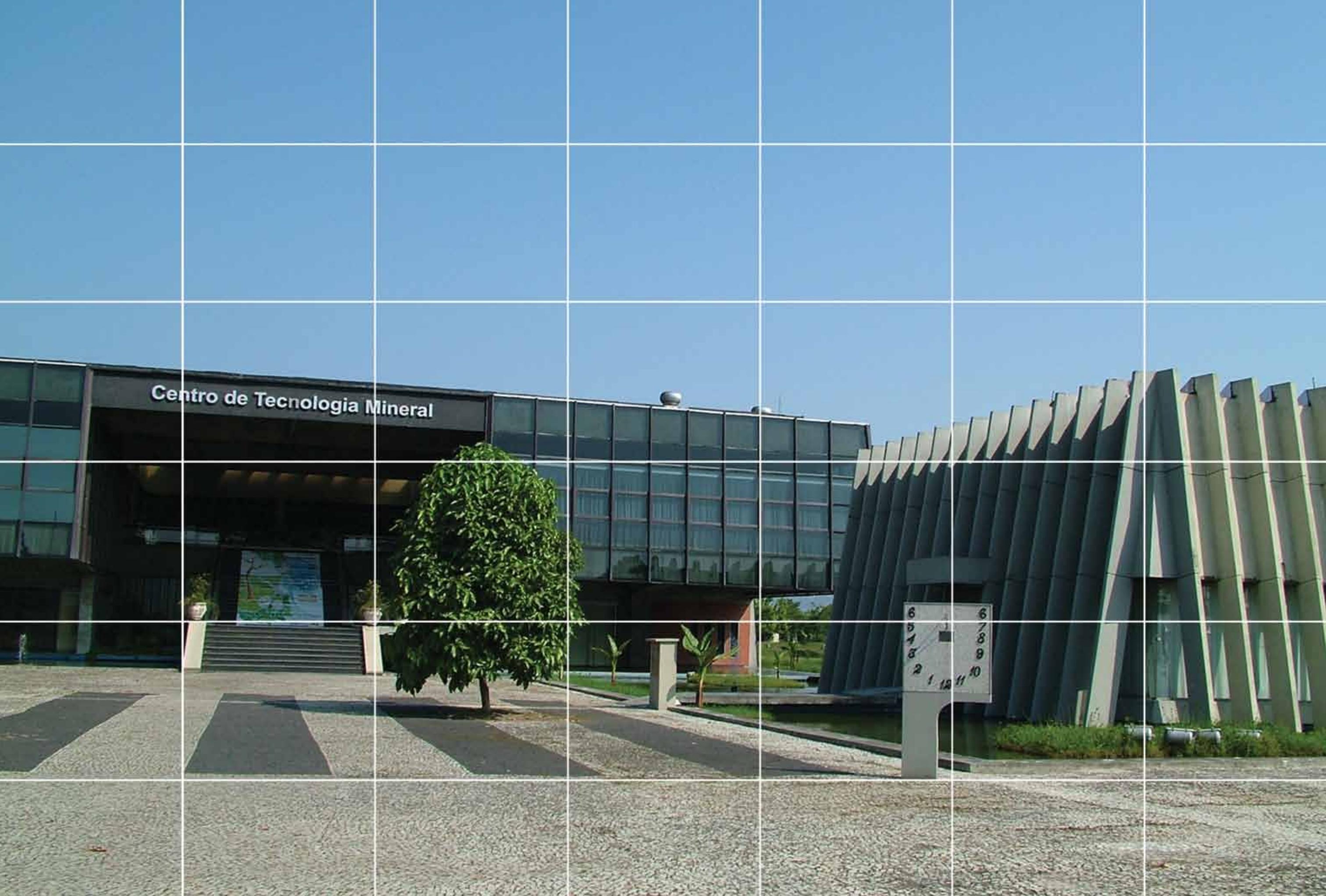




CETEM

35 ANOS

**CRIATIVIDADE
E INOVAÇÃO**



Centro de Tecnologia Mineral

6 6
5 7
4 8
3 9
2 10
1 11



CETEM 35 ANOS

**CRATIVIDADE
E INOVAÇÃO**



PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff
Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia
Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Marco Antonio Raupp
Ministro

Luiz Antonio Rodrigues Elias
Secretário Executivo

Arquimedes Diógenes Ciloni
Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

Carlos Oití Berbert
Coordenador Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins
Diretor

Marisa Bezerra de Mello Monte
Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação

Claudio Luiz Schneider
Coordenador de Processos Minerais

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Francisco Wilson Hollanda Vidal
Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto
Coordenador de Análises Minerais

Cosme Antonio de Moraes Regly
Coordenador de Administração

Branquinho, C.L.S. (Ed.), *CETEM 35 Anos : Criatividade e Inovação*,
Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 320 p.: il, fevereiro/2014.

ISBN 978-85-8261-012-1

CDD 622.7

1. Inovação. 2. Desenvolvimento Tecnológico. 3. Tecnologias Limpas.
4. Projetos de P,D&I. 5. Pequenas, Médias e Grandes Empresas.
6. Comunidades Beneficiadas.

Depósito Legal na Biblioteca Nacional, conforme Lei n.º 10.994, de
14 de dezembro de 2004.

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

Av. Pedro Calmon, 900 – Ilha da Cidade Universitária
CEP 21941-908 – RJ – Brasil

CETEM 35 ANOS
1978 – 2013

CETEM 35 ANOS

CRIATIVIDADE E INOVAÇÃO

Editora-Organizadora

CARMEN LUCIA DA SILVEIRA BRANQUINHO

concepção, pesquisa bibliográfica, entrevistas e revisão técnica



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



Apresentação

O País avançou muito nos últimos anos nas iniciativas voltadas à inovação. São exemplos recentes disso o lançamento, no ano passado, do Plano Inova Empresa, e a criação da Empresa Brasileira de Pesquisa Industrial e Inovação, a Embrapii, dentre outras iniciativas.

Há um esforço coordenado entre governo e indústria, com uma crescente conscientização sobre a necessidade de se ter a inovação como instrumento estratégico para ganhos de competitividade na economia global.

É nesse cenário que a tecnologia mineral se faz cada vez mais importante.

O setor mineral tem sido vital para o superávit da balança comercial brasileira e responde por cerca de 4% do PIB nacional. O Brasil possui importantes reservas minerais e é protagonista mundial na produção de minério de ferro, nióbio, caulim, bauxita, grafita e rochas ornamentais, entre outros. Também apresenta potencial para assumir papel importante na produção de minerais estratégicos, como as terras raras. Há sete mil minas em operação no País, mais de 200 consideradas de grande porte.

Embora os produtos minerais sejam geralmente *commodities*, os processos para sua obtenção são cada vez mais sofisticados. Para aumentar a competitividade de seu setor mineral, é indispensável ao País manter-se atualizado com as tecnologias que incrementam a produtividade, em sintonia com os princípios de sustentabilidade. É a esses desafios permanentes que o CETEM, única instituição de pesquisa brasileira com foco em tecnologia mineral, se dedica desde sua fundação, em 1978.

Ao atingir 35 anos de existência, o CETEM completa mais uma etapa de sua trajetória alinhado com as políticas governamentais. Atualmente suas linhas programáticas estão em sintonia com a Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação (ENCTI), deste Ministério, e harmonizadas com a política industrial do governo federal, o Plano Brasil Maior, e com os objetivos do Plano Nacional de Mineração 2030, do Ministério de Minas e Energia. Assim, é com satisfação que vejo o CETEM em plena evolução, comprometido com os objetivos do País e procurando continuamente capacitar-se nos mais diversificados segmentos da tecnologia mineral e ambiental. Com isso, cumpre seu papel no presente e prepara-se para os desafios que se apresentarão no futuro.

Nos seus 35 anos de operação, o CETEM desenvolveu centenas de projetos que resultaram em várias aplicações tecnológicas. Foram tecnologias originais ou adaptadas, que proporcionaram avanços ou melhorias a diversos empreendimentos da mineração e da metalurgia.

Este livro, com cerca de 60 resumos de projetos, contém uma retrospectiva da contribuição do CETEM ao setor mineral. Em uma cronologia organizada por décadas, são apresentados os principais desenvolvimentos tecnológicos, realçando sua utilização pelas empresas. Foi realizado um substancial esforço na seleção, edição e, dentro do possível, na simplificação da linguagem, para que mesmo os não especialistas possam apreciar o valor da contribuição de cada trabalho.

Meus cumprimentos a todos que fizeram o CETEM e àqueles que levam adiante esta instituição.

Brasília, fevereiro de 2014.

Marco Antonio Raupp
Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Prefácio

O ano era 1978, em 18 de abril: começava a história do CETEM. Um grupo de funcionários foi transferido da sede da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) para as instalações do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM.¹ A concepção do Centro ocorreu no início daquela década pelo Prof. Antonio Dias Leite, então Ministro das Minas e Energia, com o objetivo de desenvolver soluções tecnológicas para o setor mineral no contexto de uma política de substituição das importações de bens minerais. Prevaleceu a decisão estratégica de situar o Centro no campus de uma universidade de grande porte e de reconhecida competência, como a UFRJ, na Cidade Universitária.

O CETEM iniciou suas atividades no âmbito do convênio operacional assinado entre a CPRM e o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Onze anos mais tarde, em 1989, mudou de vinculação ministerial e foi inserido no sistema de gestão do MCTI pela Lei 7.677 de outubro de 1988, passando a ser gerido como uma das unidades de pesquisa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). No ano 2000, tornou-se uma instituição integrante do MCTI, sob a coordenação da Subsecretaria de Coordenação das Unidades de Pesquisa (SCUP). Em 2013, depois de 35 anos de operação contínua, o Centro segue contribuindo para o desenvolvimento tecnológico da indústria mineral brasileira, preparando-se para as próximas décadas e desafios. Inaugura este ano seu primeiro Núcleo Regional, no Espírito Santo, focado em rochas ornamentais.

Desde seu início, o Centro operou com programações trienais, para definir suas linhas de pesquisa, prática que vigorou até 2001. A partir de 2002, o planejamento e a análise do desempenho por indicadores técnicos e administrativos estão baseados no Termo de Compromisso de Gestão (TCG), anual, pactuado pelo Ministro e pelo Diretor. A partir de 2006, adota-se um plano estratégico quinquenal – o Plano Diretor da Unidade (PDU). O primeiro teve vigência no período 2006-2010 e está em curso o PDU 2011-2015. A prática de consultar o setor empresarial e especialistas externos sempre teve lugar na elaboração dos planejamentos trienais ou quinquenais.

Em 2013, houve orientação do MCTI para que suas unidades de pesquisa procurassem se alinhar com os programas das secretarias do ministério, definidos na Estratégia Nacional de Ciência Tecnologia e Inovação (ENCTI), com vigência até 2015. O Centro também se alinha a outras políticas e iniciativas governamentais relacionadas a sua área de atuação, como o Plano Brasil Maior (nos comitês de mineração e de metalurgia) e o Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM-2030), lançado pelo MME em 2011. O PNM-2030 ressalta que *“especial atenção deve ser dada à valorização e ao fortalecimento institucional do CETEM, pois é a única instituição de ciência e tecnologia federal dedicada ao setor mineral com condições de contribuir para superar os grandes gargalos tecnológicos para o pleno aproveitamento dos bens minerais brasileiros, sobrepondo os interesses estratégicos nacionais aos de mercado”*.

¹ Vários depoimentos de pesquisadores do CETEM já foram bem registrados no livro comemorativo dos 30 anos de fundação, intitulado *“CETEM 30 Anos - A História Contada por Seus Fundadores”*, publicado em 2008 e acessível no site do CETEM (<http://www.cetem.gov.br/biblioteca/publicacoes/livros>).

A inovação no setor mineral está normalmente relacionada à melhoria de processos para redução de custos (onde inovações mais acontecem), à melhoria da imagem da empresa em relação à preservação do meio ambiente, ao atendimento às regulamentações de segurança e saúde ocupacional ou à criação de produtos com valor agregado. A inovação se dá nas diversas atividades nesse setor que, resumidamente, incluem: (i) a exploração e a extração dos recursos minerais; (ii) o processamento e o gerenciamento de diferenciados processos (de beneficiamento e transformação mineral intermediária), (iii) a reciclagem de resíduos industriais e de sucatas, (iv) o tratamento de efluentes, (v) a restauração e/ou o fechamento de minas.

Esta publicação intitulada “CETEM 35 Anos – Criatividade e Inovação”, ora lançada com muito orgulho e satisfação, apresenta uma seleção criteriosa de projetos de P,D&I realizados pela instituição ao longo de sua existência e que, em sua maioria, geraram inovações para pequenas, médias e grandes empresas do setor mineral.

Coube à Dra. Carmen Lucia Branquinho, editora científica desta obra, a árdua tarefa de analisar e selecionar centenas de projetos desenvolvidos pelo CETEM ao longo dos seus 35 anos de existência. A partir de uma laboriosa pesquisa bibliográfica em mais de 3.000 documentos (propostas de trabalho e relatórios técnicos) depositados na biblioteca do CETEM, os projetos foram pré-selecionados pela pesquisadora-colaboradora deste Centro, à qual foi delegada a missão de editoração. Após a pré-seleção, a etapa seguinte consistiu de entrevistas individuais com os pesquisadores para a seleção final dos trabalhos que constam deste Livro comemorativo. A concepção da forma de apresentação dos resumos de cada projeto e a revisão técnica de seus conteúdos foram também realizadas pela editora. Foi um trabalho que, além de conhecimento, exigiu dedicação e paciência, especialmente porque muitos dos pesquisadores-líderes de projetos estavam engajados em outras atividades profissionais consideradas prioritárias ou, em alguns casos, não mais estavam no CETEM. Não obstante, a competência e a perseverança da Dra. Carmen Lucia Branquinho despertou o espírito de colaboração de todos, contribuindo para a consecução desta publicação.

Os 57 projetos de P,D&I selecionados estão organizados, cronologicamente, em três partes: **Década de 80**, **Década de 90** e **Novo Milênio**, segundo as datas do início da realização dos projetos. Os textos de seus resumos ilustram: (i) os problemas apresentados pelas empresas, por outros órgãos governamentais ou para atender às necessidades de pequenas comunidades; (ii) os desafios enfrentados para solucionar os problemas; (iii) as diversificadas estratégias aplicadas para o desenvolvimento dos projetos; (iv) seus principais resultados e os benefícios gerados. Os resumos permitem apreciar a variedade de tecnologias (novas e incrementais) desenvolvidas pelo corpo de pesquisadores do CETEM, que com criatividade e inteligência, sempre buscou atender às demandas e resolver, de forma inovadora, as dificuldades industriais (em geral relacionadas às etapas de processamento mineral e metalurgia extrativa) e os anseios de comunidades, em diferentes regiões de nosso território. Poder-se-á, ainda, notar os esforços para a solução de problemas de gestão tecnológica e ambiental em Arranjos Produtivos Locais (APLs) de base mineral, experiência que fundamenta um amplo programa nacional de assistência tecnológica, gerencial e financeira às pequenas empresas e mineradores artesanais.

Os resumos dos projetos podem ser lidos isoladamente. Recomenda-se, no entanto, que este Livro seja apreciado por inteiro, pois no conjunto é que está a sua força, na diversidade é que ele se revela surpreendente. O rico mosaico de projetos mostra a multiplicidade de capacitações e competências necessárias, bem como a importância do relacionamento interinstitucional e das parcerias estabelecidas, na geração de inovações tecnológicas. Certamente evidenciam o desempenho do CETEM como uma instituição de excelência na área mineral. Isso se deve muito à dedicação daqueles servidores e colaboradores que já passaram pela instituição e dos que hoje levam adiante a bandeira da tecnologia mineral. Rendo a todos minhas sinceras homenagens e o meu reconhecimento.

