,1 e 3,8, respectivamente (MO et al., 2024), foram avaliadas as formas neutra (BDC–2NH₂, BDC–2OH), protonada (BDC–NH₃⁺) e desprotonada (BDC–2O⁻) dos ligantes, representando o efeito do pH sobre as interações cátion–MOF.

A montagem e visualização dos sistemas foram realizadas com Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009), Avogadro (HANWELL et al., 2012), VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e Mercury (MACRAE et al., 2020). Os cálculos de *scan relaxado* e otimizações dos sistemas M–w foram conduzidos com o programa xTB (BANNWARTH, EHLERT e GRIMME, 2019), utilizando o Hamiltoniano semiempírico GFN2-xTB. As energias $E_{int(M-MOF@w)}$ e $E_{int(M-w)}$ foram obtidas pela abordagem ONIOM (DFT/GFN2-xTB), com o funcional B97-3c e o modelo de solvatação implícita SMD, implementados no ORCA 6 (NEESE et al., 2020). A camada de alto nível incluiu o cátion, as 20 moléculas de água mais próximas e os ligantes do centro do poro. As otimizações dos sistemas M–L, bem como os cálculos de cargas atômicas (CHELPG), também foram realizados no ORCA 6, e os MPE foram gerados com o Multiwfn (LU e CHEN, 2012).

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise da passagem dos cátions pelo poro triangular da UiO-66

Os perfis de energia de interação dos cátions com o sistema MOF@w ($E_{\text{int}(M-\text{MOF}@w)}$) e os números de coordenação (NC) considerando o raio do poro triangular da UiO-66 ($R_p = 3,00 \text{ \AA}$) são apresentados na Figura 1a-d. A comparação entre cátions monovalentes ($M^+ = \text{Li}^+$ e Na^+) e divalentes ($M^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ e Ca^{2+}) evidencia diferenças marcantes nos perfis energéticos e no comportamento de solvatação. Os M^+ exibem perfis de $E_{\text{int}(M-\text{MOF}@w)}$ mais rasos e regulares, indicando interações predominantemente mediadas por moléculas de água, com menor contribuição direta do poro. Em contraste, os M^{2+} apresentam energias muito mais negativas e oscilações acentuadas ao longo da trajetória, sugerindo interações fortes e pontuais com o sistema.

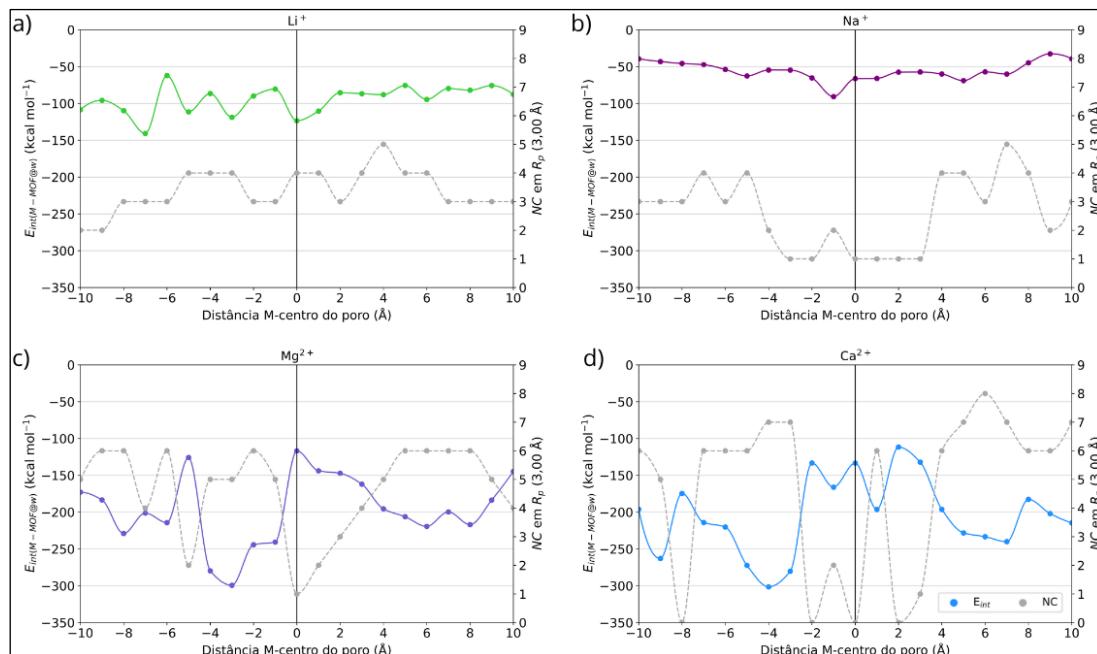


Figura 1. Perfis de energia de interação dos cátions (a) Li^+ , (b) Na^+ , (c) Mg^{2+} e (d) Ca^{2+} com o sistema MOF@w e número de moléculas de água coordenadas ao cátion ao longo da passagem pelo poro.

Tabela 1. Valores experimentais de entalpia de hidratação (ΔH_{hid} , kcal mol^{-1}) (SMITH, 1977), raio de hidratação (R_{hid} , NIGHTINGALE, 1959) e da primeira camada de solvatação (R_{solv} , OHTAKI; RADNAI, 1971) (em \AA) e valores calculados de energia de interação M-w ($E_{\text{int}(M-w)}$) e dos números de moléculas de água coordenadas a M no R_{hid} (NC_{hid}) e no R_{solv} (NC_{solv}).

ΔH_{hid}	$E_{\text{int}(M-w)}$	R_{hid}	NC_{hid}	R_{solv}	NC_{solv}
-124,04	-108,10	3,82	12	2,28	4
-97,75	-80,24	3,58	8	2,50	6
-459,13	-291,99	4,28	20	2,15	6
-376,91	-268,96	4,12	15	2,70	6

O Li^+ apresenta perfil de energia intermediário, variando entre $-140,81$ e $-62,14 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1a). No centro do poro ($z = 0$), a $E_{\text{int(M-MOF@w)}}$ é $-123,47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. O NC mantém-se praticamente constante, entre três e quatro moléculas de água, indicando que o íon preserva sua primeira camada de solvatação durante a travessia. Essa estabilidade reflete seu pequeno raio e alta densidade de carga, que favorecem forte afinidade por moléculas de água. O Na^+ , por sua vez, apresenta o perfil mais suave, com energias variando entre $-90,75$ e $-32,62 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1b) e maiores flutuações de NC, entre uma e duas moléculas de água nas proximidades do poro, evidenciando maior desidratação. Esse comportamento está de acordo com sua menor energia de hidratação (Tabela 1).

Para M^{2+} , observam-se valores de energia mais negativos e poços energéticos mais profundos. O Mg^{2+} apresenta $E_{\text{int(M-MOF@w)}}$ entre $-299,36$ e $-125,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, enquanto o Ca^{2+} varia entre $-301,35$ e $-111,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 1c,d). O menor raio iônico e a maior carga dos metais alcalino-terrosos conferem maior densidade de carga em relação aos metais alcalinos, resultando em energias de hidratação mais elevadas (Tabela 1). Consequentemente, Mg^{2+} e Ca^{2+} exibem maiores NC e raios de hidratação (R_{hid}). O Mg^{2+} sofre redução gradual do NC, de 6 para 1, ao aproximar-se do poro (a partir de 5 \AA), acompanhada de diminuição progressiva de $E_{\text{int(M-MOF@w)}}$, indicando desidratação energeticamente custosa. Ao sair do poro, o íon volta a se hidratar e $E_{\text{int(M-MOF@w)}}$ aumenta. O Ca^{2+} , por sua vez, apresenta comportamento mais irregular, com NC variando entre sete e zero moléculas de água. No centro do poro, $E_{\text{int(M-MOF@w)}}$ é de $-116,80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Mg^{2+} e $-133,77 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o Ca^{2+} .

Esses resultados indicam que a interação com o fragmento da UiO-66 afeta menos a estrutura de solvatação dos M^+ , sobretudo do Li^+ , indicando interações M-MOF mais fracas. Já os M^{2+} apresentam maior competição entre as interações M-MOF e M-w, exigindo maior desidratação e implicando custo energético mais alto. Assim, a UiO-66 mostra-se seletiva para M^+ , cujo fluxo é favorecido em relação a M^{2+} . Entre os monovalentes, porém, as diferenças são pequenas, reforçando que modificações estruturais na MOF seriam necessárias para aumentar a seletividade para o cátion desejado.

4.2. Avaliação das interações cátion–ligante (M-L)

A energia de interação cátion–ligante $E_{\text{int(M-L)}}$ segue a ordem $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ (Figura 2). As interações mais intensas ocorrem com os M^{2+} , devido à maior densidade de carga positiva desses íons e à carga negativa da maioria dos ligantes (Figura 3). O ligante BDC mantém-se negativamente carregado mesmo no ambiente da UiO-66, indicando que essa região da MOF favorece interações eletrostáticas mais fortes com os cátions.

Entre as regiões estruturais dos ligantes, o anel aromático apresenta as menores $E_{\text{int(M-L)}}$ (Figura 2a), pois exibe densidade de carga positiva ou levemente negativa, conforme indicado pela coloração verde-amarelada nos MPEs (Figura 3). Assim, essa região contribui pouco para a atração dos cátions. Em contrapartida, os grupos carboxilato ($-\text{COO}^-$) e os grupos funcionais substituintes do anel exercem papel determinante nas variações da interação cátion–ligante (Figura 3c). Os carboxilatos representam a porção mais negativa e mantêm o mesmo padrão de $E_{\text{int(M-L)}}$ para todos os cátions, variando apenas em intensidade (Figuras 2b e 3).

A introdução de grupos amino ($-\text{NH}_2$) no anel aumenta a interação dos cátions com as laterais do ligante (Figura 2c). Entretanto, ao considerar o efeito do pH, o $\text{BDC}-\text{NH}_3^+$ apresenta redução acentuada de $E_{\text{int}(\text{M-L})}$, podendo atingir valores inferiores aos do BDC neutro. Isso ocorre porque a protonação torna o ligante neutro: os grupos $-\text{NH}_3^+$ cedem prótons aos $-\text{COO}^-$, porém ainda assim o grupo lateral fica menos negativo que em $\text{BDC}-\text{NH}_2$, reduzindo a componente eletrostática da interação. Como consequência, há também diminuição da $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ nas regiões do anel e do carboxilato.

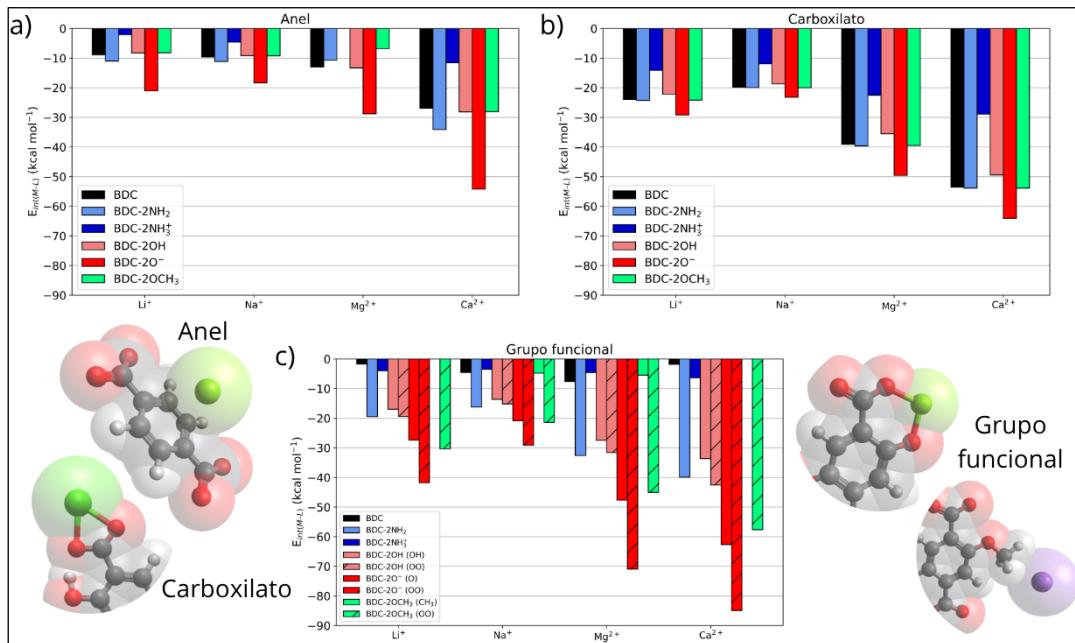


Figura 2. Energia de interação dos cátions com o ligante BDC e com seus derivados dissubstituídos ($E_{\text{int}(\text{M-L})}$).

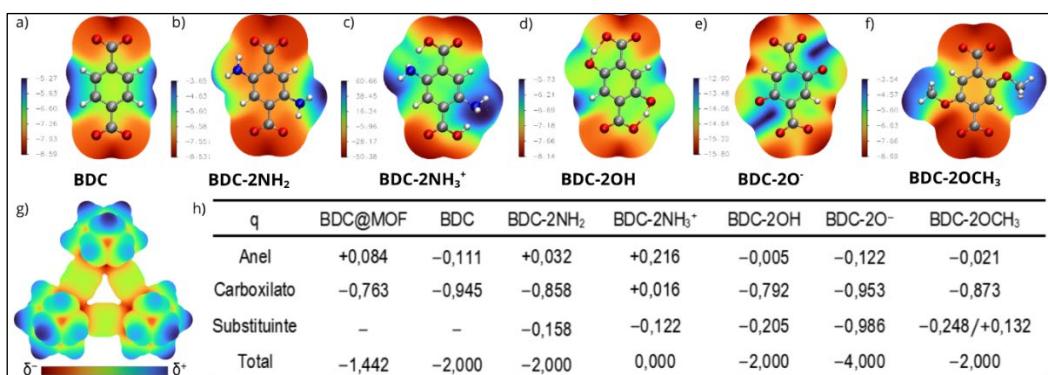


Figura 3. Mapa de potencial eletrostático e distribuição de carga (q , em e^-) no ligante 1,4-benzenodicarboxilato (BDC), nos seus respectivos derivados dissubstituídos e no fragmento triangular da Uio-66 (BDC@MOF).

Por outro lado, a substituição por grupos hidroxila ($-\text{OH}$) aumenta a densidade de carga negativa nas laterais do ligante, elevando a $E_{\text{int}(\text{M-L})}$. Incluindo o efeito do pH, a forma desprotonada ($-\text{O}^-$) torna-se ainda mais negativa, aumentando as interações em todas as regiões. A substituição por $-\text{OH}$ (ou $-\text{O}^-$) permite que o cátion interaja diretamente com o oxigênio (O) ou por ponte envolvendo oxigênios do carboxilato e da hidroxila (OO), sendo

essa última configuração energeticamente mais favorecida. A introdução de grupos metil ($-\text{OCH}_3$), por sua vez, reduz a $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ em todos os sítios, devido à menor densidade de carga.

A ordem geral de $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ entre os ligantes é $\text{BDC}-2\text{O}^- > \text{BDC}-2\text{OCH}_3 > \text{BDC}-2\text{NH}_3^+ > \text{BDC}$. Esses resultados concordam com dados experimentais (MO et al. 2024), que apontam maior seletividade para cátions monovalentes na UiO-66-2OH em relação à UiO-66-2NH₂. O aumento da $E_{\text{int}(\text{M-L})}$ com o $\text{BDC}-2\text{O}^-$ é mais significativo para M^{2+} , o que dificulta seu transporte. Já o grupo metil, embora reduza a energia de interação, aumenta a seletividade M^+/M^{2+} por efeito estérico, atuando como barreira física à passagem dos íons divalentes.

5. Conclusões

Os resultados ajudam a elucidar os mecanismos de transporte de cátions pela UiO-66, mostrando que diferenças sutis no comportamento de M^+ tornam necessários ajustes estruturais para aprimorar a separação seletiva do lítio. A funcionalização dos ligantes, especialmente com grupos com grande densidade de carga negativa, como OH (O^-), intensifica as interações eletrostáticas e podem modular a seletividade iônica. Esses dados contribuem para o *design* racional de membranas mais eficientes para a extração estratégica de lítio.

6. Agradecimentos

Ao MCTI e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa concedida (processo n° 301437/2025-4), 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. 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.
- FIROOZ, S.K. et al. Metal-Organic Frameworks in Separations: A Review. *Anal. Chim. Acta.*, v. 1234, p. 340208, 2022.
- GARCIA, L.V. et al. Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review. *Processes*, v. 11, p. 418, 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.
- LE, T.-H.T. et al. Combined DFT and Kinetic Monte Carlo Study of UiO-66 Catalysts for γ -Valerolactone Production. *J. Phys. Chem. C*, v. 128, n. 3, p. 1049-1057, 2024.
- 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. 69997002, 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.
- OHTAKI, H.; RADNAI, T. Structure and Dynamics of Hydrated Ions. *Chem. Rev.*, v. 93, p. 1157-1204, 1993.
- PRATES, L.M.; CORREIA, J.C.G. Estudo da interação de cátions com a MOF UIO-66 por modelagem molecular para aplicação em membranas seletivas para lítio. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL, 13.; 2024, Rio de Janeiro. Anais [...] Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2024.
- SMITH, D.W. Ionic Hydration Enthalpies. *J. Chem. Educ.*, v. 54, n. 9, p. 540, 1977.
- TIAN, X. et al. Enhancing Membrane Materials for Efficient Li Recycling and Recovery. *Adv. Mater.*, v. 37, p. 2402335, 2025.
- USGS. Mineral Commodity Summaries 2025. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2025. 212 p. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2025>. Acesso em: 01 nov. 2025.
- 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. 115733, 2022.
- XU, T. et al. Engineering Leaf-Like UiO-66-SO₃H Membranes for Selective Transport of Cations. *Nano-Micro Lett.*, v. 12, p. 51, 2020.

Um modelo preditivo para a abrasividade de rochas ornamentais baseado em parâmetros mineralógico-mecânicos

A predictive model for the abrasiveness of ornamental stones based on mineralogical-mechanical parameters

Luan Lamon Machado
Bolsista PCI, Eng. Mecânico

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

Resumo

A eficiência do beneficiamento de rochas ornamentais e a durabilidade de ferramentas diamantadas dependem fortemente da abrasividade do material, cuja predição é um desafio de alto valor industrial. Ensaios pontuais, como a microdureza Knoop, apresentam limitações frente à heterogeneidade das rochas. Como alternativa, este trabalho propõe e valida o Teor de Quartzo Equivalente (EQC) e o Índice de Abrasividade da Rocha (RAI) como parâmetros preditivos integrados. Os índices foram calculados a partir de dados petrográficos e de resistência à compressão uniaxial (UCS), sendo correlacionados a ensaios de desgaste Amsler. A regressão revelou correlação inversa entre o EQC e o desgaste ($R^2 = 0,81$). O modelo mais robusto foi obtido com o RAI, que combina efeitos mineralógicos e mecânicos, alcançando $R^2 = 0,88$. Conclui-se que o RAI é um preditor consistente da abrasividade efetiva, oferecendo base confiável para a classificação de materiais e otimização de processos industriais.

Palavras-chave: abrasividade; rochas ornamentais; desgaste amsler.

Abstract

The efficiency of ornamental stone processing and the durability of diamond tools strongly depend on the material's abrasiveness, the prediction of which remains an industrially significant challenge. Localized tests, such as Knoop microhardness, show limitations given the heterogeneity of rocks. As an alternative, this study proposes and validates the Equivalent Quartz Content (EQC) and the Rock Abrasivity Index (RAI) as integrated predictive parameters. These indices were calculated from petrographic data and uniaxial compressive strength (UCS) values and were correlated with Amsler wear test results. Regression analysis revealed an inverse correlation between EQC and wear ($R^2 = 0.81$). The most robust predictive model was obtained with RAI, which combines mineralogical and mechanical effects, achieving $R^2 = 0.88$. We conclude that RAI is a consistent predictor of effective abrasiveness, providing a reliable basis for material classification and industrial process optimization.

Keywords: abrasiveness; ornamental stones; amsler wear.

1. Introdução

A competitividade da indústria de rochas ornamentais está intrinsecamente ligada à otimização de seus processos de extração e beneficiamento. Neste cenário, a abrasividade da rocha emerge como uma propriedade tecnológica dominante, governando o desgaste de ferramentas de corte, o consumo de energia e as velocidades de processamento, impactando diretamente os custos operacionais e a viabilidade econômica da exploração de novas jazidas (SILVEIRA, MACHADO E MOREIRA, 2023).

Historicamente, a quantificação da dureza dos componentes minerais de uma rocha recorre a ensaios de microdureza, como Knoop e Vickers. Tais métodos, embora precisos em escala microscópica, enfrentam desafios conceituais para prever o comportamento abrasivo global de um material geológico. A principal limitação reside na dissonância de escala entre a medição pontual (micrométrica) e o processo de desgaste macroscópico, que envolve a interação de toda a superfície da rocha com a ferramenta. A heterogeneidade mineralógica, textural e estrutural das rochas induz uma alta dispersão nos resultados de microdureza, tornando a extrapolação para o desempenho global pouco confiável (PLINNINGER; SPAUN; THURO, 2002).

Como resposta a esta lacuna, este trabalho investiga uma abordagem fundamentada em parâmetros volumétricos, que representam a rocha em sua integralidade. O Teor de Quartzo Equivalente (EQC) é proposto como um indicador da dureza abrasiva intrínseca da rocha, ponderando a contribuição de cada fase mineral. Adicionalmente, o Índice de Abrasividade da Rocha (RAI) é avaliado como um parâmetro composto, que incorpora não apenas a mineralogia (via EQC), mas também a competência mecânica da rocha, representada pela Resistência à Compressão Uniaxial (UCS). Dessa forma, busca-se oferecer uma interpretação unificada e tecnicamente consistente do comportamento abrasivo de materiais líticos, integrando aspectos mineralógicos e mecânicos em um mesmo referencial metodológico.

2. Objetivos

Validar sistematicamente o Teor de Quartzo Equivalente (EQC) e o Índice de Abrasividade da Rocha (RAI) como preditores da abrasividade, por meio da correlação com dados de desgaste obtidos em ensaios Amsler, visando oferecer à indústria uma ferramenta mais fidedigna para a caracterização tecnológica de materiais líticos.

3. Material e Métodos

3.1. Base de dados

Os dados de composição mineralógica (percentuais volumétricos), resistência à compressão uniaxial (UCS) e desgaste Amsler foram extraídos do Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo (SARDOU FILHO et al., 2013). A diversidade de litotipos na base de dados, abrangendo desde rochas silicáticas de alta dureza a carbonáticas de dureza moderada, garante a robustez e ampla validade da análise.

Tabela 1. Composição mineralógica volumétrica das rochas ornamentais estudadas (%).

Rocha	Composição Mineralógica
Arabesco	33% Microclínio, 27% Quartzo, 20% Oligoclásio, 10% Granada, 7% Biotitas
Preto São Gabriel	60% Andesina, 15% Hipersteno, 15% Biotita, 5% Hornblende, 5% Quartzo
Verde Ubatuba	30% Andesina, 30% Microclínio, 15% Quartzo, 13% Biotita, 7% Hornblende, 5% Piroxênio
Ocre Itabira	45% Microclinio, 20% Andesina, 14% Hornblende, 7% Biotita, 5% Quartzo, 4% Titanita
Cinza Bressan	33% Andesina, 30% Microclínio, 27% Quartzo, 8% Biotita, 2% Acessorios
Cinza Castelo	30% Microclínio, 27% Oligoclásio, 23% Quartzo, 17% Biotita, 3% titanita
Prata Imperial	40% Oligoclease, 24% Microclínio, 17% Quartzo, 12% Biotita, 2% Titanitas, 5% Opacos
Café Brasil	57% Microclínio, 25% Quartzo, 11% Plagioclasio, 7% Biotita
Preto Absoluto	55% Andesina, 15% Diopsídio, 15% Biotita, 5% Hipersteno, 5% Apatita, 5% Opacos
Preto Aracruz	55% Oligoclásio, 18% Microclínio, 17% Biotita, 5% Quartzo, 5% Acessórios
Verde Bahia	35% Andesina, 27% Feldspato, 15% Quartzo, 10% Hipersteno, 5% Hornblende, 3% Biotita
Branco Marfim	38% Feldspato, 27% Quartzo, 18% Plagioclásio, 7% Sillimanite, 5% Biotita, 5% Granada
Indigo	28% Plagioclásio, 28% Microclínio, 24% Quartzo, 15% Granada, 5% Biotita
Branco Polar	45% Microclínio, 35% Quartzo, 20% Plagioclásio, 5% Granada
Prata Classico	35% Microclínio, 30% Plagioclásio, 25% Quartzo, 15% Biotita
Branco Romano	48% Microclínio, 30% Quartzo, 10% Plagiogclásio, 5% sillimanite, 5% Granada
Crema Bordeaux	40% Microclínio, 30% Plagioclasio, 25% Quartzo, 15% Biotita
Branco Saara	30% Feldspato, 30% Albita, 30% Quartzo, 10% Granada
Branco Serenata	36% Feldspato, 27% Plagioclasio, 26% Quartzo, 6% Granada, 5% outros
Branco Siena	35% Microclínio, 25% Oligoclase, 25% Quartzo, 10% Granada, 5% Biotita
Icarai Light	45% Microclínio, 35% Quartzo, 7% Oligoclase, 5% Biotita, 5% Granada, 3% Sillimanite
Cinza Andorinha	30% Microclínio, 30% Plagioclásio, 16% Biotita, 20% Quartzo, 4% Titanita
Cinza Corumbá	33% Microclínio, 30% Plagioclásio, 12% Biotita, 20% Quartzo, 5% acessórios
Ouro Negro	70% Andesina, 15% Piroxênio, 5% Magnetita, 5% Hornblende, 5% Biotita
Preto Águi Branca	42% Andesina, 25% Biotita, 20% Hornblende, 10% Opacos, 3% Apatita
Juparaná Premium	35% Quartzo, 28% Microclínio, 17% Oligoclase, 15% Biotita, 5% Granada
Verde Amazonas	27% Quartzo, 40% Feldspato, 20% Oligoclase, 4% Hipersteno, 3% Hornblende, 3% Biotita, 2% Diopsídio
Verde Butterfly	50% Ortoclásio, 30% Oligoclase, 12% Quartzo, 8% Piroxênio
Verde Pavão	45% Microclínio, 30% Oligoclase, 20% Quartzo, 5% Granada, 5% Piroxênio
Verde Volcano	40% Andesina, 20% Quartzo, 12% Biotita, 10% Hornblende, 5% Feldspato, 5% Hiprestemp
Crema Bordeaux	40% Oligoclease, 30% Quartzo, 30% Microclínio, 5% acessórios
Topázio	35% Plagioclásio, 17% Quartzo, 12% Microclínio, 6% Titanita, 4% Apatita, 3% Hornblende, 16% Biotita, 1% Allanita, 1% Muscovita
Amarelo Cachoeiro	40% Microclínio, 25% Quartzo, 25% Andesina, 15% Biotita, 5% Muscovita
Cinza Prata	34% Microclínio, 23% Oligoclase, 8% Biotita, 1% Titanita, 0.3% Allanita, 29% Quartzo, 0.2% Apatita, 1% Muscovita
Amarelo Icarai	45% Microclínio, 27% Quartzo, 10% Biotita, 8% Plagioclásio, 7% Granada, 3% Acessórios
Amarelo Veneziano	45% Microclínio, 30% Quartzo, 16% Oligoclase, 5% Biotita, 4% Acessórios
Amendoa Clássico	33% Microclínio, 27% Plagioclásio, 25% Quartzo, 15% Biotita
Gegrége	45% Ortoclase, 30% Quartzo, 16% Plagioclásio, 5% Biotita, 4% Granada
Giallo N. Golden	45% Feldspato, 40% Quartzo, 10% Biotita, 5% Opacos
Juparaná Imperial	40% Microclínio, 25% Quartzo, 25% Oligoclase, 10% Granada, 5% Biotita
Juparaná Sunny	38% Feldspato, 27% Quartzo, 18% Plagioclásio, 7% Sillimanita, 5% Biotita, 5% Granada
Ouro Brasil	45% Feldspato, 25% Quartzo, 20% Plagioclásio, 5% Biotita, 5% Granada
Azul Acqua Marina	45% Calcita, 25% Dolomite, 15% Diopsídio, 10% Forsterite, 5% Plagioclásio
Azul Capixaba	98% Calcita, 1% Diopsídio, 1% Wollastonite
Branco Azulado	90% Dolomite, 5% Calcita, 5% Apatita
Branco Classico	100% Dolomite
Chocolate	90% Calcita, 10% Quartzo, 5% Feldspato, 5% Zircão
Champagne	85% Dolomite, 15% Calcita, 5% Apatita
Branco Rajado	85% Dolomite, 15% Calcita, 5% Apatita
Pinta Verde	90% Dolomite, 5% Calcita, 5% Apatita
Branco Neve	85% Dolomite, 1 5% Calcita, 5% Apatita
Medusa	100% Dolomite
Branco Cintilante	85% Dolomite,1 5% Calcita, 5% Apatita
Gaya White	85% Quartzo, 15% Fuchsite
Azul Macaubas	82% Quartzo, 8% Dumortierite, 5% Muscovita, 5% Cianita
Acqua Unique	85% Quartzo, 15% Fuchsite
Sunset	92% Calcita, 5% Flagonita, 3% Quartzo
Xango	95% Quartzo, 5% Epidote
Verde Rei Imperial	43% Quarzo, 24% Plagioclásio, 15% Epidote, 7% Microclínio, 5% Anfibóli
Marron Madeira	80% Quartzo, 5% Plagioclásio, 5% Muscovita
Capucino	70% Quarzo, 30% Feldspato
Macambira	45% Quartzo, 25% Plagioclásio, 15% Granada, 10% Epidot
Mandala	85% Calcita, 5% Feldspato, 5% Quartzo, 5% Apatita
Iguana	74% Quartzo, 16% Epidote, 5% Granada, 3% Plagioclásio, 2% Microclínio
Superlative	85% Carbonato, 5% Muscovita, 5% Quartzo, 5% Pirita
Madeira Gold	40% Microclínio, 25% Quartzo, 30% Andesina, 5% Granada
Juparana Linhares	30% Plagioclásio, 20% Quartzo, 15% Feldspato, 15% Granada, 5% Zircão, 10% Biotita
Branco Ipanema	35% Quartzo, 35% Mesopertita, 20% Oligoclase, 5% Biotita, 5% Granada
Santa Cecilia	34% Feldspato, 25% Quartzo, 20% Plagioclásio, 10% Biotita, 7% Granada, 4% Acessórios
Kashimire White	65% Feldspato, 25% Quartzo, 5% Plagioclásio, 5% Granada
Branco Dallas	67% Feldspato, 24% Quartzo, 5% Granada, 4% Plagioclásio

3.2. Cálculo teor de quartzo equivalente (EQC)

O EQC foi determinado pela soma ponderada da fração volumétrica de cada mineral (A_i) por sua respectiva dureza de Rosiwal (R_i), conforme a Equação 1:

$$EQC = \sum_{i=1}^n (A_i \times R_i) \quad (1)$$

A escala de Rosiwal, adequada para quantificar a resistência relativa ao desgaste abrasivo, foi estimada a partir da dureza Mohs por meio de relação empírica proposta por Najmedin Almasi et al. (2017) conforme Equação 2.

$$R_i = 0,0291 \times e^{1,1646 \times H_{Mohs,i}} \quad (2)$$

Os valores de dureza Mohs para os minerais identificados nas amostras foram agrupados em faixas, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Escala de dureza Mohs para os minerais identificados nas amostras.