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor do CETEM

Sumário

- 1 Introdução
- 9 Referências

Projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (P,D&I)

DÉCADA DE 80

- 14 Refino eletrolítico de ouro para a Casa da Moeda do Brasil
- 22 Flotação do minério sulfetado de zinco e chumbo, de Paracatu (MG)
- 26 Produção de cobre eletrolítico de elevada pureza por via hidrometalúrgica
- 32 Concentração de diamantes através de *Dynawhirlpool*
- 36 Flotação do minério oxidado de zinco de Vazante (MG)
- 40 Estudo de viabilidade do aproveitamento energético do linhito do Alto Solimões
- 43 Tecnologia para aproveitamento de turfas
- 47 Beneficiamento de diatomitas da Bahia
- 51 Tratamento do “matte” da metalurgia do chumbo da Plumbum S.A.
- 57 Substituição de importação de insumos: o caso do aditivo de neutralização de gás sulfídrico em lamas de perfuração
- 61 Tratamento de efluentes de plantas de lavagem de carvão com espessador de lamelas contracorrente (LAMELACET)
- 66 Beneficiamento de diatomitas de Punaú (RN) e Lagoa de Dentro (CE)

DÉCADA DE 90

- 72 Processamento hidrometalúrgico de um concentrado de xenotima
- 77 Orientação técnica ao pequeno minerador de ouro: amalgamação / queima de mercúrio e descontaminação de rejeitos
- 84 RETORCET – uma retorta desenvolvida e fabricada no CETEM
- 88 Imobilização de arsênio oriundo de rejeitos do processamento de ouro
- 96 Protótipo para operações ambiental e ocupacionalmente seguras em casas compradoras de ouro de regiões garimpeiras
- 102 Dessulfuração de finos de carvão por concentradores centrífugos
- 107 KIT ALLEGRA – sistema alternativo para determinação de mercúrio em amostras ambientais e em pescado
- 111 Beneficiamento de talco de Ponta Grossa e Castro (PR)
- 117 Avaliação e otimização da produção das moedas da segunda família do Real
- 122 Aproveitamento de fosfato e terras raras no semi-árido nordestino
- 126 Aproveitamento dos resíduos finos de rochas ornamentais de Santo Antônio de Pádua (RJ) na fabricação de argamassas
- 133 Processamento de caulins visando suas aplicações industriais
- 137 Biorreator para tratamento de solos contaminados por petróleo

NOVO MILÊNIO

- 146 Recuperação ambiental de áreas mineradas: tecnologia inovadora aplicada à indústria carbonífera
- 150 Preparação de beta-cetoésteres superiores por transesterificação com argilas naturais, reutilizáveis como catalisadores e álcoois
- 153 Efeito da aplicação “in situ” de corretivos fosfatados na mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados
- 161 Coprocessamento do resíduo da produção da liga ferro-nióbio pela CBMM
- 165 Aplicação de resíduos de rochas ornamentais na geração de pavimentos asfálticos
- 170 Especificação de nitrogênio em rocha reservatório de petróleo empregando ultrassom e cromatografia de íons
- 174 Minimização dos efeitos ambientais na produção de zinco eletrolítico
- 178 Otimização da cadeia produtiva do carvão para geração de energia elétrica e recuperação ambiental das áreas degradadas pela mineração
- 184 Utilização de cinzas da combustão de carvão mineral para o tratamento de efluentes líquidos
- 188 Ouro e sulfetos da Rio Paracatu Mineração: otimização da flotação
- 193 Especificação de mercúrio em petróleo utilizando técnicas espectroscópicas
- 199 Ações tecnológicas sustentáveis para melhoria da gestão ambiental da PAIQ
- 206 Tecnologias limpas para a arte em pedra-sabão – o caso de Mata dos Palmitos, Ouro Preto (MG)
- 209 Produção no CETEM de materiais de referência certificados (MRC): desafios e soluções inovadoras

- 214** Produção de policloreto de alumínio, a partir de bauxita, para tratamento de águas
- 217** Aperfeiçoamento do processo de reciclagem da fração mineral dos resíduos de construção e demolição (RCD)
- 225** Biolixiviação para extração de cobre de um concentrado de flotação da Mineração Caraíba
- 229** Prensas de rolos de alta pressão: desenvolvimento de um modelo para precisão da granulação do produto de um processo de moagem emergente
- 233** Desenvolvimento tecnológico para otimizar as condições de ustulação de concentrados de zinco
- 238** Aproveitamento de chumbo contido em escória metalúrgica
- 241** Processo para enriquecimento, em meio denso, de minério de ferro granulado
- 244** Lixiviação de minério intemperizado incluindo eletrorrecuperação direta de cobre
- 248** Desempenho de coberturas secas no abatimento de drenagem ácida de mina
- 254** Beneficiamento de sedimentos dragados da Baía de Guanabara para encapsulamento em “geobags”
- 258** Melhorias no processo de produção de alumina: o caso do TCA, como auxiliar de filtração
- 262** Ácidos orgânicos em amostras hipersalinas
- 266** Tecnologia avançada para mineração de quartzitos
- 271** Utilização da lama vermelha como agente de remoção de poluentes
- 274** Rota de processamento para um melhor aproveitamento do minério de manganês de Carajás
- 278** Caracterização tecnológica das rochas de esteatito para restauração da estátua do Cristo Redentor
- 283** Biolixiviação de concentrado piritoso para produção de pigmento à base de ferro
- 287** Biolixiviação de minério de um novo jazimento da Mineração Caraíba

- 291** Siglas e Abreviaturas
- 294** Estrutura Organizacional do CETEM
- 295** Relação Atual de Servidores segundo a Estrutura Organizacional
- 302** Dirigentes do CETEM desde sua Fundação

Introdução

O desafio de inovar e o poder da inovação

A inovação, conceituada como “a exploração bem sucedida de novas idéias”, foi pioneiramente identificada, em 1912, pelo economista *Joseph Alois Schumpeter* na “Teoria do Desenvolvimento Econômico” (1ª edição - 1911, em alemão), como sendo o fator crucial para o crescimento econômico de um país. O conceito de inovação, como mola mestra da dinâmica capitalista e, também, parte integrante do processo concorrencial, explica os grandes ciclos de expansão da economia capitalista (“Ciclos de *Kondratiev*”, 1935). Nesse contexto, a inovação era considerada como um fenômeno amplo que envolvia a introdução de novos produtos, novos processos, novos mercados, novas fontes de matérias-primas e o estabelecimento de uma nova organização dentro de uma indústria. O conceito original foi criticado porque envolvia uma análise reducionista da realidade econômica, muito apegada ao papel da indústria e porque era um referencial teórico pouco aplicável à realidade dos países em desenvolvimento, dos pontos de vista político e empírico.

Posteriormente, foi tomando corpo um conceito mais restrito de inovação tecnológica, consistindo na introdução de produtos ou processos tecnologicamente novos ou significativamente aprimorados. As inovações tecnológicas poderiam ser traduzidas em avanços ou em novas aplicações do conhecimento científico e tecnológico existente. Outro aspecto fundamental dessa nova abordagem foi definir a inovação como um fenômeno de natureza empresarial. Para isso, há que diferenciar a **descoberta científica** (algo já existente, mas que não havia sido notado ou mensurado; descobertas podem restringir-se aos limites de um laboratório e demorar a render conseqüências fora do ambiente acadêmico), da **invenção** (criação de algo novo, resultado da capacidade humana) e da **inovação** (quando o conhecimento é convertido em valor econômico e a novidade é introduzida no mercado, gerando riqueza), esta última de responsabilidade da empresa. Assim, a inovação não consiste apenas em uma nova tecnologia, mas na habilidade que o empresário tem de criar um novo mercado para essa tecnologia.

A inovação tecnológica passou a ser um desafio que se traduz no desenvolvimento de produtos concretos, capazes de satisfazer necessidades emergentes dos consumidores, ou que resulte na criação de novos processos de produção com potencial para expandir mercados, seja através da redução de custos ou pela multiplicação da escala. O objetivo da inovação é aumentar a competitividade e lucratividade das empresas, seja pelo emprego de uma tecnologia que acabou

de ser desenvolvida, e que demonstre melhor viabilidade econômica, seja pela comercialização de um produto já consagrado, mas cujo aperfeiçoamento o tornará mais acessível no mercado.

A mudança de enfoque, com a identificação da inovação tecnológica como a causa da expansão das economias mostrou a necessidade de se dispor de estatísticas capazes de interpretar a inovação. A crescente importância que a inovação passou a ocupar na agenda de desenvolvimento das nações demandou a construção de indicadores capazes de apreender e mensurar os esforços e os resultados do processo inovativo, assim como de entender os determinantes que afetam as transformações que levam ao aumento de produtividade nas empresas.

Historicamente, a primeira tentativa de estabelecer uma metodologia de levantamento de dados sobre atividades de P&D resultou no **Manual Frascati**, rascunhado em 1963 durante o encontro de especialistas da OECD-*Organisation for Economic Co-operation and Development* com o Grupo NESTI-*National Experts on Science and Technology Indicators*, na Villa Falconieri em Frascati, Itália. Após a criação desse Manual, a OECD sentiu a necessidade de consolidar uma metodologia que fosse especificamente destinada para captar o fenômeno da inovação nas empresas e elaborou o **Manual de Oslo**, cuja primeira edição foi publicada em 1992 e testada em 13 países-membros da OECD (Alemanha, Bélgica, Dinamarca, Espanha, França, Grécia, Irlanda, Itália, Luxemburgo, Noruega, Países Baixos, Portugal e Reino Unido). As pesquisas de inovação, construídas a partir dessa primeira edição do Manual de Oslo, tratavam de mudanças ocorridas ao nível individual de cada empresa, estando apoiadas no conceito de inovação tecnológica, subdividida entre: **inovação de produto** (implementação/comercialização de um produto com características de melhoria no seu desempenho que permitam a geração de novos serviços ou de melhores serviços ao consumidor) e **inovação de processo** (implementação/adoção de novos métodos de produção ou de métodos significativamente melhorados, podendo envolver mudanças em equipamentos, recursos humanos, metodologias de trabalho ou uma combinação de todos esses fatores). Essa primeira edição do Manual de Oslo, entretanto, não contemplava categorias de inovação, como as já discutidas por *Schumpeter*: abertura de novos mercados, novas fontes de suprimento de matérias-primas ou produtos semi-manufaturados, ou ainda re-organização de uma indústria.

Na segunda edição desse Manual (1997), ampliou-se o conceito de inovação tecnológica para o setor de serviços. Também, à raiz das discussões surgidas a partir das primeiras pesquisas de inovação na Europa, buscou-se diferenciar as inovações, separando as geradas pela empresa daquelas que eram desenvolvidas por terceiros, e as inovações novas para a empresa daquelas que eram novas para o país ou para o mundo. Esse modelo foi seguido pela terceira rodada de pesquisa de inovação nos países da Comunidade Européia, ocorrida no final da década de 90. Tal pesquisa suscitou uma grande polêmica em função das dificuldades em diferenciar a inovação tecnológica de outras formas de inovação presentes no setor de serviços. Por essa razão, em sua última versão de 2005, o Manual de Oslo ampliou o conceito de inovação, incluindo, além da inovação tecnológica, a organizacional e a mercadológica.

Nota-se, portanto, que os conceitos de inovação vêm evoluindo tanto na compreensão do que é inovar quanto nos personagens que podem fazer parte do processo. De um lado, deixou-se de ver a inovação do ponto de vista essencialmente tecnológico para entendê-la sob outros

prismas, como a utilização do conhecimento acerca de novos modelos de produção e de comercialização de bens e de serviços, assim como a criação de novas maneiras de organizar as empresas.

O processo de inovação é um processo de **aprendizado** (acúmulo de informação e de desenvolvimento de novos conhecimentos) e de **crescimento**, com o intuito de criar novidades de valor que se traduzam em resultados positivos para as empresas. Está relacionado à capacidade dinâmica das empresas, ou seja à seqüência de ações de mudanças criativas do conhecimento disponível e de suas aplicações correntes, a partir dos sinais e informações continuamente percebidos.

A inovação pressupõe como que uma cronologia. Independentemente do nível de complexidade do processo de pesquisa e desenvolvimento com vistas à inovação, todo ele é constantemente entremeado por três conceitos: **conhecimento, informação e criatividade**... quase que num ciclo contínuo.

O **conhecimento** é uma forma de expressão humana que se apresenta de modo intangível (idéias) e tangível (equipamentos, máquinas, software e outros dispositivos). O conhecimento acumulado pode ser mais importante para o crescimento econômico do que o investimento em fábricas e máquinas. O conhecimento da empresa, por meio de seu estoque de diferentes formas tecnológicas, é o alicerce que sustenta uma rotina homogênea de operações, baseada em uma dada expectativa de desempenho e rentabilidade para a produção de bens e serviços. A competitividade está cada vez mais assentada nos avanços organizacionais e na capacidade de adaptação a mudanças tecnológicas. Está cada vez mais em sintonia com a capacidade das empresas de explorar as partes de maior valor das cadeias produtivas e de responder rapidamente às oportunidades e ameaças que surgem a todo instante no mercado. Nesse contexto, a capacidade de inovar ganha importância preponderante na definição de quem vai prosperar ou sucumbir. Em havendo mudança nestas expectativas, é necessário mudar a própria base de conhecimentos da empresa que requer, em um primeiro momento, novas informações.

A **informação** é o resultado do processamento, manipulação e organização de diferentes dados - sinais muitas vezes emitidos pela própria estrutura organizacional da empresa (e.g. comportamentos internos, aprendizados, situações-problema) mas, principalmente, sinais oriundos das relações transacionais. Está cada vez mais claro que **as empresas não inovam isoladamente**, mas que atuam dentro de “sistemas” com os quais interagem no processo de geração e de difusão de novos produtos e processos. Esses sistemas são constituídos por redes de relações diretas ou indiretas com outras empresas, com a infraestrutura de pesquisa pública e privada, com a economia, com o sistema normativo nacional e internacional, e mais um conjunto de outros relacionamentos.

Inovar é um processo em que a interação têm significado importante, seja como fonte de informação, seja de maneira mais formalizada por meio de contratos de cooperação. Além do já mencionado, essa interação pode ocorrer com outros agentes impulsionadores: clientes, consumidores e fornecedores; empresas de consultoria ou consultores independentes; fornecedores de bens e serviços; instituições de testes, ensaios e certificações; instituições públicas de P&D e universidades; redes de informação informatizadas ou presenciais (conferências, encontros, exposições, feiras, workshops); publicações especializadas, licenças e patentes; centros de

formação/capacitação profissional e assistência técnica; e até mesmo concorrentes. Assim, entende-se a inovação como um processo sistêmico que envolve a participação de diversos agentes e é influenciada pelo ambiente organizacional, institucional e econômico de cada país.

A informação é fundamental para a mudança e o fluxo de informações relevantes, em um dado momento, irá impactar o estoque de conhecimento. O processamento interessado destas informações e sua adição ao pacote corrente de conhecimentos e tecnologias irão depender, em última instância, de quão criativa for a empresa para proceder a mudança.

Criatividade é resultado da percepção, do *insight*, da visão, enfim, da projeção de situações futuras a partir de eventos presentes. A criatividade que interessa à empresa é aquela que propositadamente busca manipular símbolos ou objetos externos para produzir um evento incomum para ela ou seu meio. Um produto ou uma resposta competitiva poderão vir a ser julgados como sendo criativos na extensão em que são novos e apropriados, úteis ou de valor para a empresa.

Além desses três conceitos-chave (conhecimento, informação e criatividade), há outras dimensões nos processos inovativos e que, geralmente, são pouco percebidas. Acredita-se que a difusão das inovações pelos setores usuários é um processo pouco intensivo em conhecimento e tecnologia, já que tem sido considerada apenas a relevância do inovador inicial (produtor de produtos e processos novos). No entanto, o usuário não é um ator passivo e pode participar, ativamente, no processo de **difusão tecnológica**, que requer recombinações de conhecimentos e tecnologias. A difusão é quase tão importante quanto a inovação, quando se considera que o retorno social da inovação pode ser muito maior que o retorno privado da empresa que introduziu a inovação no mercado. A difusão pode promover um “efeito em cascata”, cujos benefícios da inovação original se alastram para uma população muito mais ampla de usuários.

Uma outra dimensão invisível dos processos inovativos diz respeito à importância das inovações incrementais. É relativamente raro os setores industriais tradicionais (como é o caso do setor mineral) gerarem inovações radicais, uma vez que seus regimes tecnológicos giram em função da redução de custos operacionais, nas pequenas modificações em processos de beneficiamento e transformação mineral e em ações para melhoria da gestão ambiental, via inovações incrementais. Os pequenos aprimoramentos nas técnicas produtivas que ocorrem no dia a dia, isto é, não chão de fábrica, são fontes importantes que explicam o aumento da produtividade e rentabilidade das indústrias. Esses aprimoramentos (inovações incrementais) podem ser poucos significativos quando tomados individualmente; entretanto, vários pequenos melhoramentos produtivos, quando somados, provocam grande impacto econômico.

A partir de todos esses conceitos, é razoável pensar que, para se engajar no processo de inovação, também haverá de existir uma estrutura concreta de coordenação na empresa. O papel primordial da empresa, antes mesmo da combinação operacional dos fatores de produção, é o de empreendedora-coordenadora de novas e diferentes alternativas de valor.

As características das interações entre os diferentes agentes envolvidos nos processos de inovação e a identificação do perfil do esforço de coordenação-empreendimento das empresas, em ações ao longo do tempo, ou seja sua real intenção de inovar e seus projetos de inovação, indicam a necessidade de se dispor de indicadores que possibilitem a avaliação dos impactos

das interações tanto em nível de capacidade inovativa das empresas, como no que tange à eficácia dos investimentos públicos em P,D&I.

Os principais incentivos que influenciam o investimento em aptidões tecnológicas provêm do ambiente macroeconômico, da política comercial e industrial do país e da demanda interna. Muitas economias de industrialização recente transformaram-se, em poucas décadas, de economias pobres e atrasadas tecnologicamente para economias afluentes e relativamente modernas (ex.: Coréia do Sul, Taiwan, Cingapura e Hong Kong) e isso foi conseguido através do desenvolvimento industrial que constitui, de fato, um processo de obtenção de aptidões tecnológicas, traduzidas em produtos e processos inovadores no contexto de uma contínua mudança tecnológica.

Indicadores de P,D&I, para serem úteis à formulação, adoção e monitoramento de políticas governamentais (industriais e tecnológicas) que visem elevar qualitativa e quantitativamente o grau de inovatividade e, em consequência, a competitividade de uma região ou de um determinado país, devem ser capazes de medir o potencial de comercialização dos resultados das pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos ou, preferencialmente, o real uso, pelas empresas, desses resultados. As empresas podem ter acesso aos resultados dos projetos de P&D realizados por universidades e institutos de pesquisa governamentais de maneira formal (a partir de contratos de consultorias, de licenciamento ou de pesquisa conjunta) ou informal (por meio da “informação científica aberta”, com o acesso às publicações, à participação em congressos ou como resultado de contatos interpessoais informais).

A pesquisa de indicadores de inovação, consolidada na Comunidade Européia (CE) pelo CIS-*Community Innovation Survey*, encontra-se em sua quinta edição. Essa prática está disseminada na maioria dos países da OECD, até nos que não pertencem à CE (Austrália, Canadá, Coreia do Sul, Japão, México, Polônia e Turquia). Países como África do Sul, Argentina, Brasil, Índia, Indonésia e Rússia também têm realizado suas pesquisas de inovação.

Na América Latina, até a metade dos anos 90, à exceção de uma experiência isolada e pioneira no Uruguai, não se havia realizado quaisquer pesquisas de inovação. Cinco anos mais tarde, vários países iniciaram seus exercícios de pesquisa utilizando, como referência, o Manual de Oslo. No entanto, os resultados não eram comparáveis entre si e raramente respondiam aos quesitos estipulados pela OECD como “indicadores internacionais”. Cada país sentia a necessidade de levar em consideração suas próprias particularidades e as inquietudes motivaram a elaboração do **Manual de Bogotá**, que surgiu no início do novo milênio e parece ser mais adequado à interpretação da inovação na região latino-americana.