Faixa de Dureza (Mohs)	Identificação do Mineral
2 – 3	Biotita, Flogopita, Fuchsita, Muscovita
3 – 4	Calcita, Carbonato (genérico), Dolomita
4 – 5	Apatita, Cianita, Hiperstênio, Wollastonita
5 – 6	Allanita, Anfibólio (genérico), Diopsídio, Epidoto, Hornblenda, Opacos (genérico), Piroxênio (genérico), Titanita (Esfeno)
6 – 7	Albita, Andesina, Dumortierita, Feldspato (genérico), Forsterita (Olivina), Granada, Mesopertita, Microclínio, Oligoclásio, Ortoclásio, Pírita, Plagioclásio (genérico), Quartzo, Sillimanita, Zircão

3.3. Cálculo do índice de abrasividade da rocha (RAI)

O RAI foi calculado segundo a formulação de Plinninger (2002), integrando mineralogia e mecânica da rocha conforme a equação 3.

$$RAI = EQC \times UCS \quad (3)$$

Onde UCS (em MPa) representa a resistência à compressão uniaxial da rocha, refletindo a coesão mecânica da matriz litológica. Contudo, sugere-se que ao incorporar parâmetros granulométricos e ajustes, o modelo pode apresentar melhor aderência na predição da abrasividade.

$$RAI = EQC^\alpha \times UCS^\beta \times d^\delta \quad (4)$$

4. Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta os valores calculados de Conteúdo de Quartzo Equivalente (EQC), Resistência à Compressão Uniaxial (UCS), Índice de Abrasividade da Rocha (RAI) e desgaste pelo ensaio Amsler para 68 amostras de mármores e granitos, com dados derivados do Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo (SARDOU FILHO et al., 2013).

Tabela 3. Parâmetros físico-mecânicos e desgaste das rochas ornamentais.

Amostra	EQC	UCS	RAI	Desgaste	Amostra	EQC	UCS	RAI	Desgaste
Azul Capixaba	1%	86,4	1,132	6,92	Santa Cecilia	53%	103,6	55,043	0,6
Branco Classico	3%	120,8	3,576	3,89	Cinza Castelo	54%	132,1	71,532	1
Medusa	3%	120,8	3,576	3,89	kashimire White	54%	176,4	95,997	0,83
Branco Rajado	3%	80,3	2,513	8,08	Juparaná Persa	57%	112,3	63,865	0,92
Champagne	3%	84,8	2,654	8,08	Indigo	57%	164,27	94,160	0,85
Branco Cintilante	3%	84,8	2,654	8,08	Verde Butterfly	58%	138,3	79,841	0,8
Branco Neve	3%	84,8	2,654	8,08	Verde rei imperial	59%	193,18	114,266	0,87
Acinzentado	3%	86,4	2,756	6,92	Cinza Prata	59%	149,3	88,684	0,83
branco comum	3%	86,4	2,756	6,92	Amarelo Cachoeiro	60%	150,8	90,420	0,94
Branco Azulado	3%	86,4	2,756	6,92	Cinza Bressa	61%	212,37	128,972	0,84
Pinta Verde	3%	86,4	2,756	6,92	Café Brasil	62%	126	77,490	0,77
Sunset	4%	119,9	4,592	3,31	Icaraí Light	63%	102,7	64,188	0,8
Superlative	8%	86,7	7,291	3,06	Amarelo Veneziano	63%	117,1	73,234	0,95
Azul Acqua Marina	17%	113	19,210	3,11	Branco Marfim	64%	82	52,808	0,8
Chocolate	21%	69	14,380	4,02	Amarelo Icaraí	66%	127,2	83,443	1
Preto Aguia Branca	30%	89,6	26,432	1,8	Gegrége	66%	171,84	112,847	0,66
Preto Absoluto	36%	113,3	40,357	2,02	Crema Bordeaux	67%	138,7	93,484	1,41
Topázio	37%	135,1	49,366	0,94	Juparaná Premium	67%	93,3	62,884	0,8
Preto São Gabriel	41%	77,25	31,402	1,76	Verde Pavão	70%	125,03	87,684	1
juparaná Sunny	43%	82	35,572	0,8	madeira gold	71%	88	62,700	1,68
Ouro Brasil	44%	152	67,138	1,76	Branco Saara	72%	153,3	110,683	1
Verde Bahia	44%	135,1	59,984	0,81	Verde Eucalipto	72%	167,98	121,685	1,2
Preto Aracruz	45%	113,95	51,072	0,86	Arabesco	73%	107,8	78,414	0,7
Cinza Andorinha	45%	151,5	68,175	1	Branco Polar	73%	168,1	123,520	1,08
Ocre Itabira	45%	121	54,813	0,91	Branco Siena	75%	128,9	96,031	0,8
Verde Volcano	46%	133,6	62,057	1,2	Branco Romano	76%	146,9	111,527	1,4
Cinza Corumbá	47%	130,2	60,803	1	Juparaná Imperial	77%	109,8	84,875	1,26
Ouro Negro	47%	111,3	52,255	1,4	Capuccino	77%	101,7	78,716	0,75
Verde Ubatuba	50%	146	73,146	0,35	Marrom Madeira	80%	130,39	103,790	0,823
Amendoa Classico	51%	132,1	67,001	0,7	Macambira	81%	139,87	112,875	0,59
Verde Amazonas	51%	106,6	54,281	0,76	Acqua unique	83%	186,1	154,463	0,56
Branco Ipanema	51%	141,3	72,105	1,54	Gaya White	83%	186,1	154,537	0,56
Prata Imperial	52%	127,7	66,276	1,3	Iguana	88%	148,38	130,248	0,5
Giallo Napoleone Golden	53%	142,2	75,082	0,63	Azul Macaubas	125%	210,2	262,540	0,54

A análise de regressão linear entre o Teor de Quartzo Equivalente e a resistência à compressão uniaxial (UCS) evidenciou uma correlação fraca, expressa por um baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,37$). A equação de regressão ajustada é apresentada na Equação 5, enquanto a distribuição dos dados e o ajuste linear são ilustrados na Figura 1.

$$UCS = 74,319 \text{ EQC} + 89,301 \quad (5)$$

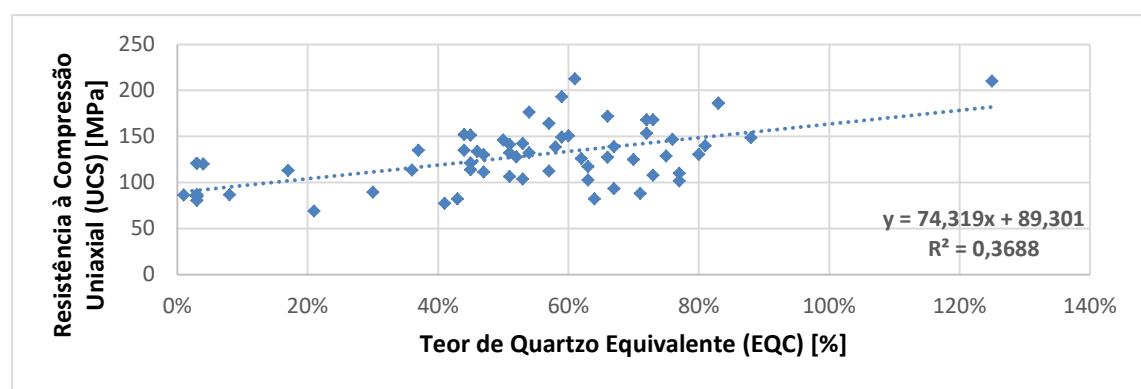


Figura 1. Relação entre EQC e UCS.

Conforme mostrado na Figura 1, a ampla dispersão dos dados indica que a resistência mecânica das rochas não se explica apenas pela composição mineralógica. Características microestruturais, como porosidade, intertravamento dos grãos, orientação dos planos de clivagem e presença de microfissuras, influenciam de forma significativa a UCS, limitando a capacidade do modelo em predizer com precisão a resistência das rochas.

Em contrapartida, observa-se na Figura 2 uma forte correlação inversa entre o EQC e o desgaste Amsler, com elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,81$). A relação matemática ajustada é apresentada na Equação 6.

$$\text{Desgaste} = 0,6668 \times EQC^{0,629} \quad (6)$$

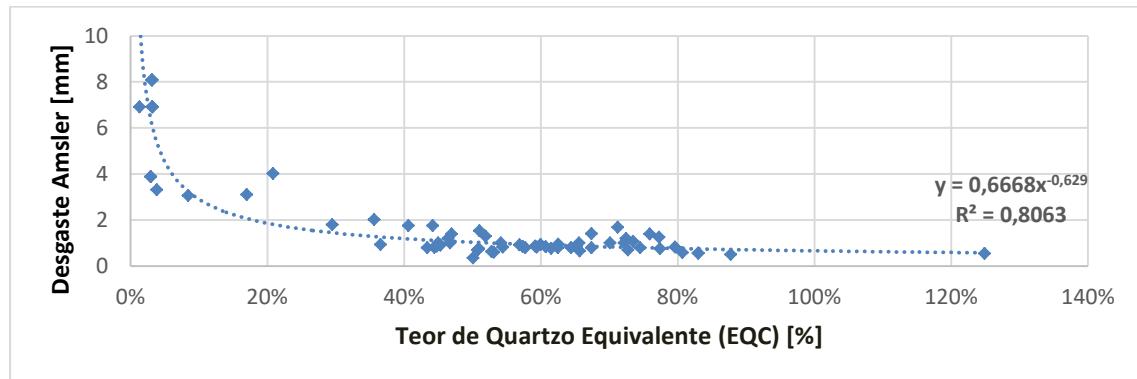


Figura 2. Relação entre EQC e Desgaste Amsler.

Esse resultado evidencia que rochas com maior teor de quartzo apresentam menor desgaste volumétrico, destacando a contribuição significativa dos minerais duros na resistência ao atrito e na durabilidade superficial do material. Sob a ótica tribológica, as fases minerais mais duras atuam como microcortantes, limitando o volume removido durante o atrito. Entretanto, do ponto de vista industrial, essa maior resistência ao desgaste se traduz em maior abrasividade do material, ocasionando maior desgaste das ferramentas diamantadas empregadas no beneficiamento.

O modelo preditivo mais robusto foi aquele que relacionou o Índice de Abrasividade da Rocha ao desgaste Amsler, apresentando um coeficiente de determinação de $R^2 = 0,88$, conforme ilustrado na Figura 3 e expresso pela Equação 7. A média dos resíduos foi de 0,087, indicando ausência de viés sistemático, enquanto o desvio padrão dos resíduos, de 0,77, evidencia uma dispersão relativamente baixa em relação à variação observada do desgaste (0,35–8,08). Além disso, o resíduo padronizado médio de 0,114 (aproximadamente 11% do desvio padrão) demonstra que os desvios individuais são reduzidos frente à variabilidade global do modelo, corroborando sua consistência estatística.

$$\text{Desgaste} = 10,895 \times RAI^{0,566} \quad (7)$$

A superioridade do RAI decorre de sua natureza integrada, combinando o efeito mineralógico do EQC com a resistência mecânica representada pela UCS. Rochas com alto EQC e baixa UCS tendem à desagregação granular precoce, enquanto aquelas com alta UCS mantêm os grãos duros em contato prolongado com a ferramenta, intensificando o desgaste. Essa análise confirma a consistência do modelo como ferramenta quantitativa para a engenharia de processos, permitindo classificar litotipos quanto à sua cortabilidade e orientar

a seleção de ferramentas diamantadas, considerando variáveis operacionais. Apesar da alta preditividade, o modelo ainda é aproximado, pois não considera características texturais como granulometria, forma e angularidade dos grãos, que também influenciam o desgaste.

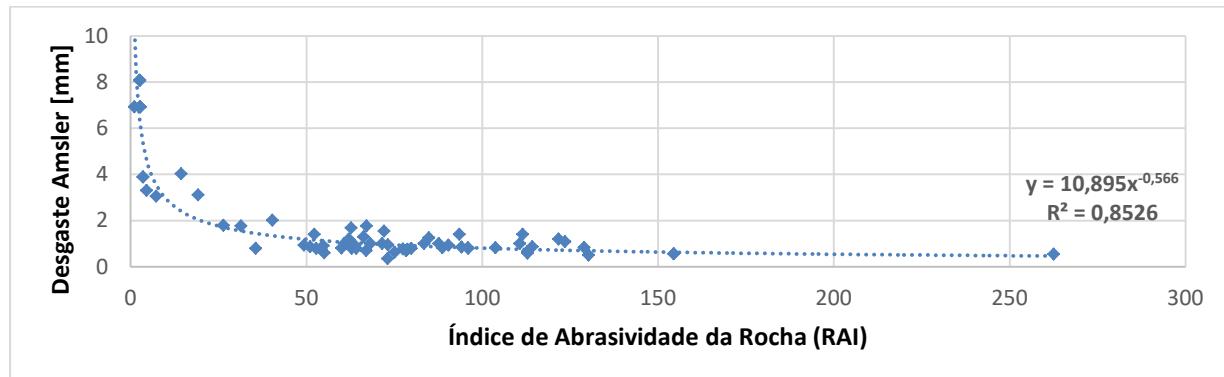


Figura 3. Relação entre RAI e Desgaste Amsler.

5. Conclusão

A abrasividade das rochas ornamentais impacta diretamente a eficiência do beneficiamento e a vida útil das ferramentas diamantadas. Este estudo confirmou que o Teor de Quartzo Equivalente (EQC) e o Índice de Abrasividade da Rocha (RAI) são parâmetros preditivos eficazes, sendo o RAI o mais preciso ao integrar atributos mineralógicos e mecânicos. A relação inversa forte entre EQC e desgaste Amsler, assim como o elevado coeficiente de determinação do modelo com RAI, demonstram a robustez desses índices para caracterização tecnológica e otimização dos processos industriais.

Para avanços futuros, recomenda-se comparar diretamente os modelos baseados em EQC e RAI com dados experimentais de dureza microdureza Knoop, permitindo validar e potencialmente aprimorar os índices preditivos. Além disso, a inclusão de parâmetros granulométricos, textura e microestrutura poderá refinar a modelagem da abrasividade, ampliando a aplicabilidade dos índices na indústria de rochas ornamentais.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo nº 301498/2025-3).

7. Referências Bibliográficas

- NAJMEDIN ALMASI, S. et al. Analysis of bead wear in diamond wire sawing considering the rock properties and production rate. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, v. 76, n. 4, p. 1593-1607, 2017.
- PLINNINGER, R.J.; SPAUN, G.; THURO, K. **Prediction and classification of tool wear in drill and blast tunnelling**. In: INTERNATIONAL ASSOCIATION OF ENGINEERING GEOLOGY AND THE ENVIRONMENT, 9., 2002, Durban, South Africa. Proceedings... Durban: IAEG, 2002. p. 16-20.
- SARDOU FILHO, R. et al. **Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo**. Brasília: CPRM, 2013. 349p.
- SILVEIRA, L.L.L. da; 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).