No Brasil, na última década, um conjunto de estudos buscou adequar os indicadores desenvolvidos para empresas de economias industrializadas à realidade das empresas brasileiras. Entre eles, encontram-se os trabalhos da Associação Nacional de Pesquisa, Desenvolvimento e Engenharia das Empresas Inovadoras (ANPEI), da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), do Instituto de Estudos para o Desenvolvimento Industrial (IEDI), do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) e de um esforço cooperativo entre algumas unidades da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Desses vários trabalhos, destaca-se o do IBGE que concluiu, em 2001,

os resultados da primeira edição da PINTEC - Pesquisa de Inovação Tecnológica, em escala nacional, tendo como referência o período de 1998-2000. Em dezembro de 2013, foram divulgados os resultados da quinta edição (período de referência 2009-2011).

De modo geral constata-se que, no Brasil, as experiências já existentes de interação entre as empresas e as instituições geradoras de conhecimento e de tecnologias inovadoras (universidades e institutos de P&D) ficam ainda aquém do potencial demonstrado pela economia do País e pela infraestrutura de pesquisa instalada. Investimentos significativos em C&T têm sido feitos, aumentando o número de cursos de pós-graduação e formando mais mestres e doutores que compõem o arcabouço de pesquisa. Esse esforço, no entanto, não teve ainda o impacto esperado e desejado na produção de inovações. Ao contrário dos sistemas de inovação mais amadurecidos, nos quais a maioria dos pesquisadores trabalha diretamente no setor produtivo, aumentando o potencial de geração de inovações, 80% dos pesquisadores brasileiros trabalham em instituições públicas de P&D. Se a inovação é gerada na empresa, os instrumentos de políticas públicas devem estar prioritariamente voltados para esse foco. Por outro lado, o setor empresarial precisa avançar mais no entendimento da importância da inovação para o aumento da sua produtividade e competitividade.

O setor mineral normalmente opera em ambientes de alto risco e de constantes mudanças estruturais. Dentre os fatores que afetam a inovação estão alguns riscos associados, como por exemplo: o comportamento do mercado; a exploração de depósitos de minérios; o custo do desenvolvimento e/ou adaptação de maquinário para atender às diferentes condições das minas (minérios de baixo teor, com mineralogias cada vez mais complexas, e minas mais profundas); os locais remotos e a inadequação de infraestrutura (transporte, energia, facilidades de comunicação, proximidade de cidades e portos); as políticas governamentais (leis e regulamentos, cobrança de impostos, barreiras tarifárias de exportação) e disputas pelo espaço territorial com diversos grupos de interesse.

O Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM-2030), lançado pelo MME em 2011, aponta a necessidade de intensificação de mecanismos de estímulo às atividades de P,D&I. As grandes empresas deverão ser incentivadas a investir em P,D&I, seja por conta própria, ou em consórcio com outras empresas (em projetos pré-competitivos), ou ainda, em articulação com as Instituições de Ciência e Tecnologia (ICTs), para os desenvolvimentos que, em geral, se caracterizam como inovações mais sofisticadas de processos, de metodologias e de produtos.

Um panorama da inovação no setor mineral, com base em uma retrospectiva da PINTEC no período 2000-2011 e dos resultados da Lei do Bem (criada em 2005), entre 2006 e 2012 é mostrado nas duas tabelas a seguir.¹

¹ É importante ressaltar que, na PINTEC, a indústria extrativa pode ser considerada uma *proxy* razoável da extrativa mineral, ou seja, da mineração, uma vez que os dados da extração de petróleo e gás são adicionados à atividade econômica de maior receita da empresa, no caso a atividade de refino de petróleo, seguindo-se a metodologia internacional.

Informações da PINTEC e do uso da Lei do Bem na Mineração

PINTEC	2000	2003	2005	2008	2011
N.E. / Taxa de Inovação (%)	297 / 17,2	415 / 22,0	427 / 23,1	491 / 23,7	458 / 18,9
N.E. / Atividades Inovativas (em R\$ Milhões)	226 / 189	325 / 385	330 / 681	354 / 496	366 / 768
N.E. / P&D interno (em R\$ Milhões)	69 / 29	76 / 28	18 / 78	100 / 74	23 / 437
Receita Líquida de Vendas (em R\$ Bilhões)	12,8	23,9	37,9	56,7	110
Intensidade Tecnológica (%)	0,23	0,12	0,20	0,13	0,40
N.E. / P&D externo (em R\$ Milhões)	39 / 6,7	65 / 5,6	14 / 12	18 / 13	14 / 25

LEI DO BEM	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N.E. / Renúncia Fiscal (em R\$ Milhões)	2 / 2	1 / 0,1	1 / 1	4 / 0,6	7 / 9	13 / 12	18 / 32

Fontes: PINTEC/IBGE e MCTI.

Informações da PINTEC e do uso da Lei do Bem na Metalurgia

PINTEC	2000	2003	2005	2008	2011
N.E. / Taxa de Inovação (%)	395 / 31,4	473 / 33,8	676 / 46,0	661 / 39,5	786 / 41,2
N.E. / Atividades Inovativas (em R\$ Milhões)	343 / 2.258	388 / 1.165	387 / 1.984	486 / 3.709	587 / 4.161
N.E. / P&D interno (em R\$ Milhões)	126 / 145	96 / 168	90 / 178	58 / 297	106 / 589
Receita Líquida de Vendas (em R\$ Bilhões)	35,9	69,1	97,7	14,1	132
Intensidade Tecnológica (%)	0,40	0,24	0,18	0,21	0,45
N.E. / P&D externo (em R\$ Milhões)	27 / 10	18 / 7,8	38 / 20	64 / 95	17 / 94

LEI DO BEM	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
N.E. / Renúncia Fiscal (em R\$ Milhões)	22 / 38	26 / 45	32 / 60	43 / 61	45 / 73	43 / 39	47 / 34

Fontes: PINTEC/IBGE e MCTI.

Observações:

- N.E. é o número de empresas inovadoras segundo discriminado em cada linha nas tabelas.
- A taxa de inovação é definida como o percentual das empresas que declararam ter implementado inovações (de processo e/ou de produto) durante o triênio encerrado no ano de referência, por exemplo, em 2000, para dados coletados no período 1998-2000, enquanto as demais linhas das tabelas correspondem ao próprio ano referido.
- As atividades inovativas incluem: aquisição de máquinas e equipamentos; aquisição de software; P&D interno; P&D contratado; treinamento; introdução de inovações tecnológicas no mercado; e projeto industrial.
- A intensidade tecnológica é medida pelo dispêndio interno em P&D com relação à receita líquida de vendas, que se aproxima, no caso da Mineração, do Valor da Produção Mineral.

Verifica-se uma tendência, nos últimos anos, de maior investimento em atividades inovativas, incluindo P&D interno e externo, pelas empresas de mineração e metalurgia no País. A taxa de inovação, definida como o percentual de empresas que declararam implementar inovações, tem apresentado, na Mineração, valores entre 17 e 24%. Na Metalurgia, que inclui a siderurgia e a metalurgia dos não ferrosos, a taxa de inovação variou entre 31 e 41% no período. A renúncia fiscal pela utilização da Lei do Bem aumentou nos últimos dois anos na Mineração e decresceu na Metalurgia. Os resultados das tabelas merecem uma análise detalhada, mas está fora do escopo desta Introdução. Iniciativas governamentais do ano passado, como o Plano *Inova Empresa* e a criação da Embrapii poderão contribuir para alavancar a inovação no setor mineral nos anos vindouros.

Embora se reconheça que grande parte das atividades inovativas não seja diretamente baseada em pesquisas científicas, há muitas evidências de que as instituições públicas de P&D têm papel chave no desenvolvimento de novas tecnologias e, dessa maneira, contribuem diretamente para as inovações de maior alcance. É indubitável o impacto da colaboração entre universidades e instituições de P&D com as indústrias como fator indutor da ação inovadora. Assim, é necessário estimular continuamente, dentro das universidades e dos centros de pesquisa, a lógica de que um de seus papéis é ajudar as empresas a produzir inovação. No entanto, P&D é uma parte do processo de inovação, que também envolve uma série de outras atividades. Fatores sociais, institucionais, condições macroeconômicas satisfatórias e graus de heterogeneidade entre as estruturas produtivas também podem interferir no processo de inovação.

Não se deve esquecer que o conhecimento dos caminhos que levam ao “saber útil” revela-se tão ou mais essencial que o “saber em si”. Assim, a informação é a chave de todo planejamento, previsão, estratégia e decisão. O fluxo e o intercâmbio de informações são indispensáveis para: (i) melhorar a relação investimentos-resultados (*inputs-outputs*) da P&D, bem como dos resultados empresariais (*outcomes*) advindos de relações cooperativas; (ii) encorajar o estabelecimento de relações mais estreitas e profícuas entre empresas e instituições públicas de pesquisa aplicada e (iii) impulsionar a real transferência de conhecimentos do setor público para o privado.

Espera-se que o lançamento deste livro, com a exemplificação de uma gama de projetos tecnológicos, geradores de inovações nas indústrias do setor mineral, além de ser comemorativo dos 35 anos do CETEM, sirva para reforçar sua atuação como uma instituição pública de C&T e de P&D e, sobretudo, disseminar o potencial e a competência técnica deste Centro na sua nobre missão de alavancagem de inovações tecnológicas, em parceria com empresas e outras entidades do sistema de ciência e tecnologia no Brasil.

Carmen Lucia Branquinho
Fernando Antonio Freitas Lins
Jackson de Figueiredo Neto

REFERÊNCIAS

ABDI-Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, **Sondagens de Inovação**, relatórios trimestrais disponíveis desde 2010 até o presente.

<http://www.abdi.com.br/Paginas/sondagem.aspx> (além dos relatórios das várias Sondagens realizadas, estão disponíveis no mesmo website: *Apresentação da Sondagem de Inovação*, com explicações sobre seus objetivos, como é realizada a pesquisa, o perfil das empresas entrevistadas; *Carta endereçada a CNI, às Federações e Associações Empresariais*; *Carta para as Empresas a serem entrevistadas*).

Christian RAMMER, Birgit ASCHHOFF, Dirk CRASS, Elisabeth BAIER, Esther SCHRICKE, Martin HUD, Christian KÖHLER, Bettina PETERS, Paul HÜNERMUND, T. DOHERR, Torben SCHUBERT, Franz SCHWIEBACHER, **Innovationsverhalten der deutschen Wirtschaft : Indikatorenbericht zur Innovationserhebung 2000-2012**, ZEW-Zentrum für Europäische Wirtschaftsforschung, Mannheim (Alemanha), janeiro/2013.

<http://www.zew.de/de/publikationen/innovationserhebungen/berichte.php3>

Ariella Burali KOBAL, José Carlos LÁZARO e Sandra Maria dos SANTOS, **O Perfil do Crescimento da Inovação Brasileira, baseado em Indicadores segundo as Pesquisas Acadêmicas**, *Revista Estudos do CEPE* n° 36, p.195-227, Santa Cruz do Sul-RS (Brasil), julho-dezembro/ 2012.

<https://online.unisc.br/seer/index.php/cepe/article/viewFile/2954/2347>

Thomas GSTRANTHALER and Liliana PROSKURYAKOV, **Enabling Innovation in Extractive Industries in Commodity Based Economies**, *Innovation: Management, Policy & Practice* v. 14 n°1, p.19-32, março/2012.

<http://www.readperiodicals.com/201203/2701127131.html>

Paulo MORCEIRO, Lourenço FARIA, Vinícius FORNARI e Rogério GOMES, **Por que Não Baixa Tecnologia?**, In: *Anais do I Circuito de Debates Acadêmicos e II CODE-Conferência do Desenvolvimento* realizada pelo IPEA-Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Brasília D. F. (Brasil), 20 páginas, novembro/2011.

<http://www.ipea.gov.br/code2011/chamada2011/pdf/area4/area4-artigo1.pdf>

Claudio SCLIAR, Fernando Antonio Freitas LINS, Frederico Bedran OLIVEIRA et al. (coordenação), **Plano Nacional de Mineração 2030**, MME-Ministério de Minas e Energia / SGM-Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Brasília D. F. (Brasil), 170 páginas, maio/2011.

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/Plano_Nacional_de_Minerao_2030___Consulta_Publica_10_NOV.pdf

André Tosi FURTADO (Coordenador), **Inovação Tecnológica no Setor Empresarial Paulista: uma Análise com Base nos Resultados da PINTEC**, In: *Indicadores de Ciência, Tecnologia e Inovação em São Paulo 2010*, FAPESP-Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Brasil), ISBN 978-85-86956-26-3, volume 2 capítulo 7, 50 páginas, janeiro/2011.

<http://www.fapesp.br/6479>

CGEE-Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Bases Conceituais em P&D e Inovação: Implicações para Políticas no Brasil**, supervisão de Antonio Carlos FILGUEIRA GALVÃO e Antonio Glauter TEÓFILO ROCHA, com equipe de 8 consultores, ISBN 978-85-60755-27-1, Brasília D.F. (Brasil), 214 páginas, 2010.

http://www.cgee.org.br/publicacoes/bases_conceituais.php

Guillermo ANLLÓ, Diana SUÁREZ, Jesica DE ANGELIS, **Indicadores de Innovación en América Latina: Diez Años del Manual de Bogotá: Notas Metodológicas** (capítulo 2.3 do relatório RICYT), 51 páginas, 2009.

http://innovacion.ricyt.org/files/3_3Innovacion.pdf

Gilberto Dias CALAES (Consultor), **Análise Comparativa da Competitividade do Setor Mineral Nacional**, Relatório Técnico nº 06 da J. Mendo Consultoria que integra o conjunto de “Estudos para Elaboração do Plano Duodecenal 2010-2030 de Geologia, Mineração e Transformação Mineral”, contratados pelo MME-Ministério de Minas e Energia, 94 páginas, junho/2009.

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/estudos_economia_setor_mineral/PO2_RT06_Analise_Comparativa_da_Competitividade_do_Setor_Mineral_Nacional.pdf

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **PINTEC-Pesquisa de Inovação Tecnológica**, 2008.

<http://www.pintec.ibge.gov.br/>

Paulo Antônio ZAWISLAK, **Contribuições para uma Medida Geral de Inovação**, trabalho apresentado no XXXII Encontro da ANPAD-Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Administração, Rio de Janeiro- RJ (Brasil), 16 páginas, setembro/2008.

http://www.anpad.org.br/diversos/trabalhos/EnANPAD/enanpad_2008/GCT/2008_GCTBTC1.pdf

André Tosi FURTADO e Edilaine Venancio CAMILLLO, **A Contribuição do IBI para os Indicadores de Inovação em Empresas**, artigo publicado na *ComCiência-Revista Eletrônica de Jornalismo Científico*, março/2008.

<http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&id=394&print=true>

IEDI-Instituto de Estudos para o Desenvolvimento Industrial, **Indicadores de Ciência, Tecnologia e Inovação**, 29 páginas, São Paulo (Brasil), fevereiro/2008.

http://www.iedi.org.br/admin_ori/pdf/20080229_ocde_sti.pdf

André Tosi FURTADO, Ruy QUADROS, Sabine RIGHETTI, Edmundo INÁCIO JR., Síbia Angélica DOMINGUES e Edilaine Venancio CAMILLO, **IBI-Índice Brasil de Inovação : Manual Informativo sobre o Procedimento de Adesão das Empresas**, resultado de um trabalho cooperativo entre o Instituto de Geociências, o Departamento de Política Científica e Tecnológica e o Laboratório de Estudos Avançados em Jornalismo da UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas, 27 páginas, outubro/2007.

http://www.conhecimentoeinovacao.com.br/ibi/manual_ibi.pdf

OECD-Organization for Economic Co-operation and Development/Statistics Extracts, **Standard Data and Metadata for OECD Countries and Selected Non-Member Economies**, 1999-2007.

http://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=ANBERD_REV4 (gastos em P&D na indústria, para 38 países)

Vladimir BRANDÃO, Ada Cristina V. GONÇALVES et al.; Carlos GANEM, Diana JUNGSMANN, Eliane Menezes dos SANTOS e Marco Antonio Motta NUNES (coordenação), **Brasil Inovador - O Desafio Empreendedor: 40 Histórias de Sucesso de Empresas que Investem em Inovação**, Livro comemorativo dos 40 Anos da FINEP, ISBN 85-87257-22-6, Brasília D. F. (Brasil), 164 páginas, 2006.

<http://download.finep.gov.br/dcom/brasilinovador.pdf>

Garrett UPSTILL, Peter HALL, **Changing Patterns of Innovation in the Minerals Industry: An Australian Perspective on a Global Industry**, *Resources Policy*, v. 31 nº 3, p. 137-145, setembro/2006.

<http://www.citeulike.org/user/markstickells/article/9455494> (somente resumo)

COCHILCO-Comisión Chilena del Cobre, **Desarrollo e Innovación Tecnológica Minera en América Latina: Estudio de Casos**, relatório final de projeto financiado pelo IDRC (Canadá), 285 páginas, abril/2006.

http://web.idrc.ca/uploads/user-S/11514356691Informe_COCHILCO.pdf

Humberto Eduardo de PAULA MARTINS, Rosângela Maria Ribeiro MUNIZ e Vitor Hugo Miro COUTO SILVA, **Indicadores de Ciência e Tecnologia e Projetos Regionais: A Construção de um Banco de Dados no Triângulo Mineiro**, trabalho apresentado no XXIX Encontro da ANPAD-Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Administração, 14 páginas, setembro/2005.

http://www.anpad.org.br/diversos/trabalhos/EnANPAD/enanpad_2005/GCT/2005_GCTA1963.pdf

CGEE-Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Seminários Temáticos para a 3ª Conferência Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação**, *Parceiras Estratégicas* nº 20, p. 949-1156, junho/2005.

http://www.cgee.org.br/arquivos/p_20_3.pdf (compilação de trabalhos)

Andrew SHARPE, Olivier GUILBAUD, **Indicators of Innovation in Canadian Natural Resource Industries**, *CSSL- Centre for the Study of Living Standards Research Report* nº 03, 52 páginas, maio/2005.

<http://www.csls.ca/reports/csls2005-03.pdf>

e o Anexo 1 (em francês) - **Annexe 1 : Étude sélective de la documentation sur les indicateurs d'innovation**, 20 páginas, em <http://www.csls.ca/reports/csls2005-03f-Appendix1.pdf>

Rita de Cássia PINHEIRO-MACHADO, **Indicadores de Sucesso dos Investimentos em C&T no Brasil: Positivo ou Negativo?**, tese de Doutorado no Departamento de Bioquímica Médica da UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil), 2004.

http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1196789697.ppt (apresentação em *Power Point* com 69 slides)

ANPEI-Associação Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento das Empresas Inovadoras, **Estudos de Fundo: A Indústria em Busca da Competitividade Global** (2006) e **Como Alavancar a Inovação Tecnológica nas Empresas** (2004), São Paulo (Brasil).

<http://www.anpei.org.br/publicacoes-estudos>

Sergio Luiz Monteiro SALLES FILHO e Solange Maria CORDER, **Reestruturação da Política de Ciência e Tecnologia e Mecanismos de Financiamento à Inovação Tecnológica no Brasil**, *Cadernos de Estudos Avançados*, vol. 1, p. 35-43, Rio de Janeiro (Brasil), 2003.

Tirso W. SÁENZ e Maria Carlota de SOUZA PAULA, **Considerações sobre Indicadores de Inovação para América Latina**, *Interciencia* v. 27 nº 8, p. 430-437, Caracas (Venezuela), agosto/2002.

http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442002000800008&lng=es&nrm=iso

Günter LANG, **Innovative Slowdown, Productivity Reversal? - Estimating the Impact of R&D on Technological Change**, *Institut für Volkswirtschaftslehre / Universität Augsburg (Germany)*, 23 páginas, fevereiro-março/2002.

<http://ideas.repec.org/p/aug/augsbe/0218.html> ou

http://webdoc.sub.gwdg.de/ebook/serien/lm/vwl_diskussionsreihe/218.pdf

Global Economics Ltd. / Mining Association of Canada, **Mining Innovation: An Overview of Canada's Dynamic, Technologically Advanced Mining Industry**, 58 páginas, novembro/2001.

http://global-economics.ca/mining_innovation.pdf

Hernán Jaramillo SALAZAR, Gustavo LUGONES y Mónica SALAZAR, **MANUAL DE BOGOTÁ : Normalización de Indicadores de Innovación Tecnológica en América Latina y el Caribe**, elaborado como resultado de um projeto apoiado pela Organización de Estados Americanos (OEA), pela Red Iberoamericana de Indicadores de Ciencia y Tecnología (RICYT), pelo Programa CYTED e pelo Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de la República de Colombia (COLCIENCIAS), Colombia, 102 páginas, março/2001.

http://www.mct.gov.br/upd_blob/0026/26035.pdf

Linsu KIM, Richard R. NELSON, **Technology, Learning, and Innovation: Experiences of Newly Industrializing Economies**, Cambridge University Press (USA), ISBN 0-521-77003-3, 14 páginas, 2000.

<http://catdir.loc.gov/catdir/samples/cam032/99040248.pdf> (original em inglês) e

<http://www.inovacao.unicamp.br/report/CI-pre&intro.pdf> (tradução para o português em 2005)

OECD-Organisation for Economic Co-Operation and Development / European Commission / EUROSTAT, **OSLO MANUAL: The Measurement of Scientific and Technological Activities – Proposed Guidelines for Collecting and Interpreting Technological Innovation Data**, 2nd edition, Paris (France), 93 páginas, 1997.

<http://www.oecd.org/science/inno/2367580.pdf>



Década de 80



Brasil - CMB

Refino eletrolítico de ouro para a Casa da Moeda do Brasil

junho/1978 a dezembro/1988

Pioneirismo no Brasil: implantação de unidades industriais, permitindo ao país o domínio das tecnologias de refino de ouro, prata e metais do grupo da platina — a Casa da Moeda foi acreditada com a chancela *Good Delivery* para seus produtos, passando a competir no mercado internacional, sem o deságio até então aplicado aos metais preciosos aqui produzidos.

Problema / Desafio

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) foi inaugurado em abril de 1978. Logo após, em junho do mesmo ano, foi iniciada uma das suas parcerias mais duradouras – com a Casa da Moeda do Brasil (CMB).

O presidente da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Dr. Ivan Barreto de Carvalho e o da Casa da Moeda do Brasil (CMB), Comte. Nelson de Almeida Brum assinaram em 06 de junho de 1978 um termo de cooperação visando a execução, pelo CETEM, do chamado “Projeto Ouro”.

Àquela época vivia o Brasil uma situação de inflação elevada. Os empréstimos obtidos junto ao FMI eram garantidos, essencialmente, por ouro que ficava depositado no exterior. Nessa mesma época, a atividade extrativa de ouro pelas cooperativas de garimpeiros era significativa. O governo brasileiro, por meio da Caixa Econômica Federal, passou a comprar ouro nas várias cooperativas, tomando como base a cotação diária do metal na Bolsa de Metais de Londres (LME-*London Metals Exchange*) para fazer as suas ofertas. Essa medida procurava evitar a evasão de divisas e o descaminho dos metais preciosos oriundos dessas fontes. Assim, ao tempo em que se passou a ter um controle maior sobre a produção de ouro dos garimpos, foi aumentado o lastro garantidor dos empréstimos brasileiros tomados no exterior.

O acordo de cooperação firmado entre a CMB e o CETEM teve dois objetivos principais, a saber: (i) realizar um estudo de viabilidade técnica e econômica para implantar uma refinaria de metais preciosos, em local a ser definido por esse

estudo; (ii) realizar pesquisa e desenvolvimento de processos para dominar as tecnologias de refino de metais preciosos (ouro, prata e metais do grupo da platina).

Estratégia de Desenvolvimento

Durante o primeiro ano do acordo de cooperação, todas as atividades relativas ao estudo de viabilidade técnica-econômica foram completadas. Em agosto de 1979 foram iniciadas as atividades de desenvolvimento de processos, em escala de bancada. Essa etapa tinha como objetivo principal obter o domínio tecnológico de todas as operações unitárias e processos inerentes ao refino dos metais preciosos.

O plano de trabalho previu que, inicialmente, fosse feito o estudo do refino eletrolítico de prata, enquanto para o segundo ano estava prevista a realização da pesquisa e desenvolvimento com foco no refino eletrolítico de ouro. Em decorrência de decisões superiores do governo brasileiro, a CMB solicitou ao CETEM que acelerasse as etapas do estudo de bancada. Ainda, em paralelo, solicitou que fosse instalada, no mais breve intervalo de tempo, uma unidade de demonstração de refino eletrolítico de prata, nas suas instalações da Praça da República (RJ).

A pesquisa e o desenvolvimento do refino eletrolítico de prata, em escala de bancada, foi realizada, utilizando um planejamento estatístico de experimentos. Nessa etapa foi avaliada a influência das principais variáveis do processo. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir sobre a influência dos parâmetros e limites do controle operacional das células de refino, refletindo na qualidade do produto final. Foram definidos assim, os parâmetros de refino a serem usados na unidade de demonstração.

Em novembro de 1979, após algumas adequações efetuadas em uma área de produção da CMB, contígua à seção de fundição, foi instalada a unidade de demonstração de refino eletrolítico de prata. A escolha do local foi feita com base na avaliação das facilidades pré-existentes nas áreas de produção. Foi previsto, ainda, que o local escolhido pudesse abrigar uma unidade de demonstração de refino eletrolítico de ouro, num futuro muito próximo.

A Figura 1 mostra a planta baixa esquemática da unidade de demonstração, com destaque para as respectivas áreas, nas quais se realizavam as operações unitárias, vinculadas ao refino eletrolítico de prata e, subsequentemente, de ouro.

Responsáveis pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos e
Luis Gonzaga S. Sobral (CETEM)
Roberto Ogando Barcia (CMB)

EQUIPE DO PROJETO

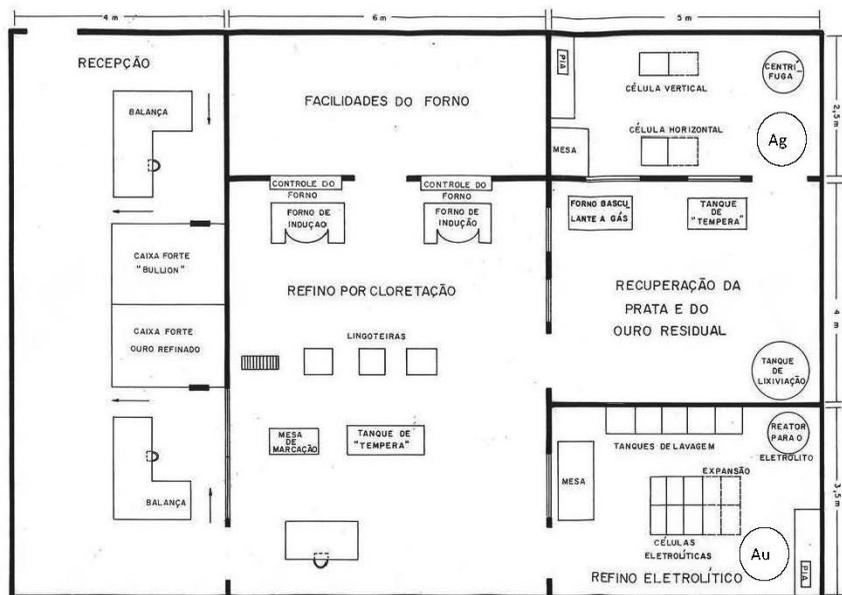
CETEM

Audemir Ferreira Pinto
Jacinto Frangella
Juliano Peres Barbosa (*in memoriam*)
Luis Gonzaga Santos Sobral
Marcus Granato
Roberto Alfredo Paulo
Roberto Cerrini Villas Bôas
(*Supervisão Geral*)
Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica*)

Casa da Moeda do Brasil

Adir Dutra
Delfim da Costa Laureano
Luiz Rosa
Sergio Grilo
Telmo de Souza Teles
Wilson Vinhas e vários técnicos
fundidores e refinadores (Alcimar;
Almir; Alziro; Antoniel; Barbosa;
Deignaldo; Domingos; Francisco;
Gerson; João Carvalho; Nilson;
Thomas e Umberto)

Figura 1 - Planta baixa esquemática da unidade de demonstração de refino eletrolítico de prata e ouro da CMB



A implantação da unidade de demonstração de refino de prata foi realizada com êxito. A primeira célula de refino eletrolítico de prata foi instalada em novembro de 1979, segundo um projeto do CETEM, em acordo com o processo Moebius, com capacidade útil para conter 75 litros de eletrólito. A produção dessa única célula, entre novembro/79 e janeiro/80, correspondeu a 700 kg de prata de elevada pureza (título 999,9 ou 99,99%).

Por decisão da CMB, os produtos obtidos nessa fase na unidade de demonstração foram enviados para uma primeira avaliação de conformidade, pelos refinadores e fundidores credenciados na LME/Londres e COMEX/Nova York. Em razão dos bons resultados obtidos nessa avaliação, a CMB solicitou ao CETEM que a capacidade da unidade de demonstração fosse ampliada, para atingir a produção de 40 kg/dia de *bullions* de prata eletrolítica, de título 999,9.

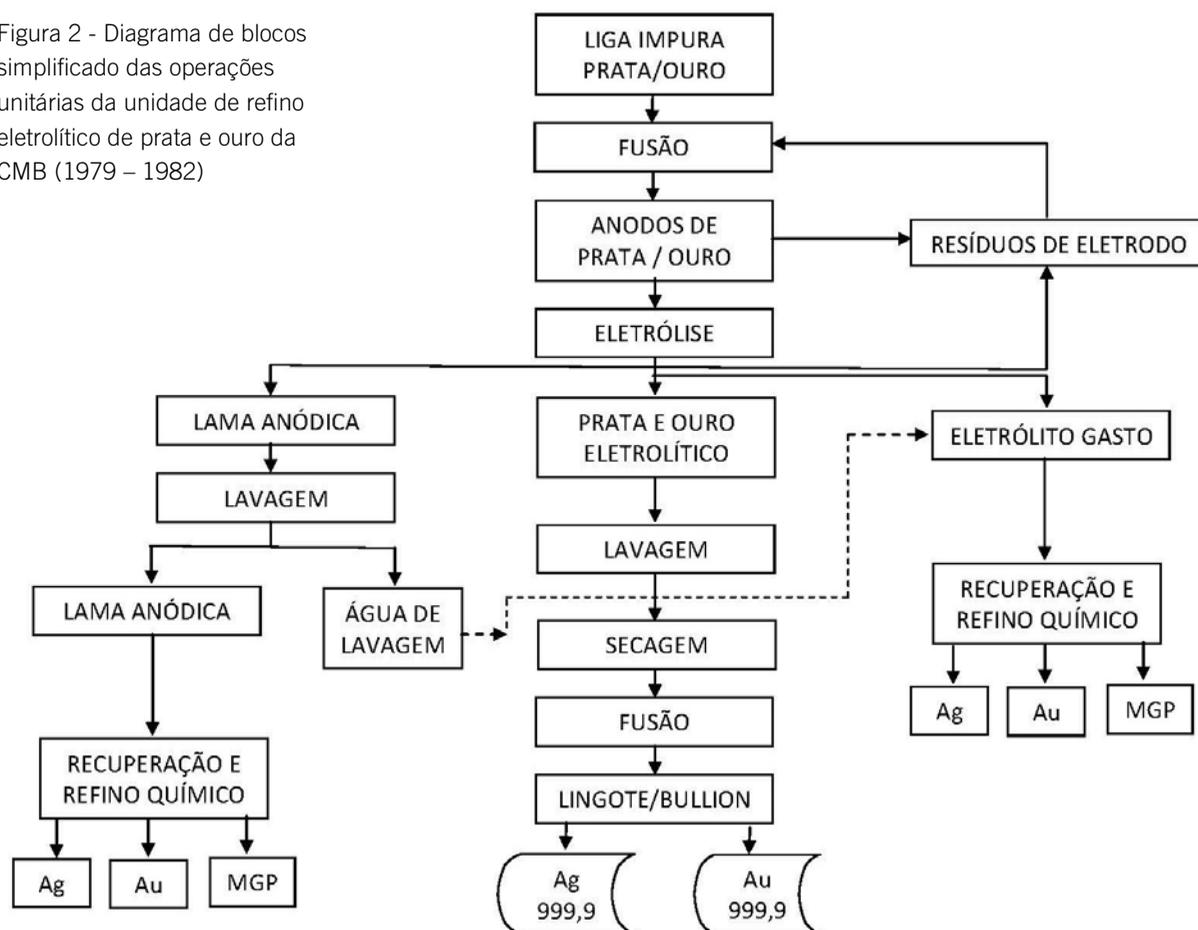
A partir de fevereiro de 1980 entraram em operação duas outras células de refino, da mesma forma, resultantes de um novo

projeto do CETEM, com capacidade para 150 litros de eletrólito, cada célula. Nessa nova concepção, ainda seguindo o processo Moebius, foi modificada a configuração anterior. Essa modificação aperfeiçoou a circulação de eletrólito nas células e, ainda, a retirada dos depósitos de prata e da lama anódica, resultante do refino, normalmente contendo ouro, platina e/ou paládio. A Figura 2 mostra, de forma simplificada, a sequência das operações unitárias praticadas na unidade de demonstração.

Após a ampliação da unidade de refino de prata, agora considerada como de capacidade pré-industrial, a CMB passou a produzir 2.000 kg/mês de prata eletrolítica (título 999,9), a partir dos estoques antigos mantidos nos cofres da CMB e no do Banco Central do Brasil (BCB).

Uma vez tendo sido atendidas as expectativas da CMB, no tocante ao refino eletrolítico da prata, sendo os bons resultados corroborados novamente pela LME e/ou COMEX, foi acordado que a mesma metodologia de desenvolvimento seria adotada

Figura 2 - Diagrama de blocos simplificado das operações unitárias da unidade de refino eletrolítico de prata e ouro da CMB (1979 – 1982)



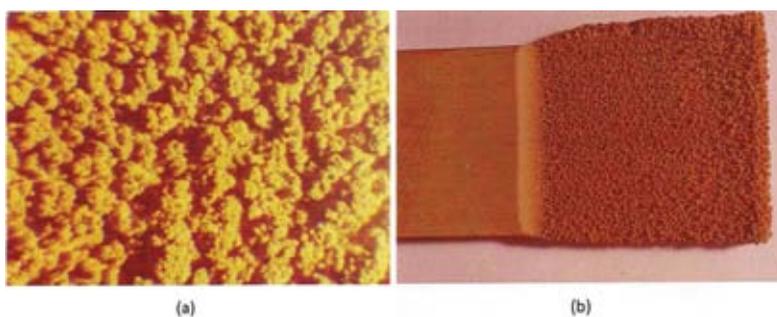
MGP – Metais do grupo da platina

para o caso do refino de ouro. A CMB decidiu, assim, que essa era a oportunidade de se incluir o Brasil, no mais curto espaço de tempo, no seleto grupo de refinadores e fundidores de metais preciosos credenciados pela LME e/ou pela COMEX.

Durante o ano de 1980 foram feitos, em bancada, os ensaios de refino eletrolítico de ouro, também usando um planejamento estatístico de experimentos, para avaliar a influência das variáveis do processo e estabelecer os limites operacionais intrínsecos do refino. Os resultados dos ensaios de bancada permitiram definir as condições

operacionais do refino da unidade de demonstração. Em seguida, foram instaladas duas células de eletrólise, cada qual com capacidade para 30 litros de eletrólito. A capacidade do refino (título 999,9) foi projetada para 300 kg de ouro/mês, a qual foi mantida até a instalação da refinaria da CMB no distrito industrial de Santa Cruz (RJ). A Figura 3 apresenta alguns dos resultados obtidos, em escala de bancada, ilustrando as condições de deposição que garantiriam a qualidade do produto final (*bullions* ou lingotes de título 999,9).