Mineração urbana de REEE no Brasil: Potencial e gargalos para a recuperação de minerais críticos e estratégicos

Urban mining of E-Waste in Brazil: Potential and bottlenecks to the recovery of critical and strategic minerals

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

Lúcia Helena Xavier
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

A Mineração Urbana constitui uma estratégia fundamental para a sustentabilidade e a economia circular, ao propor a recuperação de materiais secundários a partir de estoques antropogênicos, como os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Este estudo, desenvolvido no âmbito do Programa RECUPER3, coordenado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), analisa o potencial das “minas urbanas” brasileiras, com foco na capacidade produtiva das empresas de manufatura reversa e reciclagem, bem como nos gargalos tecnológicos, logísticos e regulatórios que limitam o aproveitamento de Minerais Críticos e Estratégicos (MCE). Identificou-se concentração de empresas no Sul e Sudeste, com capacidade instalada de 285 mil t/ano, porém subutilizada devido à escassez de matéria-prima coletada. O estudo também evidencia que as tecnologias de recuperação de alto valor, como a hidrometalurgia e a biohidrometalurgia, permanecem em estágios iniciais de desenvolvimento tecnológico no Brasil. Além disso, a ausência de revisão prevista do Decreto Federal nº 10.240/2020, que estabeleceu metas de Logística Reversa até 2025, representa uma lacuna regulatória crítica. Conclui-se que o fortalecimento da governança, o investimento em inovação tecnológica e a integração entre os agentes da cadeia são essenciais para consolidar a mineração urbana como vetor estratégico da transição energética e da economia circular no país.

Palavras-chave: mineração urbana; REEE; manufatura reversa; minerais críticos; logística reversa.

Abstract

Urban Mining represents a key strategy for sustainability and the circular economy by promoting the recovery of secondary materials from anthropogenic stocks, such as Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). This study, conducted under the RECUPER3 Project (CETEM), analyzes the potential of Brazilian “urban mines,” focusing on the productive capacity of demanufacturing and recycling companies, as well as the technological, logistical, and regulatory bottlenecks that hinder the recovery of Critical and Strategic Minerals. A concentration of companies was observed in the South and Southeast regions, with an installed processing capacity of 285,000 t/year, which remains underutilized, mainly due to raw material scarcity. The findings reveal that high-value recovery technologies, such as hydrometallurgy and biohydrometallurgy, are still in early stages of development in Brazil. Furthermore, the lack of updates to Federal Decree No. 10.240/2020, which defined Reverse Logistics

targets until 2025, constitutes a significant regulatory gap. It is concluded that strengthening governance, investing in technological innovation, and improving coordination across the value chain are essential steps to establish urban mining as a strategic driver of energy transition and circular economy in Brazil.

Keywords: urban mining; e-waste; demanufacturing; critical minerals; reverse logistics.

1. Introdução

A Mineração Urbana constitui um conceito central para a sustentabilidade e a economia circular, ao propor a recuperação de materiais secundários provenientes de estoques antropogênicos, isto é, de produtos e resíduos resultantes das atividades humanas (XAVIER & OTTONI). Diferentemente da mineração tradicional, essa abordagem busca recursos em bens de consumo descartados, sendo os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) uma das fontes secundárias mais relevantes e de maior valor agregado (XAVIER, 2019; BALDE, 2024).

Os REEE apresentam elevada diversidade de materiais, expressivo potencial econômico e viabilidade técnica significativa para a recuperação de diferentes frações metálicas e não metálicas. Esses resíduos representam, portanto, uma oportunidade estratégica para reduzir a dependência da mineração primária e ampliar a oferta de Minerais Críticos e Estratégicos (MCE), essenciais à transição energética e tecnológica em curso (IBRAM, 2024).

A pesquisa que fundamenta este trabalho foi desenvolvida no âmbito do Programa RECUPER3, coordenado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), cujo objetivo é identificar e avaliar rotas de circularidade voltadas à recuperação de materiais secundários provenientes da mineração urbana de REEE no Brasil.

Os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) contêm minerais considerados estratégicos para o Brasil (Decreto nº 10.657/2021; Portaria nº 2/2021, MME), evidenciando a importância de sua recuperação por meio do processamento e reciclagem, tanto para a segurança de suprimento quanto para o fortalecimento da cadeia nacional desses materiais.

Este artigo discute os resultados do Projeto RECUPER3, destacando o potencial das minas urbanas brasileiras, os gargalos tecnológicos e logísticos e as oportunidades de fortalecimento da cadeia de Minerais Críticos e Estratégicos (MCE). O estudo contribui para políticas públicas, desenvolvimento tecnológico e planejamento industrial voltados à recuperação de materiais de alto valor e à consolidação de um modelo produtivo sustentável e circular, com foco nos Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE).

2. Metodologia

A análise das empresas de Manufatura Reversa e Reciclagem no âmbito do Projeto RECUPER3 foi conduzida por meio de um estudo de campo detalhado, com o objetivo de diagnosticar suas operações, práticas de recuperação de REEE e desafios enfrentados na cadeia de Logística Reversa (LR).

O universo da pesquisa contemplou 320 empresas, identificadas a partir de bases secundárias, registros de licenciamento ambiental e indicações de sistemas coletivos de LR. A categorização das empresas identificadas teve como base os códigos CNAE, complementada por 17 subcategorias de atuação (ex.: manufatura reversa, reciclagem, recondicionamento, exportação e logística reversa) para refletir a diversidade operacional do setor.

A coleta de dados combinou entrevistas semiestruturadas aplicadas em 57 empresas e visitas técnicas a 28 delas, abordando aspectos como origem dos resíduos, infraestrutura e tecnologias de processamento, critérios de triagem, volumes tratados, conformidade normativa (ABNT NBR 16156:2013 e NBR 15833:2018), integração com a cadeia e principais dificuldades técnico-operacionais. As informações obtidas — incluindo dados sobre capacidade instalada, volumes processados e práticas operacionais — foram autodeclaradas pelas próprias empresas, podendo refletir variações nos critérios internos de medição e registro.

A análise dos dados obtidos incluiu mapeamento das atividades, avaliação da interseccionalidade operacional por meio de diagrama de Venn, levantamento de capacidade produtiva e recursos humanos, além da avaliação qualitativa do grau de maturidade das empresas (formalização, infraestrutura, integração, qualificação e conformidade ambiental).

Em síntese, a metodologia integrou abordagens quantitativa e qualitativa, priorizando agentes com maior impacto na mineração urbana de REEE, e permitiu identificar gargalos tecnológicos, logísticos e regulatórios, além de caracterizar o potencial e limitações do setor no Brasil.

3. Manufatura Reversa e Empresas de Reciclagem: Agentes e Capacidade Produtiva

A cadeia de valor da Logística Reversa (LR) de REEE é composta por diversos agentes, entre os quais a Manufatura Reversa (MR) e a Reciclagem desempenham papéis cruciais na etapa pós-consumo.

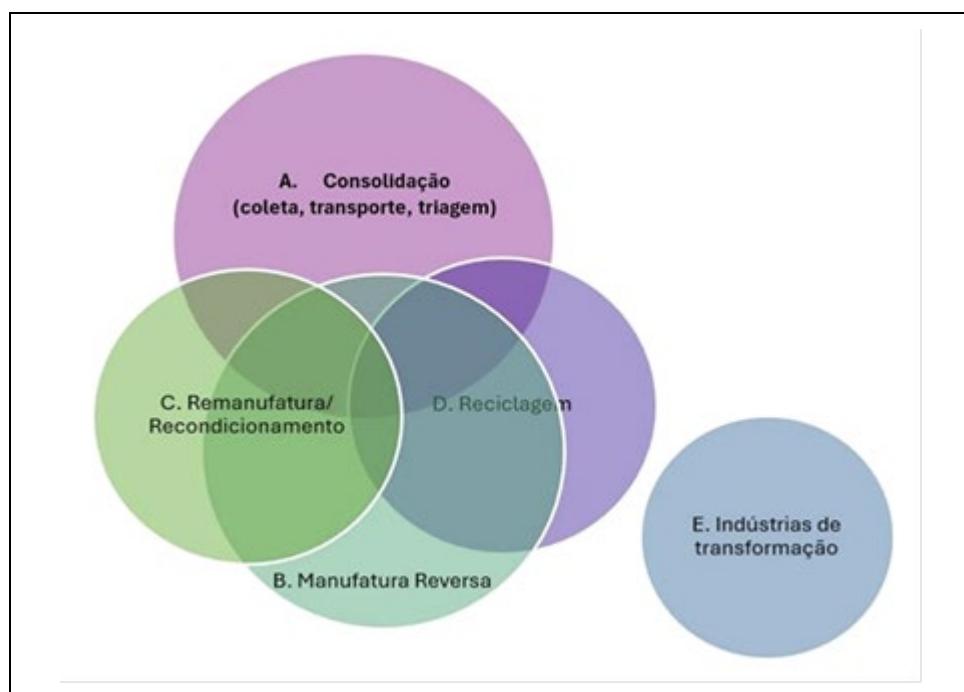


Figura 1. Diagrama de Venn com as diferentes atividades identificadas na gestão de REEE.

A partir da análise do diagrama de Venn elaborado na pesquisa (Figura 1), observou-se a sobreposição de funções entre os agentes envolvidos na cadeia de Logística Reversa (LR) de REEE — especialmente entre os segmentos de consolidação, manufatura reversa, recondicionamento e reciclagem.

De acordo com essa análise, o agente de manufatura reversa é definido como a pessoa jurídica responsável pela recepção, armazenamento, segregação, desmontagem, reparo e comercialização de partes, peças e componentes provenientes de equipamentos eletroeletrônicos descartados. Esses agentes atuam como elo intermediário entre a coleta e a reciclagem, desempenhando papel essencial na recuperação de valor e na extensão do ciclo de vida dos produtos

Para operar, esses agentes devem estar formalmente constituídos e licenciados pelos órgãos ambientais competentes, em conformidade com a legislação vigente, como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, Lei Federal nº 12.305/2010) e o Decreto Federal nº 10.240/2020.

As atividades de manufatura reversa e reciclagem envolvem:

- Processos não destrutivos: visam recuperar a funcionalidade de produtos, partes ou peças para reuso. A PNRS prioriza a reutilização e a “preparação para o reuso” (conceito adotado em diretrizes europeias) antes da reciclagem, prolongando a vida útil dos equipamentos.
- Processos destrutivos: incluem desmontagem, separação, Trituração e moagem, seguidos por técnicas de mineração urbana como pirometalurgia, hidrometalurgia, biometalurgia e eletrometalurgia, que permitem a recuperação de materiais secundários.

Os dados analisados demonstram uma elevada concentração da capacidade instalada de processamento em quatro grandes empresas — Ambipar, Natusmos, Vertas e Indústria Fox — responsáveis por mais de 285 mil toneladas de REEE por ano, o que representa cerca de 88% da capacidade total declarada pelas empresas participantes.

Apesar dessa capacidade instalada expressiva, a capacidade produtiva efetiva está abaixo de 180 mil toneladas/ano. A principal causa dessa subutilização é a escassez de matéria-prima, evidenciando que, embora exista infraestrutura para processar grandes volumes, o sistema de logística reversa ainda não consolida nem direciona quantidades suficientes de REEE para essas empresas.

Há uma forte concentração regional dessas empresas nas regiões Sul e Sudeste, principalmente no Estado de São Paulo, onde se localizam três das quatro maiores operadoras. Nesse contexto, a atuação descentralizada de pequenas e médias empresas é essencial para a capilaridade do sistema de LR.

Essas empresas de menor porte, embora operem com estruturas mais simples, destacam-se por adotar processos não destrutivos, que possibilitam melhor segregação e recuperação de materiais reutilizáveis. Já as empresas altamente automatizadas tendem a empregar métodos destrutivos, que podem causar mistura de materiais e reduzir o potencial de reaproveitamento de recursos.

4. Análise do Potencial das Minas Urbanas e Minerais Estratégicos

Os REEE são fontes de recursos secundários particularmente relevantes por conterem Minerais Críticos e Estratégicos (MCE).

A recuperação de MCE a partir de fontes secundárias é essencial para reduzir a dependência da mineração primária e mitigar riscos de suprimento de insumos críticos à transição energética.

- Impacto ambiental: a logística reversa e o processamento adequado dos REEE evitam o descarte incorreto de componentes potencialmente perigosos, como cromo, cádmio, mercúrio, chumbo e retardantes de chama presentes em plásticos. A reciclagem de MCE pode evitar 25% a 40% da demanda por mineração primária até 2050 para minerais como lítio, níquel, cobre e cobalto, reduzindo as emissões de gases de efeito estufa em até 80%.
- Recursos recuperáveis: minerais como lítio (essencial para baterias recarregáveis), cobre e alumínio (estratégicos para eletrificação) estão presentes em abundância nos REEE.

5. Tecnologias de Recuperação de Minerais Críticos

A recuperação de materiais valiosos das frações de REEE envolve tecnologias complexas.

As Placas de Circuito Impresso (PCI) constituem uma das frações mais valiosas dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, por apresentarem elevadas concentrações de metais de interesse econômico, como cobre (10–27%), ouro (20–1200 ppm), prata (200–3000 ppm) e paládio (10–300 ppm). No Brasil, entretanto, a maior parte das empresas realiza apenas o pré-processamento mecânico, envolvendo etapas como Trituração e Separação Granulométrica, e posteriormente exporta as frações metálicas concentradas para refinadores internacionais, como Lorene (Japão) e Umicore (Bélgica). Essa prática reduz significativamente o aproveitamento econômico e tecnológico nacional. As tecnologias de refino mais avançadas combinam pirometalurgia e hidrometalurgia, permitindo a recuperação de metais de alto valor agregado. No contexto brasileiro, a bio-hidrometalurgia — que emprega microrganismos na dissolução seletiva de metais — encontra-se em estágio de desenvolvimento intermediário (nível TRL baixo a médio), com destaque para projetos conduzidos pela Itatijuca Biotech, em parceria com a Sinctronics, voltados à aplicação industrial dessa rota inovadora.

No caso dos painéis fotovoltaicos, empresas brasileiras como SunR e Solar 55 empregam predominantemente processos mecânicos para a separação de componentes. Apesar de tecnicamente viáveis, esses processos configuram operações de baixo valor agregado (downcycling), uma vez que recuperam, em sua maioria, vidro, cobre e alumínio, enquanto as tecnologias avançadas utilizadas internacionalmente permitem a recuperação de silício (Si) e prata (Ag) de alta pureza, agregando maior valor econômico e tecnológico ao processo.

Quanto às baterias de íons de lítio (LIB), a reciclagem concentra-se majoritariamente nos cátodos, devido ao elevado valor de metais como cobalto (Co) e níquel (Ni). O Brasil tem apresentado avanços nesse segmento, com destaque para a atuação da empresa Energy Source.

O Brasil tem apresentado avanços no campo da recuperação de Elementos de Terras Raras (ETR), impulsionados pela iniciativa da Viridion Rare Earths, em cooperação com o Centro de Refino, Reciclagem e Inovação de Terras Raras (CRITR). Essa parceria busca escalar industrialmente as rotas de recuperação de ETR a partir de resíduos tecnológicos, promovendo a internalização de etapas de refino e agregando valor à cadeia produtiva nacional.

6. Discussão

A gestão de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE) no Brasil caracteriza-se por elevada complexidade, decorrente da heterogeneidade dos agentes envolvidos, da persistência de práticas informais em parte da cadeia e da fragmentação das rotas de destinação.

A análise realizada identificou dois gargalos estruturais que limitam a consolidação de um sistema eficiente de Logística Reversa (LR) de REEE no país: o logístico e o tecnológico-econômico.

O gargalo logístico está associado à baixa articulação entre os agentes da cadeia e à dificuldade de consolidação de volumes de resíduos em escala economicamente viável. A ausência de mecanismos eficazes de incentivo ao descarte adequado por parte dos consumidores, somada às limitações do Manifesto de Transporte de Resíduos (MTR) — instrumento de natureza autodeclaratória e sujeito a inconsistências —, compromete a rastreabilidade e a transparência dos fluxos de REEE. Esse cenário evidencia a necessidade de aprimoramento dos sistemas de informação e controle, com a adoção de ferramentas digitais de monitoramento e a integração de dados referentes às etapas de coleta, transporte e processamento.