Figura 3 - Fotos de depósitos obtidos em escala de bancada: (a) típicos de ouro eletrodepositado no catodo após deslocamento e (b) conforme depositado no catodo



Além disso, foi mantida pelo CETEM, assistência técnica constante à unidade de refino de prata na CMB. Nessa mesma época, entretanto, foi dado início a uma busca, no país, de fornecedores habilitados a suprir alguns dos materiais e equipamentos que comporiam a unidade de demonstração de refino de ouro e a futura instalação industrial.

Em meados de 1980, as novas instalações fabris da CMB, no distrito industrial de Santa Cruz, começaram a ser ocupadas. Uma nova decisão foi tomada, no sentido de que a unidade industrial de refino de metais preciosos seria lá instalada. Em decorrência, foi acordado que a unidade de demonstração da Praça da República serviria de base para a preparação do projeto industrial. Os técnicos do CETEM, então, prepararam o projeto conceitual básico da unidade industrial, contemplando, ainda, a especificação de todos os equipamentos e materiais, assim como os protocolos dos métodos e procedimentos operacionais compatíveis com as melhores tecnologias de refino de metais preciosos.

Entre 1980 e 1982 foram desenvolvidos e otimizados todos os protocolos de procedimentos, processos e técnicas pertinentes ao refino de metais preciosos, sob a condução e participação efetiva dos técnicos do CETEM e da CMB. Ao tempo em que se desenvolviam essas atividades, os profissionais da CMB selecionados para fazer

parte do Projeto Ouro eram treinados na refinaria industrial.

Em 1982 foi inaugurada a nova refinaria de metais preciosos, com capacidade para refino eletrolítico de até 6.000 kg/ano de ouro e 3.000 kg/ano de prata. As principais áreas da nova planta industrial e as suas respectivas seções contemplavam:

Área de segurança, recepção e identificação:

totalmente aparelhada para garantir a integridade operacional na planta e física dos operadores.

Área dos vestiários e área de troca de roupa:

a partir da qual se obrigavam todos a usar a paramentação e/ou os EPIs (Equipamentos de Proteção Individual), destinados à permanência e/ou ingresso nas áreas operacionais.

Salas de refino eletrolítico de ouro: dotada de células de pré-refino e de refino, ambas com capacidade para 30 litros de eletrólito (processo Wohlwill); de célula de preparo de solução eletrólito (30 litros de capacidade); da área dos tanques de lavagem dos catodos e de deslocamento dos depósitos de ouro (área de recuperação de anodos e de eletrólito gasto).

Sala de refino eletrolítico de prata: células de refino de prata (processo Moebius), com capacidade para 100 litros de eletrólito

cada; células e reatores de preparo de solução eletrólito; da área dos tanques de lavagem dos catodos e de deslocamento dos depósitos de prata (área de recuperação de anodos e de eletrólito gasto).

Sala de limpeza e de montagem de barramentos: área com bancadas de trabalho dotadas de ferramental, adequadas para a montagem dos “skids” com rodízio para transporte dos barramentos limpos para as células das salas de eletrorefino de ouro e prata.

Sala de fundição: dotada de fornos a óleo e de indução, que foi subdividida em quatro áreas, a saber: fundição de recebimento e reprocessamento; fundição de moldagem de anodos; fundição de produtos acabados (barras, *bullions* e/ou lingotes) e fundição de recuperação de cadinhos e escórias. Essas operações eram separadas e realizadas nas diferentes linhas de produção, isto é, uma linha para ouro, outra para prata e a terceira para os metais do grupo da platina. As subáreas continham, ainda, mesas de trabalho para marcação e amostragem de barras, mesas de vazamento tanto de anodos, como dos catodos que formariam as barras, *bullions* e lingotes, assim como balança de prato e de precisão para pesar as granelhas dos metais, em acordo com as exigências para o peso das barras/*bullions* e/ou lingotes que seriam os produtos finais.

Sala de pré-refino pirometalúrgico (processo Miller): área de produção destacada das demais, quanto às condições de segurança ambiental e ocupacional requeridas, tendo em vista as condições agressivas durante as operações de pré-refino por cloretação de ouro impuro.

Sala de recuperação de metais do grupo da platina (MGPs): dotada de um conjunto de reatores dispostos em cascata, assim como de bancadas, capelas e, ainda, sistemas de exaustão localizados e móveis, destinados a garantir condições seguras durante a recuperação e refino das lamas anódicas resultantes do refino de ouro e prata, as quais contem os MGPs.

Sala cofre: local dotado de cofre destinado a guardar todo o estoque de metal precioso em circulação ou em regime de processamento na unidade, mediante a sua separação em locais compartimentados e identificados.

Sala de recepção de material: área contígua à da sala cofre, destinada à identificação, catalogação e controle da movimentação dos materiais a serem processados, assim como de produtos, coprodutos e subprodutos resultantes da produção.

Laboratório: área totalmente dotada com instrumental para proceder ao controle analítico específico dos produtos, coprodutos e subprodutos da unidade de refino.

Entre 1982 e 1985 a Casa da Moeda do Brasil, ainda contando com a assessoria do CETEM, se submeteu às auditorias formais realizadas pela LME e pela COMEX, para obter sua acreditação. Como refinadora de metais preciosos, a CMB deveria atender exigências, entre as quais destacam-se:

- comprovar uma determinada capacidade anual de refino, não necessariamente na sua totalidade, constando de produtos com a qualidade *Good Delivery* (GD);
- ter refinado e ter demonstrado previamente, ao pedido formal de inclusão na lista de refinadores/fundidores, a capacidade para

produzir barras, *bullions* e lingotes compatíveis com os produtos cancelados como *Good Delivery* (GD);

- ter um patrimônio líquido capaz de atender às exigências da LME/COMEX.

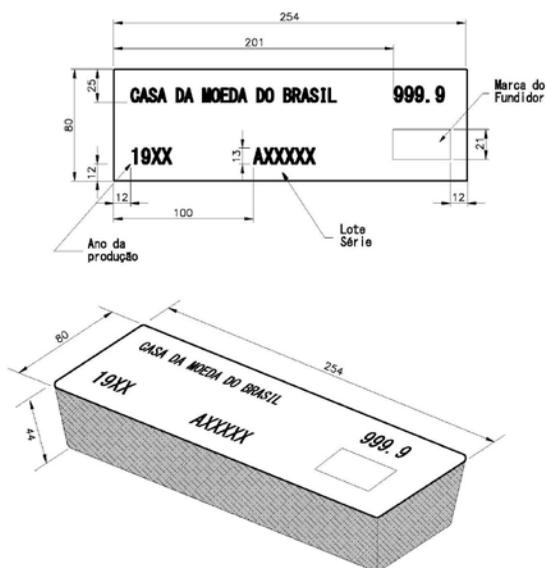
Além desses itens que, de certa forma, avaliavam a estabilidade patrimonial da instituição pretendente, ainda se fazia necessário atender a alguns critérios de avaliação técnica quanto aos produtos refinados. Essa avaliação técnica incluía: as condições intrinsecamente relacionadas à aparência e acabamento das barras/*bullions* e/ou lingotes, bem como aquelas que diziam respeito às especificações das barras/*bullions* de ouro e prata, relacionadas no Quadro a seguir.

As operações de refino implantadas, tanto na unidade de demonstração como na unidade industrial, usaram os resultados obtidos na escala de bancada como referência. Dessa forma foi possível reproduzir e otimizar alguns dos parâmetros operacionais, garantindo a reprodutibilidade da qualidade dos produtos, tanto em termos de pureza, quanto em aparência e acabamento das barras e/ou lingotes.

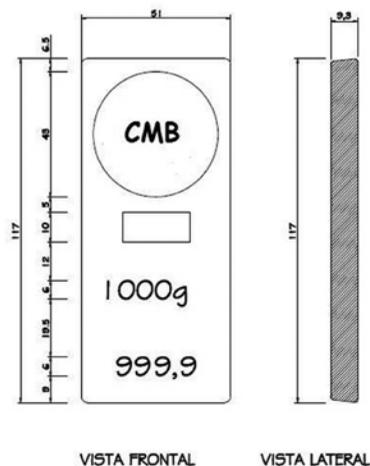
A Figura 4 mostra uma das propostas apresentada pelo CETEM à CMB para os modelos que resultaram na configuração final dos *bullions* e lingotes de ouro refinados, de modo a atender aos critérios de aceitação da LME e/ou COMEX.

Especificações de barras/*bullions* de ouro e prata para atendimento aos requisitos de produtos GD

BARRA / BULLIONS OURO	BARRA / BULLIONS PRATA
Peso	Peso
Mínimo: 300 oz (≈ 10,9 kg) Máximo: 430 oz (≈13,4 kg)	Mínimo: 750 oz (≈ 23 kg) Máximo: 1100 oz (≈34 kg) Ideal: 900 – 1050 oz (≈ 29 – 33 kg)
Dimensões	Dimensões
Comprimento: 250 ± 40 mm (rebaixo) Alívio / Angulação: 5 – 25°	Comprimento: 300 ± 50 mm (rebaixo) Alívio / Angulação: 5 – 15°
Largura: 70 ± 15 mm (rebaixo) Alívio / Angulação: 5 – 25°	Largura: 130 ± 20 mm (rebaixo) Alívio / Angulação: 5 – 15°
Altura: 35 ± 10 mm (rebaixo)	Altura: 80 ± 20 mm (rebaixo)
Pureza / título: 995,0 - 999,9/1000	Pureza / título: 995,0 - 999,9/1000
Marcas: - Número de série - Selo da refinaria - Ano de fabricação	Marcas: - Número de série - Selo da refinaria - Ano de fabricação
Pureza: a ser indicada com 4 algarismos significativos	Pureza: a ser indicada com 4 algarismos significativos



Bullion de ouro de 400 oz (11,34 kg)



Lingote de ouro (1 kg)

Figura 4 - Modelos ilustrativos de *bullion* de 400 onças *troy* (11,34 kg) e de lingote de 1.000 g de ouro refinado, elaborados pelo CETEM e submetidos à aprovação da CMB, em acordo com a normatização da LME e da COMEX

Resultados

- Com base nos estudos efetuados nas escalas de bancada e na unidade de demonstração, foi possível definir e implantar, em escala industrial, uma unidade de refino de metais preciosos na CMB, no distrito industrial de Santa Cruz (RJ), com capacidade para refinar, eletroliticamente, até 6.000 kg/ano de ouro (título 999,9), assim como até 3.000 kg/ano de prata (título 999,9).
- A unidade industrial contemplou, ainda, a instalação de uma seção de recuperação e refino químico de metais do grupo da platina (título 990,0), com capacidade de refinar até 300 kg/ano.
- Foi comprovada, internacionalmente, a capacitação técnica da CMB para refinar, fundir e analisar metais preciosos mediante sua acreditação como fornecedora de produtos *Good Delivery*, em 1985, concedida pela COMEX.

Benefícios do Projeto

A parceria de longo prazo entre o CETEM e a CMB, não somente possibilitou a implantação das unidades industriais de refino de metais preciosos, mas principalmente permitiu ao Brasil dominar as tecnologias de refino desses metais, qualificando pessoal, instalações e laboratórios ao nível internacional, num cenário, à época, dominado por não mais que 15 países dos continentes europeu, norte-americano e asiático.

O fato de ter a CMB obtido a chancela de *Good Delivery* para seus produtos (Ag, Au e MGP) eliminou a dependência de ter que submetê-los a novas etapas de reprocessamento e reanálise, evitando a aplicação de um deságio relativo à diferença entre a cotação do metal e o valor creditado às reservas do Brasil e aos seus produtos.



Flotação do minério sulfetado de zinco e chumbo, de Paracatu (MG)

janeiro/1980 a janeiro/1982

Modificação de rotas de processamento dos minérios permitiu recuperar chumbo no concentrado de galena e zinco no concentrado de blenda, com rendimentos superiores ao esperado - a unidade industrial da Mineração Morro Agudo, hoje pertencente à Votorantim Metais, continua em pleno funcionamento.

Problema / Desafio

A empresa Paulo Abib Engenharia já havia proposto rotas para processamento dos minérios sulfetados de chumbo e zinco provenientes do Município de Paracatu (MG). As alternativas de processo para enriquecimento do chumbo na galena (PbS) e do zinco na blenda ou esfalerita (ZnS) necessitavam ser reavaliadas para obtenção de melhores rendimentos dos metais.

Contratado pela Mineração Morro Agudo S.A. que, na época, era titular dos direitos para exploração dos minérios, o CETEM conduziu estudos de remoagem das partículas mistas de chumbo e zinco, a fim de confirmar os parâmetros de um dos processos recomendados pela empresa Paulo Abib, e caso necessário, introduzir modificações para sua melhoria, de modo a orientar a mineradora na elaboração definitiva do projeto industrial de aproveitamento do minério complexo de Paracatu, a baixo custo e com rendimentos satisfatórios.

O principal desafio foi o desenvolvimento de um processo de concentração desse minério sulfetado de chumbo e zinco, através de flotação.

Estratégia de Desenvolvimento

Inicialmente, em escala de bancada, o minério foi preparado (operações de quartejamento, britagem e moagem), para sua caracterização tecnológica. Várias técnicas foram empregadas na caracterização: análise química, seguida de determinação estequiométrica da composição mineralógica; análise granulométrica com estudo de liberação dos sulfetos; difração de raios-X; avaliação do gradiente de densidade; espectrografia

de emissão e microscopia ótica. Na sequência, foram realizados ensaios de lixiviação, especificamente para avaliar a oxidação da blenda, e alguns ensaios de flotação, técnica muito empregada na separação diferencial de misturas de partículas minerais.

Em escala piloto, o trabalho consistiu de testes de moagem, classificação, remoagem e flotação. No primeiro programa de experimentos para enriquecimento dos metais, conseguiu-se alcançar 80% de recuperação para o chumbo (no circuito da galena) e 47% para o zinco (circuito da blenda). Para melhoria do processo de flotação inicialmente proposto e, com base nos estudos de liberação dos sulfetos e nas análises granulométricas do “overflow” do classificador e dos concentrados obtidos nas células recuperadoras “scavenger”, verificou-se que modificações deveriam ser feitas, como por exemplo:

no circuito da galena: (i) eliminação da remoagem dos mistos; (ii) eliminação do segundo conjunto de células “scavenger”; (iii) aumento do tempo de flotação no primeiro conjunto de células “cleaner”, retornando o rejeito desse “cleaner” e o concentrado do “scavenger” para a célula “rougher” (que recebe a carga de polpa do classificador, para obtenção do concentrado primário); (iv) caso isso não satisfizesse, para aumentar o rendimento de recuperação de chumbo, mais um conjunto de células de limpeza (“cleaner”) poderia ser introduzido no processo.

no circuito da blenda: primeiramente foi eliminado o circuito de células “rougher” na flotação, mas após estudo de liberação no “overflow” do hidrociclone, no concentrado “scavenger” e no rejeito do primeiro conjunto de células “cleaner”, e tendo sido constatado que a blenda estava suficientemente liberada, decidiu-se reutilizar as células “rougher” e nelas recircular os produtos do concentrado “scavenger” e do rejeito “cleaner”.

Essas foram algumas dentre muitas outras alterações substanciais efetuadas. Após otimização da flotação diferencial, em escala piloto, foram realizados ensaios complementares para a obtenção dos parâmetros de espessamento, filtragem e remoagem, indispensáveis ao dimensionamento

Responsáveis pelas Informações

Francisco Wilson Hollanda Vidal
Adão Benvindo da Luz

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antônio Carlos Salgado
Antônio Odilon da Silva
Francisco Wilson Hollanda Vidal
(*Coordenação Técnica*)
Franz Xaver Horn Filho
Geraldo Donizetti F. Oliveira
Hedda Vargas Figueira
José Auri de Aquino
José Roberto Codeço Marques
Juan Carlos F. Almeida
Marcelo Mariz da Veiga
Ney Hamilton Porphirio
Ronaldo Moreira Horta

de equipamentos (moinhos, espessadores e filtros) a serem empregados no circuito industrial.

Resultados

Com base nos inúmeros testes e modificações em etapas de processamento piloto, e partindo-se de um minério sulfetado com 2,1% Pb e 4,4% Zn, foi possível obter: (i) um concentrado de galena com 43,6% Pb e 8,3% Zn, o que equivale a uma recuperação total de 87,4% de Pb; (ii) um concentrado de blenda com 44,0% Zn e 1,0% Pb, com recuperação de 76,3% de Zn. Posteriormente, nos testes com um minério sulfetado da mesma jazida, mas com diferente composição química (3,6% Pb e 5,7% Zn), foi possível obter concentrados de até 53% Pb e 7,8% Zn, chegando-se à recuperação total de 89,1% de chumbo. Esses resultados confirmaram a viabilidade técnica de se produzir, por flotação, concentrados de chumbo e zinco com rendimentos superiores ao esperado.

Foi elaborado o fluxograma (Figura 1), incluindo os balanços de massa e metalúrgico das principais operações do processo. Foram indicados todos os reagentes a serem usados no processo de flotação, com todos os parâmetros (vazão mássica e percentagem de sólidos, vazão mássica e vazão volumétrica de polpas, teores de Pb e Zn e quantidade de água em cada etapa do processo) necessários ao dimensionamento de planta industrial.

Benefícios do Projeto

A partir dos resultados apresentados pelo CETEM, a mineradora Morro Agudo contratou uma empresa de engenharia para elaboração do projeto de detalhamento para ampliação de escala, implantando, a seguir, uma unidade industrial, no município de Paracatu (MG), para produção de concentrado de Pb e Zn. Essa unidade ainda encontra-se em pleno funcionamento, mesmo após a empresa Votorantim Metais ter assumido, em 1988, o controle total da Mineração Morro Agudo S.A.