O gargalo tecnológico e econômico, por sua vez, decorre do predomínio de operações de manufatura reversa restritas ao pré-processamento mecânico, como trituração e separação física, seguidas da exportação das frações metálicas de alto valor. Esse modelo limita o aproveitamento econômico nacional e evidencia o déficit de investimentos em tecnologias de refino e recuperação de Minerais Críticos e Estratégicos (MCE), como hidrometalurgia, pirometalurgia e biotecnologias aplicadas. Além disso, a alta concentração de capacidade instalada em poucas empresas de grande porte restringe a capilaridade territorial do sistema e dificulta a integração de pequenas e médias empresas à cadeia de valor.

Do ponto de vista regulatório, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Lei nº 12.305/2010) e o Decreto Federal nº 10.240/2020 instituíram a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos e estabeleceram metas progressivas de Logística Reversa até 2025. Contudo, a implementação prática dessas metas ainda é incipiente na maioria dos estados, apresentando maior consistência apenas em São Paulo, Minas Gerais e Paraná, que dispõem de regulamentações complementares no âmbito do licenciamento ambiental.

Outro gargalo relevante para a efetividade da logística reversa de eletroeletrônicos no Brasil é a ausência de transparência nos relatórios do Grupo de Acompanhamento de Performance (GAP). A falta de divulgação pública dos resultados compromete a avaliação independente do cumprimento das metas, reduz a credibilidade do sistema e limita a participação informada de stakeholders, pesquisadores e da sociedade civil no seu aprimoramento contínuo.

Além disso, a ausência de atualização do Decreto nº 10.240/2020 e de novas metas para o período pós-2025 configura uma lacuna regulatória significativa, com impactos diretos sobre a previsibilidade normativa e a atração de investimentos privados. Sem a revisão periódica e o fortalecimento dos mecanismos de monitoramento, há risco de descontinuidade das ações de economia circular e de enfraquecimento das cadeias de manufatura reversa e reciclagem.

Diante desse cenário, torna-se fundamental que o Governo Federal, em articulação com os entes federativos, fabricantes, recicladores e entidades gestoras, promova a atualização das metas de Logística Reversa, acompanhada de políticas de incentivo à inovação tecnológica, formalização do setor e fortalecimento institucional. Tais medidas são essenciais para consolidar a mineração urbana de REEE no país, ampliar a recuperação de materiais de alto valor agregado e alinhar o Brasil às metas internacionais de sustentabilidade e transição energética.

7. Conclusão

O Brasil possui um vasto e, em grande parte, inexplorado potencial de minas urbanas nos estoques de REEE.

Apesar da capacidade instalada relevante (mais de 285 mil toneladas/ano entre as principais empresas), o sistema ainda opera com subutilização, devido à ineficiência da logística reversa na consolidação de matéria-prima.

Para maximizar o potencial de recuperação de valor, especialmente dos MCE, é imperativo que o país:

- Aprimore a eficiência da Logística Reversa, fortalecendo a articulação entre consumidores, comerciantes, assistências técnicas e recicladores.
- Invista em tecnologias avançadas, promovendo o desenvolvimento e a adoção de técnicas de refino de alto valor (como hidrometalurgia e biometalurgia), de modo a reduzir a dependência da exportação de pré-processados.
- Assegure a disponibilização pública dos relatórios do GAP, condição essencial para garantir transparência, credibilidade e controle social sobre o desempenho da logística reversa de eletroeletrônicos.
- Fortaleça a fiscalização e a regulamentação, harmonizando legislações, aperfeiçoando sistemas de rastreabilidade e convertendo passivos ambientais em ativos econômicos.

A superação do atual cenário, fragmentado e tecnologicamente limitado, exige foco contínuo em inovação, integração digital e políticas públicas robustas que transformem o potencial das minas urbanas em uma fonte alternativa e sustentável de Minerais Críticos e Estratégicos.

8. 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.

9. Referências bibliográficas

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). ABNT NBR 15833: Manufatura reversa – aparelhos de refrigeração. Rio de Janeiro, 2018

ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). ABNT NBR 16156: Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos — Requisitos para atividade de manufatura reversa. Rio de Janeiro, 2013

BALDE, C.P., et al., 2024. The Global E-Waste Monitor 2024. Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential. United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – cohosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 120 p. Disponível:<https://ewastemonitor.info/the-global-e-waste-monitor-2024/>

BRASIL (2010). Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm.

BRASIL (2020). Decreto Federal nº 10.240, de 12 de fevereiro de 2020. Regulamenta o inciso VI do caput do art. 33 e o art. 56 da Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, e complementa o Decreto nº 9.177, de 23 de outubro de 2017, quanto à implementação de sistema de logística reversa de produtos eletroeletrônicos e seus componentes de uso doméstico. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/decreto/d10240.htm. Acesso em: 25/02/2024.

IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. Fundamentos para Políticas Públicas em Minerais Críticos e Estratégicos para o Brasil. 1.ed. - Brasília: 2024. 355p.

XAVIER, L.H. (2019). Mineração urbana e a gestão de resíduos eletroeletrônicos: Estado da arte do arcabouço legal e normativo. Rio de Janeiro.

XAVIER, L.H.D.S.M., & OTTONI, M.D.S.O. (2021). Mineração urbana: conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos.

Solubilização biológica de potássio a partir de resíduos de ardósia tratados termicamente na presença de *Burkholderia cepacia* e *Paenibacillus polymyxa*

Potassium biosolubilization from thermally treated slate residues mediated by *Burkholderia cepacia* e *Paenibacillus polymyxa*

Mariana Ruiz Frazão do Nascimento

Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

Cláudia Duarte Cunha

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Com o objetivo de reduzir a dependência da importação de fertilizantes químicos, muitas pesquisas têm sido direcionadas ao uso de bactérias capazes de biodisponibilizar macronutrientes presentes em rochas, incluindo o potássio. Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar o potencial de duas estirpes bacterianas (*Burkholderia cepacia* ATCC 25416 e *Paenibacillus polymyxa*) na solubilização do potássio presente em resíduos de ardósia oriundos de Minas Gerais (MG) e Santa Catarina (SC), previamente submetidos a tratamento térmico a 1200°C. Para isso, foram realizados ensaios de biossolubilização de potássio *in vitro* utilizando as estirpes bacterianas em meio Aleksandrov, com a adição do pó de rocha como fonte única de potássio. Foram avaliadas diferentes densidades de polpa (1% e 10% m/v), bem como a influência da agitação (estático e 150rpm). Os resultados obtidos mostraram que a maior concentração de potássio obtida (descontando controle abiótico) para o resíduo oriundo de MG foi de 8,80 mg.L⁻¹, na presença da bactéria *B. cepacia*, nos ensaios com agitação e 10% de densidade de polpa. Para o resíduo oriundo de SC, o melhor resultado foi obtido também na condição de maior densidade de polpa (6,70 mg.L⁻¹), na presença do microrganismo *P. polymyxa*, tanto no ensaio com agitação, quanto no estático (descontando controle abiótico). Dessa forma, as estirpes bacterianas avaliadas neste estudo demonstraram baixa capacidade de liberação de K a partir de resíduos de ardósia após tratamento térmico, sendo considerados insatisfatórios para aplicação nos processos de biossolubilização.

Palavras-chave: biossolubilização; pó de rocha; ardósia; potássio; microrganismos.

Abstract

In order to reduce dependence on imported chemical fertilizers, several studies have focused on the use of bacteria capable of enhancing the bioavailability of macronutrients from rocks, including potassium. In this context, the present study aimed to evaluate the potential of two bacterial strains (*Burkholderia cepacia* ATCC 25416 and *Paenibacillus polymyxa*) to solubilize potassium present in slate residues from Minas Gerais (MG) and Santa Catarina (SC), previously subjected to thermal treatment at 1200 °C. For this purpose, *in vitro* potassium biosolubilization assays were carried out using the bacterial strains in Aleksandrov medium, with the addition of rock powder as the sole potassium source. Different pulp densities (1% and 10% w/v) were evaluated, as well as the influence of agitation (static and 150 rpm). The results showed that the highest potassium concentration

obtained (discounting the abiotic control) for the residue from MG was 8.80 mg L^{-1} , in the presence of *B. cepacia*, under shaking conditions with a pulp density of 10%. For the residue from SC, the best result was also obtained under the higher pulp density condition (6.70 mg L^{-1}), in the presence of *P. polymyxa*, both under shaking and static conditions (discounting the abiotic control). Therefore, the bacterial strains evaluated in this study exhibited a low capacity to release potassium from thermally treated slate residues, being considered unsatisfactory for application in biosolubilization processes.

Keywords: biosolubilization; rock powder; slate; potassium; microorganisms.

1. Introdução

Dentre os nutrientes necessários para o desenvolvimento vegetal, o potássio é um nutriente essencial pois desempenha um papel crucial em diversos processos fisiológicos, incluindo fotossíntese, síntese de proteínas e enzimas, além de contribuir para a resistência a doenças, pragas, etc (MEENA et al., 2016, SATTAR et al., 2018; NAIN et al., 2023). Entretanto, uma grande parte do potássio contido nos minerais presentes no solo encontra-se em formas insolúveis e indisponíveis para as plantas, e a liberação natural desse nutriente demanda tempo, limitando a capacidade de fornecimento direto às plantas. Dessa forma, a demanda por K na produção agrícola é elevada, exigindo assim, uma aplicação intensiva de fertilizantes (ALVES et al., 2010; SCHUELER et al., 2021, GUIEIRO et al., 2024).

Com o objetivo de reduzir a dependência das importações de fertilizantes químicos e atender à crescente demanda agrícola, fontes alternativas de insumos, como os remineralizadores ou pós de rocha, têm demonstrado potencial para melhorar os índices de fertilidade do solo, principalmente como fontes alternativas de potássio (CASTRO et al., 2022). Porém, a eficiência da aplicação desses minerais está diretamente relacionada à disponibilidade desses nutrientes (NEVES et al., 2024). De acordo com Nascimento et al. (2008), a maioria dos minerais contendo potássio em sua rede cristalina, como feldspatos e micas, por exemplo, é insolúvel, sendo sua dissolução possível apenas a partir de forte ataque químico e tratamento térmico. Assim, uma alternativa promissora é a utilização de microrganismos eficientes na disponibilização biológica de potássio. Estudos demonstram que diversos grupos de microrganismos, incluindo bactérias e fungos, são capazes de solubilizar o potássio retido em minerais silicáticos por meio da produção de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, produção de exopolissacarídeos (EPS) e formação de biofilme, os quais promovem a dissolução de minerais, aumentando a liberação dos elementos presentes em sua estrutura (LIU et al., 2012; MEENA et al., 2015; PADHAN et al., 2019; SATTAR et al., 2019; NAIN et al., 2023; BASAK et al., 2020).

Dessa forma, a biossolubilização de potássio a partir de pós de rochas se apresenta como uma alternativa viável e sustentável, surgindo como uma potencial fonte para o desenvolvimento de fertilizantes alternativos. Buscando otimizar os resultados de liberação de potássio, o presente trabalho utilizou resíduos de ardósia após tratamento térmico a 1200°C , uma vez que esse procedimento pode favorecer a mobilização do potássio nos ensaios (TEIXEIRA et al., 2015).

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, por meio de ensaios *in vitro*, a capacidade da estirpe bacteriana *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 e do isolado bacteriano *Paenibacillus polymyxa*, em disponibilizar potássio presente em resíduos de ardósia após tratamento térmico, provenientes dos Estados de Minas Gerais e Santa Catarina, bem como identificar as melhores condições e parâmetros para otimização do processo de bioassolubilização.

3. Material e Métodos

Foi utilizada uma estirpe bacteriana, *Burkholderia cepacia* ATCC 25416, e uma estirpe isolada de rizosfera de solo identificada como *Paenibacillus polymyxa*, ambas provenientes do banco de coleção de culturas do Labiotec. Nos experimentos, foram utilizadas duas amostras de resíduo de ardósia (pó de rocha): uma proveniente de Santa Catarina (SC) e outra de Minas Gerais (MG), contendo 2,5% e 3% de K₂O em suas composições, respectivamente. As amostras foram submetidas a processo de expansão térmica a 1200°C. Os experimentos de bioassolubilização foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura Aleksandrov e os pós de rochas foram adicionados como única fonte de potássio nas concentrações de 1,0 % e 10% (m/v). As amostras foram previamente moídas para atingir a faixa granulométrica de 0,3 a 2,0 mm, mantendo a quantidade mínima definida na IN5 do MAPA de 10 de março de 2016, para fins comparativos em ensaios futuros com o uso da rochagem. O inóculo para cada estirpe foi padronizado em 5% (v/v), após a determinação das curvas de peso seco, alcançando concentrações iniciais de 10⁷ UFC/mL para *Burkholderia cepacia* e 10⁶ UFC/mL, para *Paenibacillus polymyxa*. O pH do meio de cultura foi ajustado para 7,0. Os ensaios foram conduzidos por 20 dias, a 30 °C, sob duas condições experimentais: com agitação (150 rpm) e estática. Todos os ensaios foram feitos em duplicata e os controles foram preparados com apenas o meio de cultura e o pó de rocha nas duas concentrações testadas. Ao final do experimento, as amostras foram centrifugadas a aproximadamente 7000 rpm, a 4 °C, por 20 minutos, e os sobrenadantes filtrados em 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. Os valores de extração de K obtidos pelos microrganismos (descontando o controle abiótico) variaram de 0,20 a 8,80 mg.L⁻¹. O maior valor de solubilização, após 20 dias de ensaio, foi observado utilizando 10% (m/v) do pó de rocha proveniente de MG, sob agitação de 150 rpm, pela estirpe *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 (8,80mg.L⁻¹). Para a estirpe *Paenibacillus polymyxa*, os melhores resultados foram obtidos com a densidade de polpa de 10 % (m/v) do pó de rocha proveniente de SC, tanto em ensaios estáticos quanto sob agitação a 150 rpm, atingindo 6,70 mg.L⁻¹ de potássio. Os valores obtidos para ambas as estirpes foram muito baixos, mas estão de acordo com os resultados obtidos na literatura (ANWAR et al., 2022; BOPIN; PRAJAPATI, et al., 2023, TRAM et al.,

2023; WANG et al., 2024). Além disso, os valores de extração de K extraído dos pós de rocha submetidos a tratamento térmico foram inferiores aos valores obtidos utilizando os mesmos resíduos de ardósia in natura (NASCIMENTO et al., 2024).

Tabela 1. Concentração e percentual de biossolubilização de potássio utilizando as estirpes *Paenibacillus polymyxa* e *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 – <i>P. polymyxa</i>	1	Agitado	5	2,6 ± 0,28	1,24
SC - <i>P. polymyxa</i>	10	Agitado	4,5	6,7 ± 0,92	0,32
SC - <i>P. polymyxa</i>	1	Estático	5,5	2,4 ± 0,28	1,14
SC - <i>P. polymyxa</i>	10	Estático	5,5	6,7 ± 0,85	0,32
MG - <i>P. polymyxa</i>	1	Agitado	4,5	0,60 ± 0,14	0,24
MG - <i>P. polymyxa</i>	10	Agitado	4,5	1,60 ± 0,14	0,06
MG - <i>P. polymyxa</i>	1	Estático	5,5	2,20 ± 0,49	0,88
MG - <i>P. polymyxa</i>	10	Estático	5,5	2,30 ± 0,85	0,09
Pó de Rocha + microrganismo	Densidade de polpa (%)	Condição do processo	pH final	K (mg.L ⁻¹)	Extração (%)
SC – <i>B. cepacia</i>	1	Agitado	2	0,65 ± 0,00	0,31
SC - <i>B. cepacia</i>	10	Agitado	3	5,80 ± 0,07	0,28
SC - <i>B. cepacia</i>	1	Estático	3	0,50 ± 0,35	0,24
SC - <i>B. cepacia</i>	10	Estático	3	5,90 ± 1,55	0,28
MG - <i>B. cepacia</i>	1	Agitado	2	0,9 ± 0,28	0,36
MG - <i>B. cepacia</i>	10	Agitado	3	8,80 ± 0,28	0,35
MG - <i>B. cepacia</i>	1	Estático	3	0,2 ± 0,00	0,08
MG - <i>B. cepacia</i>	10	Estático	3	3,80 ± 0,00	0,15

SC – Ardósia expandida proveniente de Santa Catarina; MG – Ardósia expandida proveniente de Minas Gerais.