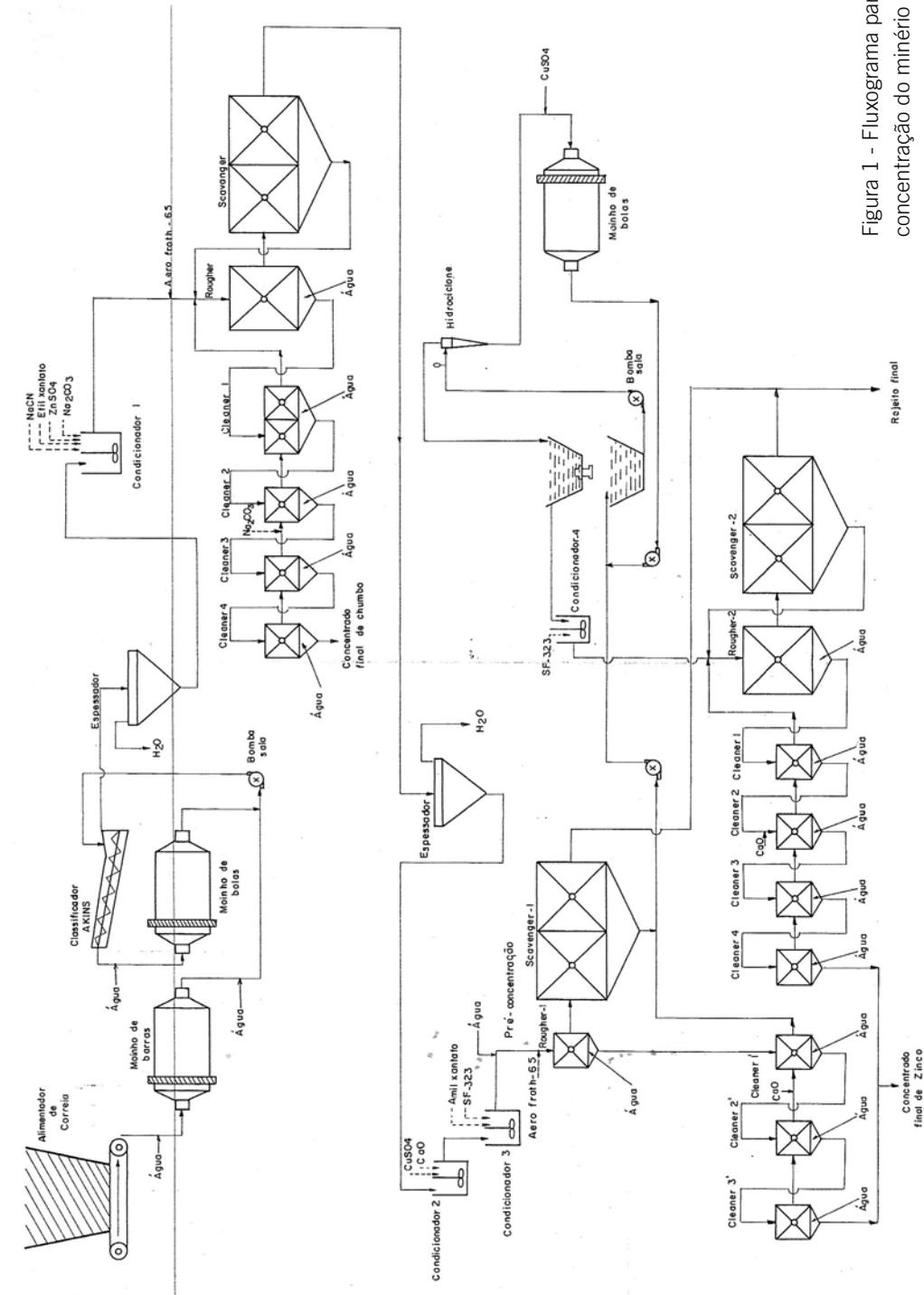


Figura 1 - Fluxograma para concentração do minério sulfetado de chumbo e zinco da Mineração Morro Agudo

Produção de cobre eletrolítico de elevada pureza por via hidrometalúrgica

janeiro/1981 a janeiro/1983

Problema / Desafio

No início da década de 80, o cobre metálico e seus concentrados sulfetados constituíram, depois do petróleo, o segundo item mais importante da nossa pauta de importações, alcançando cerca de 1,1 bilhão de dólares. Face a essa situação de extrema dependência de fontes externas de abastecimento, o CETEM iniciou estudos e um amplo programa de prospecção dos depósitos existentes visando o aproveitamento de ocorrências, principalmente, de minérios sulfetados.

Em 1978 foram levadas em consideração seis importantes regiões cupríferas, localizadas nos estados do Pará, São Paulo, Goiás, Ceará, Rio Grande do Sul e Bahia. Durante esse levantamento foram descartadas as jazidas que apresentavam pesquisa geológica incipiente, desinteresse dos detentores e aquelas já em fase de pesquisa geológica e estudos de viabilidade em estágio avançado. Alternativamente, o CETEM dirigiu sua atenção para os estados do Rio Grande do Sul e da Bahia, e neste último, principalmente a região cuprífera do Vale do Curaçá.

Nas atividades preliminares realizadas pelo CETEM, em escala de bancada, foram estudados os minérios ocorrentes nas reservas de Volta Grande e Cerro dos Martins, ambas no Rio Grande do Sul.

No estado da Bahia, os pequenos depósitos de minério sulfetado existentes no Vale do Curaçá, e mais especificamente em Lagoa da Mina, Cercado Velho, Angico e Surubim, todos de propriedade da Caraíba Metais, não apresentavam, na ocasião, condições de exploração econômica, em função da inexistência da infraestrutura necessária à implantação das instalações de

Cobre de elevada pureza foi produzido para a Mineração Caraíba, com redução da quantidade de resíduos do processo metalúrgico e com o uso da água de lavagem dos gases como agente lixiviante.

beneficiamento, mesmo considerando-se o uso de uma unidade centralizada visando o atendimento desses depósitos.

Em busca de alternativa nessa região, optou-se por dar ênfase à melhoria da exploração dos recursos minerais existentes na mina da Caraíba. Localizada no distrito de Pilar, município de Jaguarari (BA), distando cerca de 600 km de Salvador, essa mina representava uma importante reserva brasileira de minério sulfetado de cobre e dispunha de instalações completas para o beneficiamento do minério sulfetado e produção do concentrado de cobre destinado ao abastecimento da usina metalúrgica de Camaçari.

A mina Caraíba, além dessa reserva de sulfeto mencionada, apresentava um capeamento contendo cerca de 120 milhões de toneladas do minério sulfetado de cobre de baixo teor (minério marginal, com teor entre 0,1 a 0,4% de Cu) e de 4 milhões de toneladas do minério oxidado de cobre (com 0,9% de Cu). Era necessária a remoção desses materiais para permitir a exploração da mina principal.

Tendo em vista que esses materiais seriam obrigatoriamente removidos do capeamento da mina, sua manipulação não envolveria custos adicionais e o seu preparo granulométrico poderia ser realizado na mesma unidade de beneficiamento existente e capacitada para o atendimento dessa demanda.

O desafio estava na definição de rotas tecnológicas alternativas voltadas ao aproveitamento do material decapeado e já removido, constituído dos minérios oxidado de cobre e sulfetado marginal, com baixo teor de Cu.

Estratégia de Desenvolvimento

Na primeira etapa do projeto, o CETEM usou recursos próprios e iniciou pesquisas a nível de laboratório, em duas frentes: uma voltada ao aproveitamento do minério sulfetado de cobre de baixo teor e outra para a recuperação do cobre contido no minério oxidado de cobre, principalmente na matriz da malaquita.

Para o minério sulfetado de baixo teor (minério marginal), o CETEM desenvolveu, já em 1982, um estudo biotecnológico bastante abrangente, baseado em tecnologia de biolixiviação, com emprego das bactérias *thiobacillus ferroxidans* em meio ácido. As características morfológicas do minério, principalmente baixa porosidade e elevada dureza, conduziram a uma reduzida recuperação de cobre, mesmo em ensaios de lixiviação com longo tempo de duração.

Responsáveis pelas Informações

Ivan Ondino de Carvalho Masson
Vicente Paulo de Souza

EQUIPE DO PROJETO

(em suas várias fases)

CETEM

Ivan Ondino de Carvalho Masson
Jorge Antonio Pinto de Moura
José Augusto Simões de Araujo
Juliano Peres Barbosa
*(Coordenação Técnica,
in memoriam)*
Luis Gonzaga Santos Sobral
Marisa Nascimento
Ney Hamilton Porphirio
Paulo Sérgio Moreira Soares
Roberto Cerrini Villas Boas
Ronaldo Luiz Correa dos Santos
Roosevelt de Almeida Ribeiro
Vicente Paulo de Souza

Mineração Caraíba

Carlos Eduardo Pereira
(Supervisão)
Claudimiro Gonçalves Lima
José Volnei Prudente
Laerte Nascimento da Conceição
Luis Daniel Moreira
Reinaldo Malta

No caso do minério oxidado de cobre, em compensação, excelentes resultados foram obtidos nos estudos de definição da rota alternativa de recuperação. O principal mineral portador do cobre era a malaquita, suscetível ao emprego de rotas hidrometalúrgicas de processamento, diferentemente daquelas aplicadas aos minérios sulfetados.

Os primeiros experimentos, em escala de bancada, indicaram a viabilidade do emprego de rota hidrometalúrgica integrando operações de lixiviação, de extração por solvente e de eletrólise, compondo assim um circuito praticamente fechado, no qual os fluxos das saídas do circuito eram recirculados. As diversas publicações técnicas divulgando os resultados obtidos foram apresentadas em eventos, permitindo a aproximação entre o CETEM e o setor produtivo, culminando por estabelecer um projeto de cooperação técnica entre o CETEM e a Mineração Caraíba, detentora dos direitos de lavra da mina Caraíba.

No âmbito dessa cooperação, realizada com o aporte financeiro da Caraíba Mineração, o CETEM propôs a implantação e operação de uma instalação hidrometalúrgica destinada ao processamento em meio sulfúrico do minério oxidado, em escala piloto e regime de operação contínua, envolvendo as seguintes etapas:

- lixiviação em pilhas, para obtenção de licor sulfúrico contendo cobre e impurezas;
- extração por solventes, para purificação e concentração do sulfato de cobre;
- eletrodeposição, para obtenção de cobre metálico, com grau de pureza eletrolítica, no próprio local da mineração.

Em busca de aprofundar o conhecimento operacional do funcionamento desse processo hidrometalúrgico, considerado

pioneiro para a minero-metalurgia brasileira, devido à integração dos diversos equilíbrios químico-metalúrgico envolvidos nas diferentes operações unitárias, foi realizado um programa de visitas técnicas a diversos órgãos (governamentais e privados), bem como a instalações industriais nos dois principais países produtores de cobre na América do Sul. No Chile houve troca de experiências com equipes do Centro de Investigación Minera y Metalurgica – CIMM, da Comissão Chilena del Cobre – CODELCO (na sede e na Divisão de Chuquicamata), da Cytec Chile Ltda. (pertencente à empresa americana Acorga Ltd.), da Empresa Minera de Mantos Blancos S.A., da Empresa Nacional de Minería – ENAMI (Las Ventanas), da Henkel Corporation, da Pontificia Universidad Católica de Valparaíso e da Sociedad Minera Pudahuel Ltda. No Peru, foram visitadas: a Mina de Cerro Verde (hoje pertencente à empresa americana Freeport-McMoran Copper & Gold) e quatro unidades operacionais (Cerro de Pasco, La Oroya, Morococha e Toromocho) da Empresa Minera del Centro del Peru S.A. – CENTROMIN (na época era estatal e hoje está privatizada).

O conhecimento operacional das técnicas empregadas, principalmente de extração por solvente aplicada a licores contendo metais não ferrosos, ainda desconhecida no Brasil à época da realização deste projeto, foi de vital importância e confirmou ser possível a implantação do ambicionado processo hidrometalúrgico integrado no próprio local da mineração.

Para a execução dos trabalhos de pesquisa, primeiramente promoveu-se a implantação do projeto no campo da mineradora. Selecionou-se uma área próxima ao local em que se encontrava o britador primário, a qual apresentava uma leve declividade que

facilitaria o fluxo do licor de lixiviação para os tanques de armazenamento.

Nessa área foi realizado um conjunto de obras civis, que incluíram: (i) a construção de um galpão para abrigar as unidades de extração por solvente e de eletrorrecuperação; (ii) a preparação especial de um pátio com 400 m² para alocar a pilha de minério destinada à lixiviação. Esse pátio foi inicialmente compactado, depois impermeabilizado com uma camada de asfalto e revestido com mantas plásticas, dessa forma mantendo-se resistente à movimentação de pás carregadeiras durante a confecção da pilha. Foram preparadas, também, duas áreas: uma para colocação de doze colunas de lixiviação secundária, com dimensões de 50 cm de diâmetro e 4,0 m de altura e outra para o assentamento do tanque com 200 litros de ácido sulfúrico concentrado, ambas impermeabilizadas para suportar eventual vazamento de produtos ácidos.

A pilha de lixiviação continha 2.000 toneladas de minério britado a 2,0" (50,8 mm), tendo sido erguida com o emprego de pá carregadeira e tomadas as devidas precauções para se evitar compactação do leito da pilha. Paralelamente à montagem dessa pilha, ergueu-se uma pilha auxiliar destinada a suprir a alimentação dos testes de lixiviação em colunas, para previsão do comportamento da pilha principal.

Durante os testes de lixiviação foram quantificadas as variações dos seguintes parâmetros: taxa de empacotamento da pilha, permeabilidade do leito, concentração inicial e taxa de aplicação de lixiviante, retenção de líquido no leito, tempo de esgotamento, relação ácido/minério e eficiência de recuperação do cobre.

Ainda nesse pátio construiu-se três reservatórios de concreto revestidos com

resina: um reservatório para recolhimento do licor, com capacidade nominal de 470 m³, e dois outros reservatórios, cada qual com capacidade nominal de 250 m³, respectivamente para recolhimento de solução esgotada proveniente da extração por solvente (refinado) e para homogeneização da solução de lixiviação destinada a alimentar o circuito de extração por solvente.

Os circuitos contínuos de extração por solvente, montados no interior do galpão, eram constituídos por duas linhas contendo cada uma quatro células de extração, compondo assim quatro estágios, sendo dois de extração e dois de re-extração. Cada estágio tinha a capacidade nominal total de 140 litros de solução. As duas linhas operavam simultaneamente, uma com o extratante LIX 64N e a outra com o extratante ACORGA PT 5050. Diversos tipos de configurações de circuitos foram testados envolvendo, principalmente, a recirculação das fases aquosa e orgânica.

A operação do circuito permitiu avaliar o comportamento das configurações testadas quanto: à eficiência de recuperação de cobre; à estabilidade química dos extratantes em relação às perdas por degradação; à cinética de separação; à tendência para formação de borras ("crud"), além de permitir que se testasse o comportamento dos diversos materiais empregados na unidade piloto e, principalmente, que se fornecesse treinamento técnico à equipe da Caraíba Mineração que estaria engajada nessa atividade.

Na etapa de eletrorrecuperação, em escala piloto, empregou-se um circuito composto por 4 células de eletrólise, das quais uma (com capacidade de 250 litros de eletrólito e 20 catodos de aço inox 316) destinava-se à fabricação das placas de

partida (“starting sheets”) e as outras três, cada qual com capacidade de 150 litros e 21 anodos de chumbo, fabricavam o catodo propriamente dito. Foram avaliados vários parâmetros operacionais, dentre os quais cabe destacar: a eficiência de corrente, a morfologia dos depósitos, o efeito das impurezas contidas, o efeito da variação de temperatura e a pureza do cobre metálico produzido.

Resultados

O período dedicado ao desenvolvimento experimental piloto permitiu avaliar o emprego de diferentes concepções de circuitos e a variação dos parâmetros influentes sobre o desempenho do processo.

A busca contínua pela otimização desse processo propiciou a obtenção de valores excepcionais de recuperação de cobre, até superiores àqueles praticados em instalações operantes em outros países. As recuperações obtidas nas etapas do processo desenvolvido pelo CETEM foram as seguintes:

- Lixiviação em pilha: 65,0%
- Extração por solvente: > 99,0% de recuperação por estágio
- Eletrólise: > 99,98% de pureza do cobre

Benefícios do Projeto

As operações unitárias, desenvolvidas em escala piloto e em regime contínuo, resultaram num feito pioneiro e num processo hidrometalúrgico inovador para produção de cobre eletrolítico de elevada pureza, pela primeira vez no Brasil. Ao final deste projeto (1983), foram ainda levantados, pelo CETEM, os custos de produção do cobre metálico e os parâmetros essenciais para dimensionamento do processo industrial, o qual encontra-se implantado e produzindo cobre metálico na própria mineração, até os dias de hoje.

Após atualização dos custos operacionais, a Mineração Caraíba decidiu investir 6 milhões de dólares para colocar em operação sua unidade industrial de processamento do minério oxidado, prevendo produção de 5 mil toneladas/ano de cobre catódico. Essa unidade, hoje em plena operação, foi implantada em 2006 e teve sua operação iniciada em 2008, a um custo operacional bastante reduzido (1.500 dólares por tonelada de cobre eletrolítico produzido), que correspondeu à introdução somente das etapas de lixiviação, extração por solvente e eletrodeposição.

Há de se registrar, também, que a operação dessa planta industrial tornou-se economicamente viável a partir dos estudos complementares realizados pelo CETEM, no período de outubro de 2005 a fevereiro de 2006, na própria mineradora. O projeto, além de pioneiro, introduziu mais uma inovação, nunca antes utilizada em plantas semelhantes nesse setor - o uso da água de lavagem dos gases da metalurgia do cobre, como agente lixiviante. Essa água é produzida nas instalações da Caraíba Metais, em Camaçari (BA), durante a lavagem dos gases gerados na fusão do concentrado de cobre

e encaminhada para a planta de ácido sulfúrico para abatimento do gás SO_2 , gerando um efluente contendo, em média, 12% de ácido sulfúrico livre. Essa corrente, antes da implantação do projeto do minério oxidado, na Mineração Caraíba, era enviada para uma planta de tratamento de efluentes e neutralizada, gerando uma enorme quantidade de resíduo a ser estocado e aumentando, consequentemente, o custo de produção na metalurgia. Com o processamento do minério oxidado, essa corrente contendo ácido sulfúrico livre é concentrada a níveis de 42% de H_2SO_4 e transportada para a Mineração Caraíba, em Jaguarari (BA), para uso, como agente lixiviante, na lixiviação em pilhas.