Paenibacillus polymyxa (estirpe isolada); *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 (estirpe proveniente de coleção de cultura).

pH inicial: 7

Em todos os ensaios houve redução do pH acompanhada de aumento das concentrações de potássio em solução, sugerindo a produção de ácidos orgânicos pelas estirpes testadas. A diminuição do pH promove a liberação de prótons, o que favorece o processo de solubilização (GROUDEV, 1987; ZARJANI et al., 2013; PARMAR; SINDHU, 2013; SATTAR et al., 2018).

Com relação às porcentagens de extração de K obtidas nos ensaios com *Paenibacillus polymyxa*, na presença de ambos os resíduos (MG e SC), os maiores valores ocorreram com a menor densidade de polpa (1% m/v), tanto nos ensaios agitados, quanto nos estáticos. Esses resultados indicam que a utilização de uma menor relação sólido/líquido favorece a solubilização. Para *Burkholderia cepacia* ATCC 25416, as concentrações de K

extraído permaneceram sem grandes variações entre as condições de agitação e estática, utilizando tanto 1% quanto 10% (m/v) de densidade de polpa.

Também foi observado que os ensaios conduzidos na presença dos microrganismos apresentaram percentuais de extração de potássio que variaram de 18% a 267% quando comparados ao ensaio controle (dados não apresentados). Porém, tais resultados obtidos com os resíduos submetidos a tratamento térmico foram inferiores aos obtidos em experimentos anteriores com o mesmo resíduo *in natura*. Apesar dos valores positivos de extração frente ao ensaio controle, os resultados demonstraram que o tratamento térmico dos resíduos não favoreceu os ensaios de biossolubilização na presença dos microrganismos *P. polymyxa* e *B. cepacia*.

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. O melhor resultado de extração foi de 8,80 mg.L⁻¹, obtido no ensaio com agitação e 10% de densidade de polpa para o microrganismo *Burkholderia cepacia*, utilizando o resíduo proveniente de Minas Gerais (MG). Na presença do microrganismo *Paenibacillus polymyxa*, o maior valor de extração de potássio foi de 6,70 mg.L⁻¹ utilizando o resíduo oriundo de Santa Catarina (SC), com a densidade de polpa de 10% (m/v), nos ensaios com e sem agitação. Apesar dos resultados positivos de extração em relação aos controles abióticos, foi observado que o uso dos pós de rocha submetidos a tratamento térmico prejudicou a liberação de potássio, quando comparado aos ensaios com o pó de rocha *in natura*. Portanto, nas condições avaliadas, o uso desses pós de rocha tratados termicamente não se mostrou adequado para aplicação em processos de biossolubilização de potássio.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Centro de tecnologia Mineral pela estrutura para realização dos ensaios, à orientação da Dra. Cláudia Duarte da Cunha, ao CNPq pela bolsa concedida no âmbito do programa de capacitação Institucional (PCI – CETEM), à FINEP pelo apoio financeiro, à Coordenação de análises minerais (COAMI) e ao pesquisador Luiz Carlos Bertolino pela realização das análises de caracterização.

7. ReferênciasBibliográficas

- 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.
- 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.
- 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.

BOPIN, S.; PRAJAPATI, K. Isolation, screening and molecular characterization of potassium solubilizing Actinomycete *Streptomyces tacamensis* (KSA16). **Biosciences Biotechnology Research Asia**. v. 20, n. 3, p 1003-1013, 2023.

CASTRO, J.P.L.; LEANDRO, W.M.; BRAIL, E.P.F.; FERREIRA, K.R.S; OLIVEIRA, C.B.A.; PASSOS, P.B. Eficiência Agronômica de Remineralizador do Solo de Micaxisto na Sucessão Milheto-Soja. **Research, Society and Development**. v. 11, n. 14, 2022.

GUIEIRO, C.S. M; MOREIRA, P.E.; RODRIGUES, V.A.; REIS, D.P.; LAGE, L.C.A.; SOUZA, F.F.; PAIVA, C.O.; MARRIEL, I.E. Biossolubilização de potássio por microrganismos *in vitro* a partir da rocha FMX. 34º congresso nacional de milho e sorgo, 2024.

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.

LIU, C.G.; PLUMB, J.; HENDRY, P. Rapid specific detection and quantification of bacteria and archaea involved in mineral sulfide bioleaching using real-time PCR. **Biotechnology and Bioengineering**. v. 94, p. 330-336, 2006.

NASCIMENTO, M.; MONTE, M.B.M.; LAUREIRO, F.E.L. Agrominerais/potássio. In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e especificações. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. Cap. 8. p.173-200.

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 released 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.

NASCIMENTO, M.R.F.; CUNHA, C.D. Avaliação do potencial de solubilização de potássio em resíduos de ardósia por microrganismos. **Jornada PCI**, 2024.

NEVES, D.S.C.; NEVES, E.F.B.; REIS, A.M.; NASCIMENTO, K.A.S.; SOUZA, D.S.; MEDEIROS, J.P.S.; NEVES, O.S.C.; HOTZA, D. Efeito da aplicação de pó de rocha (nefelinasienito) como remineralizador de solo sobre a nutrição e a produção de massa de milheto e eucalipto. 63º congresso Brasileiro de Química, 2024.

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.

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. **AppliedSoilEcology**. p. 1-14, 2018.

SATTAR, A.; NAVEEDA, M.; ALIA, M.; ZAHIRA, Z.; NADEEMB, S.; YASEENA, M.; MEENAC, V.S.; FAROOQD, M.; SINGHE, R.; RAHMANF, M.; MEENA, H.N. Perspectives ofpotassiumsolubilizingmicrobes in sustainablefoodproduction system: a review. **AppliedSoilEcology**. v. 133, p. 146-159, 2019.

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.

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 NinhHai district, NinhThuan 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. **ArchivesofAgronomyandSoil Science**. v. 59, n.12, p. 1713-1723, 2013.

WANG, Z.; LIU, M.; LIU, X.; BAO, Y.; WANG, Y. Solubilizationof K and P nutrientsfromcoal gangue by *Bacillusvelezensis*. **Appliedand Environmental Microbiology**. v. 90, n. 11, p 1-15, 2024.

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 e um forno-mufla, a fim de validar os resultados obtidos pelo TGA. Recuperações satisfatórias (entre 90% e 110%) para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados, além de valores satisfatórios de RSD (abaixo de 10%).

Palavras-chaves: minerais estratégicos, perda por calcinação, analisador termogravimétrico, fluorescência de raios-X.

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 and a muffle furnace, to validate the results obtained by TGA. Satisfactory recoveries (between 90% and 110%) for both techniques were observed for the CRM studied, in addition to satisfactory RSD values (below 10%).

Keywords: strategic minerals, loss on ignition, thermogravimetric analyzer, X-ray fluorescence.

1. Introdução

A caracterização química dos minerais estratégicos é fundamental dada sua importância. Para analisar amostras sólidas, líquidas ou em pó, utiliza-se amplamente a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX), que abrange elementos desde o berílio até o urânio.

Para uma análise acurada de FRX, é crucial determinar o percentual de perda por calcinação (PPC) para identificar a quantidade de material volátil na amostra. Esse valor é, então, utilizado no cálculo dos teores dos elementos quantificados pela FRX. O procedimento de PPC mede a perda de massa ao aquecer a amostra a altas temperaturas, podendo ser feito em fornos-mufla ou analisadores termogravimétricos (TGA).

O TGA é considerado mais prático e automatizado, pois oferece controle preciso de temperatura e atmosfera. Já o forno-mufla, embora tenha um custo menor, exige várias etapas, tornando o processo mais laborioso, demorado e suscetível a erros.

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 o minério sulfetado tende 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 cinco diferentes materiais de referência certificados (MRCs). Os materiais de referências selecionados foram uma rocha Andesita (CGL 009), um minério sulfetado (CBPA-1), uma bauxita (BXPA-3), um minério não-sulfetado (DC86303) e um minério de terras raras (DC86312). 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, foi feita uma mudança nos parâmetros do método utilizado no projeto anterior, que é a utilização de um gás inerte (nitrogênio) durante a análise, buscando evitar a oxidação do sulfeto. 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 009	1,39	1,38	99,3	3,1
CBPA-1	3,80	3,52	93	0,77
BXPA-3	28,2	27,6	98	0,78
DC86303	1,48	1,52	103	2,1
DC86312	6,80	6,93	102	0,98

Tabela 2. Resultados de PPC certificados e medidos no TGA.

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
CGL 009	1,39	1,30	93,2	3,7
CBPA-1	3,80	3,80	100,1	0,68
BXPA-3	28,2	28,4	101	< 0,1
DC86303	1,48	1,44	97,2	1,93
DC86312	6,80	6,66	98	0,57

Ambas as metodologias demonstraram ser eficazes e robustas para a determinação de PPC na maioria das amostras geológicas e de minérios analisadas. De acordo com os critérios de aceitação definidos, todos os resultados foram considerados satisfatórios. Embora ambas as técnicas tenham fornecido resultados válidos para os demais MRCs, a superioridade do TGA para a amostra sulfetada é clara. Além da exatidão comprovada, o método TGA apresenta vantagens operacionais, como o controle preciso da atmosfera e da temperatura e a automação do processo, em contraste com o procedimento manual, demorado e mais suscetível a erros do forno-mufla.

5. Conclusão

Os resultados indicaram que recuperações satisfatórias para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados. Todos os valores de RSD foram satisfatórios para ambas as técnicas. Logo, isso confirma a importância de se utilizar um gás inerte para as análises feitas no TGA.

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: 10/10/2025.

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.

MÁRIA FOLDVÁRI. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Geological Institute Of Hungary, 2011.

Avaliação do risco à saúde humana pela ingestão de pescado contaminado por mercúrio na Bacia do Rio Branco, Roraima

Human health risk assessment from the consumption of mercury-contaminated fish in the Branco River Basin, Roraima

Thainá de Lima Farinconh

Bolsista PCI, Bióloga.

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

Resumo

Este estudo avaliou o risco à saúde humana associado à ingestão de peixes contaminados por mercúrio (HgT) na bacia do Rio Branco, Roraima. Foram coletados 143 peixes em maio (cheia) e setembro (vazante) de 2024, abrangendo 16 e 21 espécies, respectivamente. Observou-se redução nas concentrações médias de HgT entre a cheia (0,40 mg/kg) e a vazante (0,28 mg/kg). Peixes carnívoros apresentaram maiores níveis de mercúrio, refletindo bioacumulação e biomagnificação, com valores próximos ou superiores (0,5 mg/kg). A avaliação de risco resultou em Quociente de Perigo (QP) acima de 1 em quase todos os cenários, especialmente para populações indígenas e ribeirinhas com alto consumo de pescado. Populações urbanas apresentaram risco menor devido ao consumo de peixes de piscicultura. Os resultados reforçam a necessidade de monitoramento contínuo e estratégias de manejo para proteger a saúde humana na região.

Palavras-chave: mercúrio; metilmercúrio; bioacumulação; peixes; Bacia do Rio Branco.

Abstract

This study evaluated the human health risk associated with the consumption of fish contaminated with total mercury (HgT) in the Branco River basin, Roraima, Brazil. A total of 143 fish were collected in May and September 2024, covering 16 and 21 species, respectively. A reduction in mean HgT concentrations was observed between the flood season (0.40 mg/kg) and the dry season (0.28 mg/kg). Carnivorous fish showed higher mercury levels, reflecting bioaccumulation and biomagnification, with values close to or exceeding the safe consumption limit (0.5 mg/kg). Risk assessment indicated a Hazard Quotient (HQ) above 1 in almost all scenarios, particularly for indigenous and riverine populations with high fish consumption. Urban populations presented lower risk due to the consumption of farmed fish. The results highlight the need for continuous monitoring and management strategies to protect human health in the region.

Keywords: mercury; methylmercury; bioaccumulation; fish; Branco River Basin.

1. Introdução

O mercúrio é reconhecido como um poluente global devido à sua capacidade de ser transportado a longas distâncias pela atmosfera, impactando regiões remotas e distantes das fontes de emissão. A mineração artesanal e de pequena escala de ouro (MAPE/ASGM) constitui uma das principais fontes de mercúrio atmosférico, responsável por cerca de 37 % a 40 % das emissões globais (AMAP; UNEP, 2013). Na Amazônia, o avanço dos garimpos ilegais e a queima do amálgama de ouro — que libera vapor de mercúrio — têm gerado crescente preocupação, especialmente no território Yanomami, onde há suspeitas de contaminação em peixes da bacia do rio Branco, em Roraima, e potenciais riscos à saúde das populações locais (FARINCHÓN & CASTILHOS, 2024).

Em ambientes aquáticos, o mercúrio inorgânico é convertido em metilmercúrio (MeHg), forma orgânica altamente tóxica que se bioacumula e biomagnifica ao longo da cadeia trófica, atingindo maiores concentrações em peixes carnívoros (DRISCOLL et al., 2013; DOMINGUES et al., 2024). A ingestão de pescado contaminado constitui a principal via de exposição humana ao MeHg, uma neurotoxina com efeitos graves sobre o sistema nervoso, prejudicando o desenvolvimento fetal (HARADA, 1978).

A contaminação do pescado por metilmercúrio é um dos impactos mais severos da poluição mercurial, sobretudo em comunidades indígenas e ribeirinhas que dependem do peixe como principal fonte proteica (HA et al., 2017; HATUKARA, 2020). Estudos indicam que os níveis de mercúrio em cabelo nessas populações frequentemente ultrapassam limites seguros.

A dinâmica hidrológica de Roraima influencia diretamente a contaminação por mercúrio. O Rio Branco, principal curso d'água do estado, apresenta forte sazonalidade, com período chuvoso entre maio e setembro e estiagem de outubro a abril (SOUZA et al., 2019). Essas variações alteram a disponibilidade de matéria orgânica e as condições redox dos sedimentos, afetando as taxas de metilação e, consequentemente, os níveis de mercúrio no pescado (FILLMANN et al., 2020).

As hipóteses deste estudo são: (i) o consumo de pescado do Rio Branco representa risco à saúde humana; (ii) as concentrações de mercúrio em peixes do alto e baixo Rio Branco variam sazonalmente; (iii) as populações urbanas, por apresentarem menor consumo de peixe e acesso a pescado de piscicultura, tendem a mostrar menores níveis de exposição e de riscos do que as populações indígenas e ribeirinhas que dependem desse recurso como sua principal fonte de proteína.

2. Objetivo

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 da bacia do Rio Branco- RR.

3. Material e Métodos

3.1 Protocolo de coleta

Para a coleta de peixes foi utilizado o protocolo do Laboratório de Especialização Ambiental – LEMA do CETEM, atendendo os seguintes parâmetros: coordenadas geográficas, esforço de pesca e petrecho utilizado; 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 (quando disponível).

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 143 peixes ao longo da bacia do Rio Branco, em duas Unidades de Conservação Federal: na Estação Ecológica de Niquié, em maio, e no Parque Nacional da Serra da Mocidade, em setembro de 2024. 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, preparadas para as análises de mercúrio.