O desenvolvimento do projeto oxidado, além de inovar com o uso da água ácida, contribuiu para resolver o problema ambiental ocasionado pela produção de resíduo e melhorar os custos de produção do cobre metálico, tanto da Caraíba Metais, como da Mineração Caraíba.



Concentração de diamantes através de Dynawhirpool

março/1981 a agosto/1981

Problema / Desafio

Esse projeto foi contratado pela Paulo Abib Andery S.A., visando a recuperação de diamante em cascalho diamantífero, proveniente da empresa Camargo Corrêa, localizada no estado de Mato Grosso.

O processo, desenvolvido no CETEM, demonstrou sua viabilidade técnica para concentrar diamantes, através de meio denso, usando o separador denominado DWP-Dynawhirpool — único em escala piloto existente no país e instalado no CETEM, à época de realização do projeto.

Estratégia de Desenvolvimento

Foram enviadas ao CETEM, pela Camargo Corrêa, 2 (duas) toneladas de cascalho diamantífero. Parte dessa amostra (83%) era constituída de um cascalho mais argiloso (avermelhado), sendo o restante da amostra (17%) representado por um cascalho menos argiloso (amarelado). O material recebido foi classificado a úmido, em peneira com tela de 0,95 mm de abertura. A fração abaixo desta granulometria foi descartada, de forma a não contaminar o meio denso à base de ferro-silício, usado no DWP. A fração acima de 0,95 mm (mistura de cascalhos avermelhados e amarelados) foi homogeneizada em pilha triangular e desta foram retiradas amostras para os ensaios com o DWP e para análise granulométrica.

Sabe-se que, na pesquisa mineral, para descoberta de depósitos de diamante usa-se, como principal ferramenta, a prospecção geoquímica dos seus minerais satélites ou “indicadores” (granada, ilmenita, cromita, cromo-diopsídio),

Comprovada a viabilidade técnica de 100% na recuperação dos diamantes contidos no cascalho diamantífero da Mineração Morro Vermelho, empresa do Grupo Camargo Corrêa, em Mato Grosso.

mediante a coleta sistemática em amostras de sedimento corrente, na rede de drenagem da área ou de solos, em malha regular estabelecida. Como o diamante ocorre no minério, quer seja aluvionar ou primário, em concentrações muito baixas (quilates/tonelada), era muito provável que não se encontrasse diamante na amostra de 2 (duas) toneladas de cascalho diamantífero, após seu processamento no DWP (Figura 1).

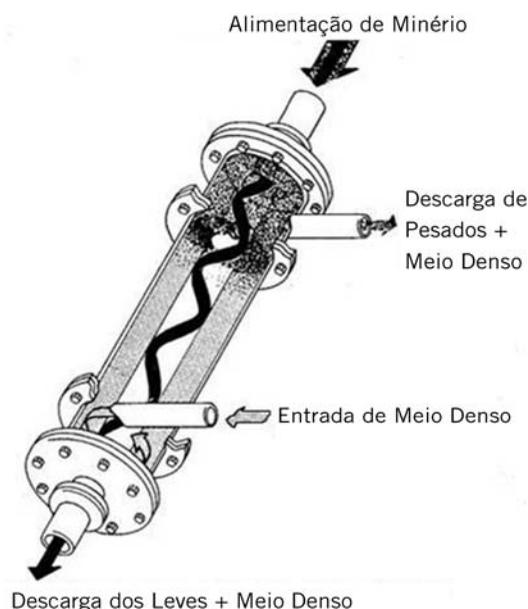


Figura 1 - Separador Dynawhirlpool (DWP)

Um circuito típico de separação em meio denso, utilizando o DWP, é mostrado na Figura 2. Os produtos leves e pesados que deixam o equipamento de separação, passam, separadamente, por peneiras curvas DSM (A) de drenagem do meio denso e peneiras horizontais divididas em duas partes, onde a primeira (B) é ainda para drenagem do meio denso. Cerca de 90% do meio denso é recuperado nessas duas partes (A e B) e bombeado de volta ao circuito. Na segunda parte da peneira horizontal (C) é onde se processa a lavagem dos produtos, que é feita com água sob pressão (“spray”), para a retirada de partículas finas de meio denso e de minério que ficam aderidas nos produtos de separação.

Como estratégia, para concentração do diamante, foram desenvolvidas duas linhas de ensaio com o DWP: (i) ensaios sem adição de diamantes industriais e (ii) ensaios com adição de diamantes industriais.

Responsável pelas Informações

Adão Benvindo da Luz

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Franz Xaver Horn Filho
(Coordenação Técnica)

1 - Alimentação

2- DWP

3 - Produtos Pesados

4 - Produtos Leves

5 - Peneiras Curvas (DSM) – (A)

6 - Peneiras Horizontais de Drenagem e Lavagem – (B) e (C)

7 - Classificador Espiral

8 - Separadores Magnéticos

9 - Bomba de Meio Denso

10 - Bombas de Meio Denso Diluído

11 - Bobina Desmagnetizadora

12 - Tanque de Meio Denso

13 - Finos de Minério

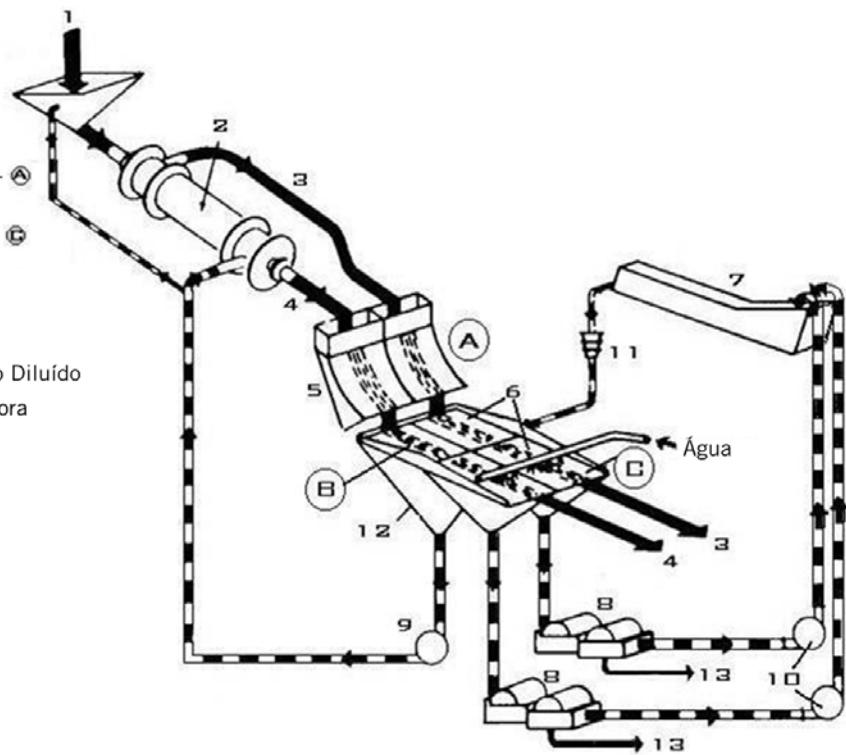


Figura 2 - Circuito de separação em meio denso, com o DWP

Os ensaios usando o cascalho diamantífero, sem adição de diamantes, tiveram como objetivo ajustar as condições operacionais do DWP (densidade do meio denso, pressão de alimentação e inclinação do DWP) e o próprio circuito do DWP, de forma a se obter uma massa de material afundado (concentrado) em torno de 2% em peso, em relação à alimentação do equipamento.

Se esse concentrado obtido contivesse grande parte dos minerais satélites de diamante contidos no cascalho seria uma forte indicação da provável ocorrência de diamantes no material afundado (concentrado), quando fossem adicionados diamantes ao cascalho. Dentre os ensaios realizados, ainda sem adição de diamantes, naquele que apresentou uma recuperação em massa de 2% no concentrado, constatou-se uma

grande ocorrência dos minerais satélites do diamante.

Na etapa seguinte, foram realizados dois ensaios com adição de diamantes industriais de formas e tamanhos diferentes. No primeiro ensaio, 20 diamantes foram adicionados ao cascalho diamantífero, sendo a densidade do meio de $2,45 \text{ g/cm}^3$ e a pressão de alimentação de 8 psi. Após bateamento do afundado, verificou-se que todos os 20 diamantes estavam no concentrado (produto afundado), mas a massa de concentrado foi considerada ainda relativamente alta (4,14%). No segundo ensaio, realizado com a densidade do meio de $2,60 \text{ g/cm}^3$ e pressão de alimentação de 9 psi, foram adicionados 31 diamantes industriais, sendo que todos migraram para o afundado (produto final). Nessa operação, a massa de

produto afundado (1,42%) foi considerada excelente, já que atendeu a meta prevista de até 2%.

Resultados

Os testes realizados pelo CETEM, em escala piloto, através de meio denso, usando o DWP de 6", demonstraram a viabilidade técnica de concentração do diamante contido no cascalho diamantífero de Mato Grosso, para as seguintes condições de processo:

- densidade do ferro-silício (amostra também fornecida pela Paulo Abib Andery S.A.): 7,01 g/cm³
- análise química: Fe (76,60 %) e Si (14,75 %)
- análise granulométrica do Fe/Si:
100% < 65#; 99,76% < 100#;
98,84% < 150# e 93,19% < 200#
- densidade do meio: 2,6 g/cm³
- pressão de alimentação: 9 psi
- inclinação do DWP: 25°

O rendimento do processo na recuperação dos diamantes foi de 100%, pois todos os diamantes adicionados ao cascalho foram recuperados no concentrado (produto afundado), com descarte de massa no fluído (cascalho sem diamante) de 98,58%.

Benefício do Projeto

A partir dos resultados, a Camargo Corrêa contratou a Paulo Abib Andery S.A. para elaboração de projeto básico/detalhamento, implantando, a seguir, uma unidade industrial, em Mato Grosso, através da Mineração Morro Vermelho, para produzir diamantes usando o processo, desenvolvido pelo CETEM, de concentração de diamantes em meio denso, através do Dynawhirpool-DWP.



Flotação do minério oxidado de zinco de Vazante (MG)

julho/1982 a maio/1983

Transferência de tecnologia à Cia. Mineira de Metais (Grupo Votorantim), detentora de jazidas de zinco, propiciou a implantação de uma usina para flotação de seus minérios calamínico e willemítico, de difícil concentração, com aproveitamento do rejeito tipo “lama”.

Problema / Desafio

Minérios oxidados de zinco, de diferentes procedências (Congo, Espanha, França, Itália, Marrocos, Tunísia), vinham sendo estudados por pesquisadores de vários países desde 1957. Os processos utilizados, em escala industrial, envolviam concentração gravítica e separação em meio denso, com obtenção de concentrados que apresentavam baixas recuperações de zinco e altos teores de cálcio e magnésio, os quais são prejudiciais na etapa posterior de extração do zinco, por lixiviação e eletrólise. No Brasil, no entanto, nenhum estudo havia sido conduzido.

Durante os três primeiros anos (1978 a 1980), após sua criação, o CETEM realizou pesquisas com o minério oxidado de Vazante (MG), financiadas por agências governamentais de fomento. Tendo tomado conhecimento de alguns resultados desses trabalhos, a Cia. Mineira de Metais (CMM), empresa do Grupo Votorantim, detentora de jazidas no município de Vazante contratou o CETEM para avaliar a viabilidade e desenvolver, se possível, um processo para concentrar o minério oxidado de zinco, por flotação. Isso foi, sem dúvida, um desafio para o CETEM, especialmente pelas características mineralógicas do oxidado e por tratar-se de um minério pouco conhecido, a nível mundial.

Estratégia de Desenvolvimento

O desenvolvimento de um processo de flotação, visando a concentração do zinco a partir de minérios oxidados foi conduzido em duas etapas: (i) em escala de bancada; (ii) em escala piloto. Os minerais predominantes nos dois tipos de

minérios de zinco encontrados na região de Vazante eram os carbonatos (smithsonita) e silicatos (hemimorfita e willemita, sendo este último com elevado teor de hematita, como mineral de ganga).

A flotação foi selecionada como processo alternativo, quer para o tratamento isolado dos dois tipos de minérios, quer conjugada com o meio denso, visando diminuir os teores de cálcio e magnésio do concentrado e recuperar o zinco contido nos rejeitos.

Primeira Etapa — inicialmente, em escala de bancada, foram estudados dois minérios cedidos pela Mineração Areense S.A. (MASA), localizada na região de Vazante (MG): o minério calamínico (mais conhecido como “minério oxidado”, constituído principalmente de hemimorfita e smithsonita, com ganga dolomítica) e o minério willemítico (constituído de willemita, principal mineral de zinco, e hematita como mineral de ganga). Para o minério calamínico, foram conduzidas as seguintes pesquisas:

- flotação com xantato, antecedida de etapas de sulfetação (sulfeto de sódio) e ativação (sulfato de cobre);
- flotação de ganga, com sulfonato de petróleo;
- flotação inversa, com ácidos graxos, para separação da dolomita;
- flotação catiônica, precedida de uma etapa de sulfetação.

Foram realizados 252 testes de flotação com o minério moído a 100 malhas Tyler e deslamado em peneiras de 400 malhas Tyler, verificando-se o comportamento das variáveis consideradas de maior importância (temperatura da polpa, quantidade de reagente e pH). Desde a fase inicial, houve uma intensa preocupação em se padronizar, nos mínimos detalhes, a metodologia empregada em cada teste, de modo que a diferença observada de um teste para outro refletisse, tanto quanto possível, o efeito da variável que estava sendo examinada.

Após a realização dos testes, foi escolhida a flotação catiônica, com prévia sulfetação, como a mais promissora. Foram, então, realizados novos testes, com o objetivo de verificar os seguintes efeitos: da dispersão e sulfetação da polpa; da concentração e do tempo de condicionamento dos reagentes; da rotação e aeração da célula de flotação; do tipo de água; da temperatura; da granulometria de alimentação e do tempo de flotação.

Responsável pelas Informações

Francisco Wilson Hollanda Vidal

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antônio Carlos Salgado

Antônio Odilon da Silva

Carlos Adolpho de M. Baltar

Fernando Antonio Freitas Lins

Francisco Wilson Hollanda Vidal
(*Coordenação Técnica*)

Geraldo Donizetti F. de Oliveira

Hedda Vargas Figueira

José Ignácio de Andrade Gomes

Leonardo Apparicio da Silva

Tulio Carnevalle

Com a otimização, ainda em escala de bancada, das condições para a flotação catiônica, a partir de uma alimentação do minério calamínico (com 17% Zn), foi possível obter um concentrado com 40% Zn e uma recuperação de 85% em relação à alimentação. Os experimentos em escala piloto, posteriormente realizados para esse minério da MASA, confirmaram os resultados obtidos em escala de bancada.

Para o minério willemítico, cedido pela empresa MASA, foi também testada a aplicabilidade do processo de flotação catiônica, procedendo-se do mesmo modo anteriormente relatado para o minério calamínico.

Segunda Etapa — testes posteriores, em escala piloto, para ambos os tipos de minérios (calamínico e willemítico), foram realizados para a Companhia Mineira de Metais (CMM), pertencente ao Grupo Votorantim, que contratou o CETEM para avaliação técnica do processo anteriormente desenvolvido para a MASA.

O aproveitamento do minério calamínico da empresa CMM, com teor entre 10 e 12% Zn, confirmou os resultados obtidos em bancada com relação à flotação catiônica, tendo sido essenciais na determinação dos parâmetros para ampliação de escala. Partindo-se de uma alimentação com 11% Zn e 17% da mistura CaO + MgO, foram obtidos concentrados com cerca de 40% Zn e 5% da mistura CaO + MgO. Essas condições demonstraram, portanto, a viabilidade do aproveitamento do minério nas usinas hidrometalúrgicas. A recuperação total de zinco em relação à alimentação da usina foi de 60%.

O minério willemítico da empresa CMM, com baixo teor de Zn (15%), era até então beneficiado industrialmente em meio denso

(tambor e Dynawhirlpool – DWP). O CETEM fez uma avaliação comparativa entre os processos de flotação global da alimentação e flotação em separado, do concentrado em meio denso (“sink” ou produto afundado), do rejeito do meio denso (“float” ou produto flutuado) e do rejeito da deslamagem (“lama”).

Com a alimentação da unidade de concentração por meio denso, o concentrado “sink” (produto afundado) apresentou recuperação de zinco inferior, quando comparada com a da média dos concentrados de flotação dos três materiais - “lama”, afundado e flutuado. A blendagem dos três produtos, com flotação global, permitiria a obtenção de concentrados com até 42,8% de zinco, correspondente a uma recuperação de até 80,0% do zinco total contido no minério willemítico.

Resultados

O processo mais indicado para os dois tipos de minérios lavrados pelas empresas CMM e MASA, em Vazante, foi a flotação catiônica com prévia sulfetação da polpa. Tal processo, capaz de elevar o teor de zinco e baixar os teores de cálcio e magnésio a níveis compatíveis com os processos metalúrgicos utilizados por ambas as empresas, demonstrou ser de aplicabilidade ideal, especialmente o minério calamínico, de mais difícil concentração, conforme confirmado pelos resultados obtidos.

Para o minério willemítico, obteve-se diferentes teores de recuperação de zinco:

- **para o produto “lama”**, conseguiu-se concentrados com 46% de Zn e 4,9% da mistura CaO + MgO; assim, a recuperação do zinco contido no concentrado em relação ao zinco contido na “lama” (descartada), foi de 61%.

- **para o produto afundado** (“sink”), os concentrados atingiram 48% de Zn e 3,3% da mistura de óxidos de cálcio e magnésio; isso significa que a recuperação do zinco contido no concentrado em relação ao zinco contido no afundado foi de 90%, com redução de 7,7% para 2,6% nos teores de CaO e de 3,8% para 0,7% nos teores de MgO.
- **para o produto flutuado** (“float”), obteve-se um concentrado com 36% Zn e 12,1% de CaO + MgO, correspondendo a uma recuperação total de 66%, em peso, a partir de uma alimentação com 6,8% Zn e 37% da mistura CaO + MgO.