3.3 Análise de mercúrio

A quantificação de mercúrio total (HgT) nas amostras de tecido muscular dos peixes foi realizada no LEMA/CETEM e no Laboratório de Estudos Ambientais Olaf Malm (UFRJ). No LEMA, as análises foram conduzidas por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) acoplada a acessório de Decomposição Térmica (TD), utilizando o equipamento LUMEX, sem necessidade de pré-tratamento das amostras. O limite de detecção (LD) do método foi de 0,0005 mg/kg e o limite de quantificação (LQ) de 0,009 mg/kg. No Laboratório de Estudos Ambientais Olaf Malm, empregou-se a mesma técnica, e amalgamação do mercúrio liberado da amostra por comustão, utilizando o equipamento DMA-80 Milestone, também sem necessidade de pré-tratamentos. O método apresentou menor LD de 0,00001 mg/kg e LQ de 0,0001 mg/kg. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, visando o controle de precisão analítica. Além disso, a cada lote de 30 amostras analisadas foi utilizado um Material de Referência Certificado (MRC) para controle de qualidade e verificação da exatidão 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), em nível de rastreamento. A via de exposição considerada foi a ingestão de pescado. O teor de mercúrio em peixes foi calculado, primeiramente, considerando os valores médios de mercúrio total para todos os peixes, posteriormente, 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 metilmercurio ($\text{mg}/\text{kg} \cdot \text{dia}^{-1}$) é resultado da multiplicação da concentração do contaminante pela taxa diária de ingestão de pescado, dividido pelo peso corporal, ($D = C \cdot Co/P$), onde: C: concentração do metilmercúrio no peixe, considerando o limite

superior de 95% da média; 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 efeitos não cancerígenos. Assim, calcula-se o Quociente de Perigo (QP), que é a razão entre a dose diária e a dose de referência oral (RfD) para metilmercúrio ($RfD = 0,0001 \text{ mg/kg.dia}^{-1}$). Quando o valor de 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 à saúde durante a toda a vida em função desta específica exposição.

4. Resultados e Discussão

Tabela 1. Teores médios (e desvio padrão) de HgT (mg/kg) em peixes coletados na Bacia do Rio Branco em distinta sazonalidade (n)= número de peixes.

Época	Maio	Setembro
Hábito Alimentar		
Carnívoro	$0,91 \pm 0,79$ (18)	$0,42 \pm 0,37$ (29)*
Não carnívoro	$0,18 \pm 0,16$ (41)	$0,23 \pm 0,30$ (55)
Total	$0,40 \pm 0,55$ (59)	$0,28 \pm 0,33$ (84)

*p<0,005

A tabela apresenta as médias e desvios-padrão das concentrações de mercúrio total (HgT; mg/kg) em tecido muscular de peixes coletados nos períodos de maio e setembro, correspondendo, respectivamente, ao período de enchente e de vazante, está uma transição para a estiagem na região de Roraima. Foram coletadas 16 espécies diferentes em maio e 21 espécies em setembro, o que mostra uma diversidade considerável de peixes analisados.

De forma geral, observou-se uma redução nas concentrações médias de HgT entre maio ($0,40 \pm 0,55$ mg/kg) e setembro ($0,28 \pm 0,33$ mg/kg). Essa diferença sugere que a variação do nível do rio Branco influencia a disponibilidade e a incorporação do mercúrio nos peixes. Durante a cheia, o aumento da matéria orgânica e os processos de falta de oxigênio nos sedimentos favorecem a transformação do mercúrio inorgânico em metilmercúrio (MeHg), que é mais facilmente absorvido pelos organismos aquáticos (FILLMANN et al., 2020; SOUZA et al., 2019).

Ao analisar os peixes por nível trófico, as diferenças se tornam mais claras. Os peixes carnívoros apresentaram concentrações médias bem mais altas ($0,91 \pm 0,79$ mg/kg em maio e $0,42 \pm 0,37$ mg/kg em setembro) do que os não carnívoros ($0,18 \pm 0,16$ mg/kg e $0,23 \pm 0,30$ mg/kg, respectivamente). Esse padrão confirma os processos de bioacumulação e biomagnificação, nos quais espécies predadoras acumulam mais mercúrio por estarem nos

níveis superiores da cadeia alimentar e viverem mais tempo (DRISCOLL et al., 2013; DOMINGUES et al., 2024). Além disso, algumas espécies carnívoras apresentaram médias próximas ou acima de 1 mg/kg, ultrapassando o limite máximo permitido pela legislação brasileira para consumo humano (1 mg/kg, ANVISA, 2013), o que aponta para um risco potencial à saúde de populações que consomem esse tipo de peixe regularmente. Em contraste, os peixes não carnívoros apresentaram níveis baixos, inclusive abaixo limite máximo permitido pela legislação brasileira para consumo humano para peixes não-carnívoros (0,5 mg/kg, ANVISA, 2013), relativamente estáveis entre os períodos, reforçando sua menor contribuição para a exposição humana ao mercúrio.

Foi realizado o teste t de student e foi percebido que as amostras são estatisticamente iguais quando comparado as médias gerais de HgT e peixes não carnívoro em peixes coletados em maio e setembro, mas quando fizemos o teste t de student para os peixes carnívoros coletados nos dois momentos diferentes de coleta foi percebido que são estatisticamente diferentes.

De modo geral, os resultados indicam que o período de cheia está associado a maior contaminação mercurial em peixes carnívoros, enquanto na estiagem as concentrações tendem a reduzir. Esses achados mostram como a sazonalidade amazônica afeta a dinâmica do mercúrio e destacam a importância do monitoramento contínuo para avaliar os riscos à biota aquática e à saúde humana em áreas impactadas pela atividade garimpeira na bacia do rio Branco.

Tabela 2. Avaliação de Risco à Saúde Humana por Exposição Ambiental a Metilmercúrio via ingestão de peixes em 5 cenários de exposição no contexto da bacia hidrográfica do Rio Branco-RR.

População	Cenário de Exposição	Taxa de ingestão diária (g/dia)	Dose (mg/kg) (\bar{x} HgT Maio)	Dose (mg/kg) (\bar{x} HgT Setembro)	Quociente de Perigo - QP (\bar{x} HgT peixes Maio)	Quociente de Perigo - QP (\bar{x} HgT peixes Setembro)
Urbana	C1	6	0,0001	0,0001	1,23	0,76
	C2	13	0,0003	0,0002	2,66	1,65
	C3	50	0,0010	0,0006	10,24	6,35
Ribeirinhos e/ou Indígenas	C4	100	0,0020	0,0013	20,49	12,70
	C5	200	0,0041	0,0025	40,97	25,40

Referências para taxa de ingestão: ingestão: C1 (COLLA, 2019); C2 (FERREIRA, 2023); C3, C4 e C5 (VASCONCELOS, 2022); QP= Quociente de Perigo.

A Tabela 2 apresenta cinco cenários de exposição baseados em diferentes taxas de consumo de pescado e no teor do limite superior de 95% da média de HgT dos peixes coletados em maio (0,38 mg/kg; n=59) e em setembro (0,27 mg/kg; n=84). Apenas o cenário C1 não apresentou risco para setembro, todos os demais cenários resultaram em riscos à saúde humana, em maio e em setembro. As taxas de consumo adotadas para contextos urbanos foram inferiores à média nacional (9–12 kg/ano ou ~30 g/dia; FAO, 2014), pois, enquanto na Amazônia o consumo médio é de 44 kg/ano (~120 g/dia; FAO, 2020), em Roraima, estimativas de 2006 indicam 8,85 kg/ano (~24 g/dia; MATTHIENSEN et al., 2009). Mesmo com consumo reduzido, o Quociente de Perigo (QP) ultrapassou 1 na maioria dos cenários, indicando riscos à saúde humana.

Analizando apenas a ingestão de peixes carnívoros, os valores de HgT em maio (0,86 mg/kg; n=10) resultaram em QP acima de 1, enquanto apenas os cenários de consumo de 6 g/dia e 13 g/dia de peixes não carnívoros (n=33) ficaram abaixo de 1.

Em setembro, somente o cenário de 6 g/dia apresentou QP inferior a 1, tanto para peixes carnívoros (0,40 mg/kg; n=29) quanto para não carnívoros (0,22 mg/kg; n=55). Populações indígenas e ribeirinhas, com consumo superior a 200 g/dia, apresentaram QP acima de 40, evidenciando alta exposição.

Para a população urbana de Boa Vista, o risco é menor, provavelmente devido ao consumo predominante de carne bovina e peixes de piscicultura, que recebem ração e por isso acumulam menores quantidades de metilmercúrio do meio ambiente. Em 2022, a produção aquícola no estado foi de 19.200 toneladas (Anuário Peixe BR, 2023), reforçando essa prática alimentar segura.

5. Conclusão

As hipóteses deste estudo são: (i) o consumo de pescado do Rio Branco representa risco à saúde humana; (ii) as concentrações de mercúrio em peixes do alto e baixo Rio Branco variam sazonalmente; (iii) as populações urbanas, por apresentarem menor consumo de peixe e acesso a pescado de piscicultura, tendem a mostrar menores níveis de exposição e de riscos do que as populações indígenas e ribeirinhas que dependem desse recurso como sua principal fonte de proteína.

De forma geral, os resultados indicam que, apesar da redução nas concentrações médias de mercúrio total nos peixes entre os períodos de cheia e estiagem, o risco à saúde humana permanece elevado, especialmente para populações ribeirinhas e indígenas que consomem grandes quantidades de pescado, sobretudo espécies carnívoras. O Quociente de Perigo (QP) acima de 1 na maioria dos cenários evidencia que a ingestão de peixes locais pode representar ameaça significativa à saúde, enquanto a população urbana apresenta risco menor devido ao consumo predominante de carne bovina e peixes de piscicultura. Esses achados reforçam a importância do monitoramento contínuo da contaminação por mercúrio e da adoção de medidas de manejo e orientação alimentar para reduzir a exposição humana na bacia do rio Branco.

6. Agradecimentos

As autoras agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela concessão da bolsa, à MSc. Lillian 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**. Geneva: UN Environment Programme, 2013.

COLLA, P. **Consumo de pescado em populações urbanas brasileiras: estimativas e impactos na saúde**. Revista Brasileira de Saúde Ambiental, v. 14, n. 2, p. 45-54, 2019.

DOMINGUES, R.B.; et al. **Mercury levels in fish and human exposure in the Brazilian Amazon**. Environmental Research, v. 215, p. 114-122, 2024.

DRISCOLL, C.T.; et al. **Mercury contamination in freshwater ecosystems in the United States**. Environmental Science & Technology, v. 47, n. 10, p. 4967-4979, 2013.

FAO. **The State of World Fisheries and Aquaculture 2014**. Rome: FAO, 2014.

FAO. **Fish consumption in the Amazon region**. Rome: FAO, 2020.

FILLMANN, G.; et al. **Seasonal dynamics of mercury in the Amazonian aquatic food web**. Science of the Total Environment, v. 703, p. 134-142, 2020.

FERREIRA, A. **Padrões de consumo de pescado urbano no Brasil**. Saúde e Sociedade, v. 32, n. 1, p. 101-110, 2023.

HARADA, M. **Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution**. Critical Reviews in Toxicology, v. 7, n. 1, p. 1–21, 1978.

HATUKARA, P. **Mercury exposure in riverine and indigenous populations**. Environmental Toxicology, v. 35, n. 4, p. 412-423, 2020.

HA, K. et al. **Health risks from mercury in Amazonian fish**. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 141, p. 42-50, 2017.

IRIS – USEPA. **Integrated Risk Information System – Methylmercury**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2014.

MATTHIENSEN, A.; et al. **Consumo de pescado na população de Roraima**. Revista Brasileira de Nutrição, v. 22, n. 3, p. 205-212, 2009.

SOUZA, R.; et al. **Seasonal influence on mercury bioavailability in the Branco River**. Environmental Pollution, v. 247, p. 98-106, 2019.

VASCONCELOS, F. **Avaliação de risco por ingestão de peixe na Amazônia**. Amazônia Ciência & Saúde, v. 8, n. 2, p. 35-46, 2022.

SYSTEMATIC REVIEW. **Mercury exposure in Amazonian populations: a review**. Environmental Health Perspectives, v. 132, p. 1-15, 2024.

Avaliação da eficiência de resinas seletivas na remoção de boro em amostras fundidas – Estratégias para evitar efeito memória em análises por ICP-MS

Evaluation of the efficiency of selective resins in the removal of boron from fused samples – Strategies to prevent memory effect by ICP-MS analyses

Viviane Maia Teixeira
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A caracterização multielementar de amostras minerais por técnicas espectrométricas como absorção atômica, ICP-OES e ICP-MS requerem pré-tratamento da amostra por digestão e obtenção de soluções adequadas para tal. A técnica de fusão da amostra com boratos seguida de digestão com HNO₃ é uma ótima alternativa à digestão direta da amostra (sem fusão) com utilização de ácidos perigosos como HF e HClO₄. No entanto, a solução obtida a partir de fusão com boratos conterá alto teor de sólidos dissolvidos total (SDT) inadequada às análises espectrométricas, principalmente para determinação de baixos teores elementares. Especificamente no caso de análises por ICP-MS, além do alto SDT, o alto teor de Boro (B) nas soluções é prejudicada pelo efeito de memória do B contido nas soluções no espectrômetro, associado à forte tendência desse elemento adsorver nas superfícies do sistema de introdução de amostras, como nebulizadores, câmaras de spray e cones. A possibilidade de retirada do B da solução para determinação multielementar por ICP-MS pode viabilizar o uso da técnica. Nesse trabalho, será investigada a diminuição da concentração de boro em soluções digeridas obtidas de fusões de amostras minerais com boratos, usando resinas de trocas iônicas Amberlite IRA 743 e AmberChrom em diferentes condições experimentais para que seja possível a quantificação multielementar por ICP-MS.

Palavras-chave: boro; efeito memória; ICP-MS; resina; troca iônica.

Abstract

The multielement characterization of mineral samples using spectrometric techniques such as Atomic Absorption, ICP-OES, and ICP-MS requires sample pretreatment through digestion and preparation of suitable solutions for analysis. The sample fusion technique with borates followed by digestion with HNO₃ is an excellent alternative to direct acid digestion (without fusion), which involves the use of hazardous acids such as HF and HClO₄. However, the solution obtained from borate fusion contains a high total dissolved solids (TDS) content, which is unsuitable for spectrometric analyses, especially for the determination of trace elemental concentrations. Specifically, in the case of ICP-MS analyses, in addition to the high TDS, the high boron (B) content in the solutions is problematic due to the memory effect of boron in the spectrometer, associated with its strong tendency to adsorb onto the surfaces of the sample introduction system components, such as nebulizers, spray

chambers, and cones. The possibility of removing boron from the solution prior to multielement determination by ICP-MS could make the use of this technique feasible. In this work, the reduction of boron concentration in digested solutions obtained from the fusion of mineral samples with borates will be investigated using ion exchange resins Amberlite IRA 743 and AmberChrom under different experimental conditions, in order to enable accurate multielement quantification by ICP-MS.

Keywords: boron; memory effect; ICP-MS; resin; ion exchange.

1. Introdução

A caracterização multielementar de amostras minerais por técnicas espectrométricas como absorção atômica, ICP-OES e ICP-MS requerem pré-tratamento da amostra por digestão e obtenção de soluções adequadas para tal. A técnica de fusão de amostras com boratos seguida de digestão por HNO₃ é uma ótima alternativa por não requerer a utilização de ácidos perigosos como HF e HClO₄. No entanto a solução obtida conterá alto teor de sólidos dissolvidos que nem sempre é adequada às análises espectrométricas, principalmente para determinação de baixos teores elementares. Especificamente no caso de análises por ICP-MS, o alto teor de B nas soluções é dificultada ou inviabilizada pelo efeito de memória do Boro (B) contido nas soluções no espectrômetro. A possibilidade de retirada do B da solução para determinação multielementar por ICP-MS pode viabilizar o uso da técnica. Diversos métodos físico-químicos têm sido empregados na remoção de boro. Entre os principais processos estudados na remoção de boro estão: precipitação e coagulação, adsorção em óxidos (SIMONNOT, 2000), adsorção em carvão ativado ou celulose (CHOI, 1979), troca iônica com resinas básicas (PETERSON, 1975), extração por solventes após complexação (PILIPENKO, 1990), filtração por membranas associada à complexação (SMITH, 1995) e utilização de resinas seletivas para boro, nas quais dióis atuam como agentes complexantes (LYMAN AND PREUSS, 1957; KUNIN AND PREUSS, 1964; DESON AND ROSSET, 1968).

Resinas de troca iônica seletivas para boro, feitas de poliestireno macroporoso e funcionalizadas com grupos N-metil-D-glucamina, são altamente eficazes na remoção de boro em soluções aquosas (BAEK et al, 2007; YILMAZ et al, 2005; ARIAS et al, 2011; LU et al, 2004; DARWISH et al, 2015).

Baek et al, 2007; Yilmaz et al, 2005; Arias et al, 2011; Lu et al, 2004; Xiao et al, 2003, aplicaram resina Amberlite IRA743 com diferentes tamanhos de partícula de 0,4–0,6 mm e testaram diferentes condições para remoção de boro de águas residuais e do mar. Darwish et al, 2015 estudaram o processo de remoção de boro da água com frações de resina Amberlite IRA743 de diferentes tamanhos de partículas de 1–45, 150–180 e 500–700 µm em uma faixa de concentração de boro de 1,5–15,0 mg/L. Com olhar químico a composição da resina é favorável para se utilizar em soluções contendo boro, pois os dois grupos hidroxila adjacentes na N-metil-D-glucamina permitem formação de complexos estáveis com ácido bórico e boratos. Nesse processo, há liberação de um próton (H⁺). Se esse próton não for neutralizado, o pH da solução cai, o que pode causar a hidrólise do complexo e liberar o boro novamente para a água. A amina terciária do grupo N-metil-D-glucamina atua como uma “esponja de prótons”: neutraliza o H⁺ liberado, mantendo o pH estável e garantindo a eficiência da remoção

de boro (Darwish et al, 2015; JACOB et al, 2007). Xiao et al em 2003 testou a extração do boro de soluções aquosas usando a resina IRA 743. O estudo demonstrou que a resina Amberlite IRA 743 apresentou alta seletividade para boro, devido à sua capacidade de complexar espécies de borato formadas em soluções fracamente básicas.

A alta sensibilidade da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) torna esta técnica extremamente atrativa para determinações confiáveis e rápidas, inclusive em matrizes complexas. No entanto, soluções multielementar que contenham boro mesmo que em níveis ultratraços, pode ser preocupante para o funcionamento do equipamento devido a possibilidade de ocorrer efeito memória. Esse fenômeno está associado à forte tendência do boro de interagir e se adsorver nas superfícies do sistema, comprometendo desde a entrada da amostra até o detector. Então, antes de introduzir a amostra no espectrômetro de massa, é necessário eliminar o boro da solução e evitar interferências indesejadas.

Neste estudo, a aplicabilidade do método utilizando as resinas seletivas IRA 743 e a AmberChrom foi investigada para a remoção de boro de soluções diluídas viabilizando a possibilidade de utilizar ICP-MS para a caracterização multielementar. Vale ressaltar que as amostras foram introduzidas previamente em um Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) para garantir a eficiência da remoção de boro e não comprometer o ICP-MS.

2. Objetivo

Remover o boro de amostras fundidas com metaborato de lítio para possível caracterização multielementar por ICP-MS.

Objetivos específicos

- Investigar a redução da concentração de boro em amostras submetidas a fusões ácidas utilizando resinas de troca iônica como Amberlite IRA 743 e AmberChrom, inicialmente por ICP-OES.
- Avaliar a eficiência das resinas na remoção de boro sob diferentes condições experimentais.
- Identificar as melhores condições experimentais com maior índice de remoção de boro para evitar o efeito memória e viabilizar a determinação multielementar por ICP-MS.
- Avaliar a concentração final de boro em solução, caso não tenha sido totalmente eliminado pelos métodos e condições sugeridos e analisar se é possível tal caracterização por ICP-MS.

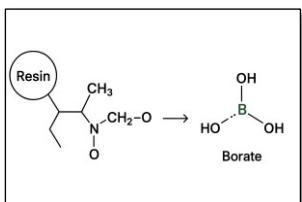
3. Material e Métodos

Todos os produtos químicos foram adquiridos da Merck. Água de alta pureza foi obtida utilizando um sistema de purificação de água Millipore Milli-Q (resistividade específica: 18,2 MΩcm). A água Milli-Q foi utilizada na preparação de todas as soluções. Ácido clorídrico concentrado (HCl) foi purificado no laboratório por destilação e

posteriormente diluído até uma concentração final de 2 mol L⁻¹. Também foi preparada uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 2 mol L⁻¹. Ambas as soluções foram utilizadas para o condicionamento das resinas Amberlite IRA-743 e AmberChrom 1x4 troca iônica.

As resinas IRA-743 e AmberChrom 1x4 troca iônica foram adquiridas da empresa alemã Sigma-Aldrich e suas características estão apresentadas na Quadro 1.

Quadro 1. Características das resinas.

	Capacidade de troca iônica	Grupo funcional	Performance	Granulometria
Amberlite IRA-743	0,7 meq/mL	N-metil-D-glucamina 	pH ligeiramente básico (onde se forma borato)	500–700 (μm) (25-30 mesh)
Amber Chrom	Maior ou igual a 1,0 meq/mL	N-metil-D-glucamina Funcionalizada com íons cloreto	Resina aniônica (Cl ⁻) Capacidade de troca	37-74 ((μm) (200-400 mesh)

3.1 Preparação da solução

A solução de boro foi preparada a partir da fusão realizada na FORJ, Figura 1 (A), equipamento da empresa Malvern Panalytical. Foi utilizado 1,5 g de metaborato de lítio com 80 mL de ácido nítrico 10% e nessa solução foi adicionado também o desmoldante, iodeto de amônio. Após fusão, a solução foi colocada em chapa de aquecimento para total dissolução do metaborato e avolumada para 100 mL em balão volumétrico. Uma alíquota de 50 microlitros foi coletada para realização dos testes experimentais e avolumada para 50 mL em ácido nítrico 10%.

3.2 Preparação das resinas

As resinas foram secas previamente em estufa na temperatura de 60°C e colocada em uma vidraria adaptada de laboratório formando um leito de 5 cm e condicionada com a adição de 10 mL de HCl (2 mol L⁻¹), 10 mL de água milli-Q, 10 mL de NH₄OH (2 mol L⁻¹) e 10 mL de água de alta pureza, sucessivamente. As soluções contendo boro foram carregadas nas resinas e condicionadas a uma vazão constante. (DARWISH et al., 2015).

A seguir, a Figura 2 (B) mostra a coluna preparada com a resina para percolar a solução contendo boro.



Figura 1. FORJ, instrumento utilizado para realizar a fusão (A);
Coluna de resina IRA743 com lã de vidro ao fundo da coluna (B).

3.3 Determinação de boro

A determinação da concentração de boro foi feita utilizando um espectrômetro ótico com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES da marca francesa Horiba em condições pré-determinadas. A linha espectral de boro selecionada foi a de 208,957 nm. A solução de boro foi diluída previamente para uma concentração final de 3,2 ppm. Foi utilizado um padrão de boro na concentração de 5 e 10 ppm.

4. Resultados e discussão

A seguir, na Tabela 2, são apresentados os resultados obtidos após análise por ICP-OES a partir dos procedimentos experimentais descritos anteriormente. A análise busca relacionar os dados observados com os parâmetros teóricos esperados e identificar possíveis divergências ou tendências relevantes.

Tabela 2. Resultados obtidos após análise por ICP-OES a partir dos procedimentos experimentais realizados com as resinas.

Amostra/Resinas	Condicionamento Resina 2x	Conc. padrão ppm	Linha (nm)	Concentração em solução (mg/L)	% B Eliminado	RSD (%)
Padrão de Boro		10		10,014	-----	0,78
1. IRA 743				0,0536	98,32	9,66
2. IRA 743 pH 9,7				0,1245	96,11	2,73
3. IRA 743 pH 11,5	10 mL água Milli-Q 10 mL HCl 2 M			0,0345	98,92	8,75
4. IRA 743 sob agitação por 30 min	10 mL água Milli-Q 10 mL NH4OH			2,143	33,03	2,47
5. IRA 743 < 106 µm	2 M	208,957		0,9633	69,89	1,03
6. IRA 743 sob agitação por 30 min, T = 35°C	10 mL água Milli-Q			3,022	5,563	2,12
7. AmberChrom				0,1738	94,57	3,65
8. AmberChrom < 106 µm				2,355	26,41	2,86
9. AmberChrom sob agitação por 60 min				2,479	22,53	1,71
10. AmberChrom pH 12,6				2,197	31,35	0,64
11. AmberChrom sob agitação por 60 min T = 35°C				3,009	5,969	2,03
Padrão de Boro		5		4,952	-----	2,56

Analizando os dados da Tabela 2, nota-se que a resina Amberlite IRA 743 apresenta eliminações de boro bem significativas. Inicialmente, a solução continha 3,2 ppm de boro em solução, o que é esperado valores bem menores de concentração quando essas soluções passam pelas condições experimentais apresentadas na Tabela 2. Todas as condições mostraram que a eliminação de boro acontece, mas nem todos foram significativos, mostrando que alguns parâmetros devem ser ajustados para melhores resultados.

Das diferentes condições usando a IRA743 que foram testadas, três delas se destacam e percebe-se que a resina por si só, apenas sendo condicionada, já responde muito bem quanto à eliminação, sendo 98,32%. Quando o pH foi ajustado com hidróxido de sódio 0,1M para valores mais básicos, nota-se que o percentual de

eliminação aumentou ligeiramente se comparado a primeira condição. Pode-se concluir que pH elevado favorece formação do íon borato e sua ligação aos grupos N-metil-D-glucamina. A composição da resina é quimicamente favorável para uso em soluções contendo boro, pois o grupo funcional N-metil-D-glucamina presente em sua estrutura possui dois grupos hidroxila adjacentes. Esses grupos hidroxila vicinais têm a capacidade de formar complexos estáveis com o ácido bórico e seus derivados (boratos). Essa interação ocorre por meio de ligações de coordenação entre o átomo de boro e os pares de elétrons disponíveis nos oxigênios das hidroxilas. Segundo Xiao et al em 2003, testou a extração do boro de soluções aquosas usando a resina IRA 743 O estudo evidenciou que a resina apresentou foi seletiva para boro, atribuindo à presença de grupos funcionais contendo N-metilglucamina, capazes de formar complexos estáveis com espécies de borato predominantes em meios fracamente básicos. A condição 4 mostrou queda acentuada no percentual o que leva à provável saturação superficial e tempo insuficiente para equilíbrio. A condição 5 teve redução de tamanho de partícula, aumentando a área superficial, o que pode ter causado compactação e difusão limitada. E por último, a condição 6, o aumento de temperatura não favoreceu a remoção de boro — pode ter afetado a estabilidade ou equilíbrio de troca.

A resina AmberChrom, em condições padrão se apresentou próxima a IRA 743 com boa eficiência de remoção. Na condição 8, com partículas bem menores apresentou queda forte na eficiência de remoção, provavelmente efeito de compactação ou alteração de fluxo interno, dificultando a passagem da solução. Sob agitação por 60 min, talvez uma agitação muito prolongada — possível desprendimento do complexo ou reequilíbrio. Em pH básico, pode ter desestabilizado o complexo borato ou alterado a forma iônica do boro. Conforme observado para a IRA 743, o aumento de temperatura pode ter desfavorecido o equilíbrio com possível degradação parcial da funcionalização.

5. Conclusão

A IRA 743 apresentou ótimo desempenho em pH alcalino (maior ou igual a 11) e sob condicionamento adequado, com remoção maior que 98%. Agitação isolada ou temperatura elevada não melhoraram a eficiência de remoção. A AmberChrom apresentou boa eficiência de remoção inicial entre 94–95%, mas condições extremas (pH maior que 12, agitação, alta temperatura) reduziram significativamente sua capacidade de remoção. Isso sugere menor estabilidade térmica e alcalina comparada à IRA 743. Pode-se concluir que as resinas de troca iônica são altamente eficazes para eliminação de boro, comprovando e garantindo que análises multielementares podem ser caracterizadas por ICP-MS sem quaisquer prejuízos ao equipamento.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Manuel Castro Carneiro pelas ajudas, trocas de conhecimento e dedicação empregadas nesse trabalho, ao meu supervisor Arnaldo Alcover Neto que não mede esforços quando o assunto é pesquisa, a equipe da COAMI por toda colaboração e disponibilidade do espaço para que fosse possível todo desenvolvimento da pesquisa, ao CETEM que ano após ano se consolida como minha segunda casa de muito aprendizado e ao CNPq pelo incentivo financeiro.

7. Referências Bibliográficas

- ARIAS, M.F.C.; BRU, L.V.; RICO, D.P.; GALVAÑ, P.V., Comparison of ion exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption, Desalination v.278, p. 244-249, 2011.
- BAEK, K.W.; SONG, S.H.; KANG, S.H.; RHEE, Y.W.; LEE, C.S.; LEE, B.J.; HUDSON, S.; HWANG, T.S., Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed, J. Ind. Eng. Chem. v. 13, p. 452-459, 2007.
- CHOI, WW.; CHEN, K.Y. Evoluation of boron removal by adsorption on solids. Environ. Sci. Techonol., 13, 2, 189-196, 1979.
- DAWISH, N.B.; KOCHKODAN, V.; HILAL, N. Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, Desalination, v.370, p.1-6, 2015.
- DESON, J.; ROSSET, R., Extraction de traces de bore au Moyen de la resine exchangeuse d'ions amberlite XE 243, Bulletin de la Societe Chimique de France, v. 8, p. 4307-4310, 1968.
- JACOB, C., Seawater desalination: boron removal by ion exchange technology, Desalination v. 205, p. 47-52, 2007.
- KUNIN R.; PREUSS, A.F., Characterization of a boron-specific ion exchange resin, Industrial and Engineering Chemistry: Product, Research and Development, v. 4, p. 304-306, 1964.
- LU, R.L.; YILMAZ, A.E.; KOCAKERIM, M.M.; COPUR, M., An empirical model for kinetics of boron removal from boron-containing wastewaters by ion Exchange in a batch reactor, Desalination, v.160, p. 159-166, 2004.
- LYMAN, W.R.; PREUSS, A.F., Boron adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids, US patent n}. 2813838, 1957.
- PETERSON, W.D. Removal of boron from water. US Patent 3856670, CA, 83, 102888b, 1975.
- PILIPENKO, A.T.; GREBENYUK, V.D. and MEL'NICK. Extraction of boron compounds from natural waste-water and industrial effluents, Khimiya I Tekhnologiya Vody, v. 3, p. 195-210, 1990.
- SIMONNOT, M.O.; CASTEL, C.; NICOLAI, M.; ROSIN, C.; SARDIN, M.; JAUFFRET, H. Boron removal from drinking water with a boron selective resin: Is the treatment really selective?. Wat. Res. 34, 1, 2000.
- SMITH, B.M.; TODD, P.; BOWMAN, C.N. Boron removal by polymer-assisted ultrafiltration, v. 20, p. 3849-3859, 1995.
- XIAO, Y.K.; YONG, L.B.; GUO, L.W.; YUN, X.; SWIHART, G.H., Ion Exchange extraction of boron from aqueous fluids by amberlite IRA 743 resin, Chin.J.Chem, v.21, p.1073-1079, 2003.
- YILMAZ, A.E.; BONCUKCUOGLU, R.; YILMAZ, M.T.; KOCAKERIM, M.M., Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor, J. Hazard. Mater. v. 117, p.221-226, 2005.