Exceção feita ao produto afundado (“sink”) do minério willemítico, concentrado em meio denso, todos os tipos de minérios estudados tiveram que ser deslamados, pois os efeitos das lamas finas, na flotação, são prejudiciais, provocando: maior consumo de reagentes; cobertura da superfície mineral que se deseja flotar; redução na velocidade da flotação; bloqueio da superfície das espumas e contaminação do concentrado. A deslamagem, moagem e dispersão da polpa são operações que requereram cuidados especiais no processo de flotação do minério oxidado de zinco.

Em resumo, foram obtidos concentrados apresentando recuperações de zinco em torno de 70% e com teores da mistura CaO + MgO menores de 4%. Os principais reagentes utilizados na flotação foram: carboximetil celulose, como dispersante; sulfeto de sódio, como agente sulfetante; amina primária, como coletor; e um álcool, como espumante.

Para cada estudo, foram definidos todos os parâmetros do processo e realizados os respectivos balanços de massa, necessários para dimensionamento de uma planta industrial.

Benefícios do Projeto

O trabalho realizado pelo CETEM possibilitou a transferência da tecnologia às empresas MASA e CMM do processo de concentração, por flotação, de ambos os minérios da região de Vazante (MG): calamínico (oxidado) e willemítico. Na mesma década, a empresa CMM, do Grupo Votorantim, implantou sua usina de flotação e vem também processando o material tipo “lama”, rejeito da instalação de separação por meio denso.



Estudo de viabilidade do aproveitamento energético do linhito do Alto Solimões

agosto/1982 a agosto/1983

Amplamente debatido em pautas de diferentes gestões políticas no estado do Amazonas, o “mito” do aproveitamento industrial da vultosa reserva de linhito no Alto Solimões, como fonte energética, foi contraposto pelos resultados dos estudos de viabilidade técnica e econômica conduzidos pelo CETEM.

Problema / Desafio

Os primeiros registros da existência de linhito na região do Alto Solimões, no estado do Amazonas, datam de 1875. Em 1914 foi sugerido, pela primeira vez, o aproveitamento desse linhito, devido à carência de carvão mineral no mercado nacional. Desde então, diversos estudos topográficos e geológicos foram realizados, embora em extensão limitada, buscando comprovar a quantidade existente desse combustível na região. Em 1960, a PETROBRAS, em busca de petróleo, realizou diversas perfurações na região, constatando a presença do linhito. Quando o interesse por outras fontes energéticas se intensificou, devido à crise do petróleo, a CPRM e o DNPM realizaram, em 1975/1976, um vasto projeto nessa região, com o objetivo de determinar o potencial linhítico, por meio de furos de sondagem, numa área de 320.000 km².

Assim, o CETEM propôs este projeto para caracterizar e pesquisar a viabilidade técnica e econômica do aproveitamento industrial do linhito do Alto Solimões, como fonte energética, para:

- sua utilização em pequenos núcleos populacionais dessa região;
- substituição do óleo diesel, utilizado nos grupos geradores de eletricidade, por gás de linhito;
- fornecimento do gás à população local e, também, às atividades mínero-industriais.

Estratégia de Desenvolvimento

Com o acompanhamento da SETEC/MME, do DNPM, do Governo do estado do Amazonas e da CELETROAMAZON, o projeto foi subdividido em etapas, sendo de exclusiva responsabilidade do CETEM: (i) o levantamento e revisão de estudos existentes; (ii) as amostragens preliminar e definitiva; (iii) os estudos de caracterização do linhito; (iv) a avaliação de processos de conversão do linhito (combustão/gaseificação/liquefação); (v) a seleção de um processo, incluindo estudo de pré-viabilidade, com projeção de planta em escala piloto.

Resultados

Embora constatada, com base na maioria dos furos de sonda realizados pela CPRM e pelo DNPM, uma vultosa reserva de 36,4 bilhões de toneladas de linhito, distribuídas numa área de 90.062 km², os resultados dos estudos conduzidos pelo CETEM mostraram que a mesma não tinha significado econômico, face aos seguintes fatores:

- a reduzida espessura das camadas de linhito (em torno de 23 cm), intercaladas por grandes camadas de estéreis;
- os níveis mais espessos de linhito (em torno de 1,30 m) eram raros e estavam situados a maiores profundidades;
- a descontinuidade dos veios linhíticos;
- as ocorrências de linhito, inclusive os afloramentos, que ficavam submersas durante seis meses por ano, na época das inundações.

Somado a esses fatores críticos para uma lavra econômica, o linhito do Alto Solimões demonstrou ter má qualidade, com base nos resultados da caracterização e dos ensaios tecnológicos, realizados em inúmeras amostras, citados a seguir:

- as amostras continham muitas impurezas, eram heterogêneas, friáveis, ricas em argila e inclusões minerais;

- o linhito apresentou baixo poder calorífico, além de elevados teores de umidade e enxofre total (do qual 50% era enxofre piritico), fortemente indicando que teria que ser processado para redução desses teores;

- as impurezas minerais encontravam-se disseminadas na matéria carbonosa (orgânica), o que iria dificultar e onerar esse processamento;

Responsável pelas Informações

Antonio Rodrigues de Campos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Álvaro Naegli Figueira
(Coordenação Técnica)

Antonio Rodrigues de Campos

Gehard Roebke
(Consultor)

Juan Carlo Figueiredo de Almeida

Maria Dionísia Costa dos Santos

- o material carbonáceo não era homogêneo e a composição das cinzas, também não;
- o alto teor de cinzas indicava que o linhito não poderia ser purificado por liquefação direta;
- os ensaios de beneficiamento utilizando jigue e ciclone, em escala de bancada, não deram bons resultados, como era de se esperar, indicando que, em escala comercial, não ocorreria uma boa seletividade, devido à disseminação de argila no linhito;
- a carbonização do linhito pré-secado (10% H₂O), reafirmou que o material não poderia ser usado como matéria prima para pirólise (carbonização à baixa temperatura) e posterior produção de óleo e gás combustível, devido ao alto teor de cinzas e à baixa produção de alcatrão e de gás.

Além do exposto, outros problemas afloraram, dentre os quais: as constantes mudanças na condução da política do estado do Amazonas, sempre trazendo à tona a possibilidade de aproveitamento dos depósitos linhíticos, porém sem o devido respaldo tecnológico para as tomadas de decisões; as condições ambientais da região e os fatores logísticos (grande distância entre as cidades e o local de lavra do linhito).

Benefícios do Projeto

Apesar do projeto não poder ser caracterizado, stricto sensu, como uma inovação, ele foi indubitavelmente de extrema importância tecnológica e política, para acabar de vez com o “mito” de aproveitamento desse linhito do Alto Solimões, em pautas de diferentes gestões políticas no estado do Amazonas.

A defesa dos resultados apresentados pelo CETEM na Secretaria de Tecnologia do MME, em Brasília, na presença de várias autoridades, inclusive do Secretário de Estado da Amazônia, demonstrou que é sempre possível evitar alto dispêndio de recursos financeiros da União, quando se conta com uma equipe técnica competente na consecução de projetos. Com gastos reduzidos e curta duração, problemas técnicos podem ser esclarecidos e auxiliar nas tomadas de decisão governamental.



Tecnologia para aproveitamento de turfas

dezembro/1982 a fevereiro/1984

Problema / Desafio

Face ao crescente desmatamento florestal, à redução de disponibilidade de madeira e os conseqüentes problemas ecológico-ambientais, o Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), órgão da Secretaria de Tecnologia do Ministério das Minas e Energia (SETEC/MME), encontrou uma solução para substituição da madeira pela turfa, como fonte alternativa de energia.

Inteirado com essa problemática, o CETEM passou a estudar a utilização de turfas, em substituição à madeira. Contratado pelo DNPM, foram feitas amostragens de turfeiras localizadas em várias regiões do Brasil, para posterior caracterização das propriedades (e.g. análise de umidade, teor de cinzas, materiais voláteis, poder calorífico) dessas turfas.

Após a etapa de caracterização das turfas, passou-se ao desenvolvimento de um processo de extrudagem da turfa proveniente da turfeira de Tavares-Tanques, para substituir a lenha utilizada na fornalha da caldeira da Companhia de Tecidos Rio Tinto (PB).

Estratégia de Desenvolvimento

Primeiramente foi desenvolvido um dispositivo manual para extrudagem da turfa, em campo, tendo em vista: (i) a inexistência de energia no local da turfeira; (II) à restrição dos recursos financeiros disponíveis para aquisição e emprego de equipamentos já existentes no mercado; (iii) à necessidade de se obter uma solução em curto espaço de tempo.

Utilização de turfa extrudada como fonte alternativa de energia, em substituição à lenha, comprovou que a turfeira de Tavares–Tanques (PB) poderia abastecer a Cia. de Tecidos Rio Tinto por um período de 50 anos. Os excelentes resultados também contribuíram para implantação do processo inovador no gaseificador industrial da CECRISA – Cerâmica Criciúma S.A. (SC).

Responsável pelas Informações

Regina Célia Monteiro Castelões

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

João Felix dos Santos

Julio Cesar Guedes Correia

Leonardo Apparicio da Silva

Regina Célia Monteiro Castelões
(Coordenação Técnica)

CECRISA

Aldo Vanio (*in memoriam*)

DNPM

João F. S. de Moraes

Foram realizados ensaios preliminares, no CETEM, para determinação da umidade ideal para extrusão manual da turfa. A turfa do tipo fibrosa, com umidade ideal variando de 80 a 85%, foi extrudada manualmente com um tubo de PVC, com diâmetro de 10 cm, dotada de pegadores de metal.

Com base nos resultados obtidos, foi feita a extrusão na superfície da turfeira de Tavares-Tanques, assim como a secagem dos tarugos. Em seguida, foi testada a queima da referida turfa, nas fornalhas da Companhia Rio Tinto (PB), para avaliar seu desempenho em relação à lenha.

Resultados

Com uma produtividade média de turfa extrudada de 2,8 t/homem/dia, foram produzidas 150 t de tarugos. Esses, após secos ao ar livre, durante 7 dias, apresentaram as seguintes características: umidade - 23%; teor de cinzas - 11,6 %; poder calorífico superior - 5.328 kcal/kg; poder calorífico inferior - 3.889 kcal/kg; densidade aparente (a 23% de umidade) - 0,5g/cm³; dimensões do tarugo - 7 cm de diâmetro e 8 cm de comprimento.

Figura 1- Extrusão manual na superfície da turfeira de Tavares-Tanques e secagem dos tarugos



Figura 2 - Tarugos de turfa transportados da turfeira para o pátio da Cia. de Tecidos Rio Tinto (PB), aguardando para a queima nas fornalhas



Depois de transportados para a indústria, os tarugos foram submetidos ao teste de tamboramento, com a velocidade de 80 rpm, durante 10 minutos, para avaliar, por meio da produção de finos, sua resistência à abrasão durante o manuseio. Os tarugos foram, também, submetidos a testes de queda, a partir de uma altura de 2 m, correspondente ao dobro da altura da queda na fornalha, verificando-se formação média de 1,3% de finos, inferior a 6 malhas. Concluiu-se que o processo de extrusão manual proporcionou a obtenção de tarugos de turfa, com boa resistência mecânica à abrasão e à queda.

A queima da turfa (em tarugos) foi testada utilizando uma fornalha de uma caldeira do tipo ciclope, com as seguintes características: volume da fornalha (6,5 m³), superfície de aquecimento (150 m²), sistema de combustão (grelha fixa), área da grelha (6,5 m²), pressão de trabalho (16 kg/cm² g). A caldeira era composta de três câmaras: de combustão, de água e de vapor.

Foram realizados dois ensaios para avaliação do aproveitamento da turfa nas fornalhas industriais da Companhia de Tecidos Rio

Tinto. A queima dos tarugos ocorreu nas mesmas condições até então empregadas pela empresa, para queima da lenha. O pré-aquecimento da fornalha, na etapa experimental, foi feito utilizando-se 100 kg de lenha, por ser material disponível em abundância na indústria e para poupar a quantidade de tarugos para os testes de queima da turfa.

Na ocasião dos testes, a indústria trabalhava em regime de 17 horas, consumindo 2.727 kg/h de vapor (produzido pela queima da lenha), em períodos de maior demanda, para uma vazão média de ar, para combustão, de 52.382 kg/h.

No primeiro ensaio com os tarugos, em escala industrial, foi consumida a média de 750 kg/h de turfa, durante 15 horas, na mesma vazão de ar, por baixo da grelha. A cada 39 minutos, as cinzas geradas na combustão foram revolvidas para sua retirada final na parte inferior das grelhas. Durante esse ensaio observou-se que: (i) a combustão foi completa, pelo aspecto da chama e pela cor esbranquiçada da fumaça expelida pela chaminé; (ii) a temperatura na boca da fornalha variou de 450 a 686 °C, variação devida à

abertura das portas da fornalha para alimentação de água na caldeira e para alimentação da própria turfa; (iii) a temperatura no interior da fornalha atingiu 1.300 °C, face à presença de *mullita* nos aglomerados das cinzas, o que foi avaliado por difração de raios-X; (iv) a pressão de vapor variou de 5,4 a 7,5 atm.

No segundo ensaio, quando todas as máquinas de fabricação de tecido da indústria estavam em operação, atingiu-se um consumo máximo de 1.175 kg/h de turfa, para uma média de 1.000 kg/h, durante 5 horas. Esse aumento no consumo foi devido à necessidade de elevação da demanda de vapor pela indústria, para equiparação às condições operacionais de queima de 3.000 kg/h de lenha. Cabem algumas observações relativas a esse ensaio: (i) a pressão de vapor ficou na faixa de 7,5 a 10,2 atm, variação operacional exigida pela indústria – daí pode-se concluir que, em temperaturas elevadas, essa faixa de pressão de vapor é alcançada em menor período de tempo e com uma carga menor de turfa, quando comparada à queima da lenha; (ii) os finos gerados pelo transporte e manuseio dos tarugos foram completamente queimados na fornalha, não ocorrendo suspensão de partículas finas arrastadas pelos gases de combustão e, conseqüentemente, não havendo depósitos de finos na tubulação da caldeira; (iii) o revolvimento periódico das cinzas, além de facilitar sua retirada (não ocorreu sinterização das cinzas sobre a grelha da fornalha), favoreceu a entrada de ar e as condições de queima da carga posterior de turfa; (iv) a análise da composição das cinzas revelou considerável percentual de sílica e alumina, demonstrando que elas ainda poderiam ser aproveitadas por fábricas de cimento e refratários; (v) o material volátil, produzido, queimou espontaneamente, junto com a turfa; (v) análises

de amostras do resíduo de combustão da turfa permitiram verificar um excelente rendimento médio do processo - 94,7%.

Em complementação, foram realizados testes que permitiram comparar as principais características de queima da turfa e da lenha. Com base em estimativas de reserva e mantidas as condições de consumo à época dos ensaios de processo, verificou-se que a turfeira de Tavares-Tanques (PB) poderia abastecer a Companhia de Tecidos Rio Tinto por um período de 54 anos.

Benefícios do Projeto

Os resultados promissores de substituição da lenha pela turfa em fornos industriais foram disseminados por meio de uma publicação na revista Brasil Mineral, em março de 1984. Com isso, a empresa CECRISA – Cerâmica Criciúma S.A., possuidora de uma reserva de turfa em Araranguá, Santa Catarina, solicitou ao CETEM que fosse implantado o mesmo processo para substituir o carvão vegetal pela turfa no gaseificador industrial da referida empresa.

O gás produzido pela turfa apresentou qualidade superior ao carvão vegetal e a CECRISA passou a utilizar o processo, após contratação da Outokumpu (empresa finlandesa) para o fornecimento dos equipamentos para extrair, extrudar e revolver a turfa na superfície da turfeira drenada, implantando uma unidade industrial para produzir os tarugos de turfa.

A inovação tecnológica do processo desenvolvido pelo CETEM demonstrou, ainda mais, sua aplicabilidade quando houve, em Santa Catarina, um rompimento da tubulação do gás fornecido pela Colômbia e a CECRISA utilizou o gás gerado da turfa, evitando a paralisação de suas atividades de produção industrial.



Beneficiamento de diatomitas da Bahia

Projeto I: janeiro a maio/1983

Projeto II: janeiro a outubro/2000

Problema / Desafio

A diatomita é uma matéria prima mineral de origem sedimentar, formada a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas fossilizadas, desde a era pré-cambriana, por meio da deposição de sílica sobre a sua estrutura (Figura 1a). A fixação dessa sílica pelas algas está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, servindo como parte do material de estrutura para as algas. Devido à sua inércia química, elevada porosidade e baixa densidade aparente, a diatomita pode ser largamente utilizada como auxiliar de filtração, ou ainda como carga industrial.

No Brasil, os estados da Bahia, Ceará e Rio Grande do Norte são os maiores detentores de depósitos de diatomita (Figura 1b), em terrenos de formação lacustre. A exploração industrial da diatomita do nordeste brasileiro ainda é rudimentar.

Em duas ocasiões, nas décadas de 1980 e 2000, o CETEM desenvolveu projetos tecnológicos com o objetivo de caracterizar e aprimorar rotas de beneficiamento da diatomita da Bahia, para agregação de valor aos seus produtos industriais. Os projetos, realizados para a Glasurit do Nordeste S.A. (empresa hoje pertencente à BASF - Suvinil) e para a empresa CIEMIL (Comércio, Indústria e Exportação de Minérios Ltda.), visaram aplicação do produto como carga de tintas e como auxiliar para filtração, respectivamente.

Dependendo da aplicação industrial da diatomita, algumas especificações devem ser atendidas e estão relacionadas ao tipo de processamento/beneficiamento a ser adotado. Por exemplo, a coloração residual é um ponto importante para uso

Caracterização tecnológica e beneficiamento comprovaram a viabilidade de processamento de diatomitas oriundas de jazidas na Bahia e antes consideradas de baixa qualidade, favorecendo sua aplicação industrial como carga de tintas e como auxiliar para filtração pelas empresas Glasurit do Nordeste S.A. e CIEMIL, respectivamente.

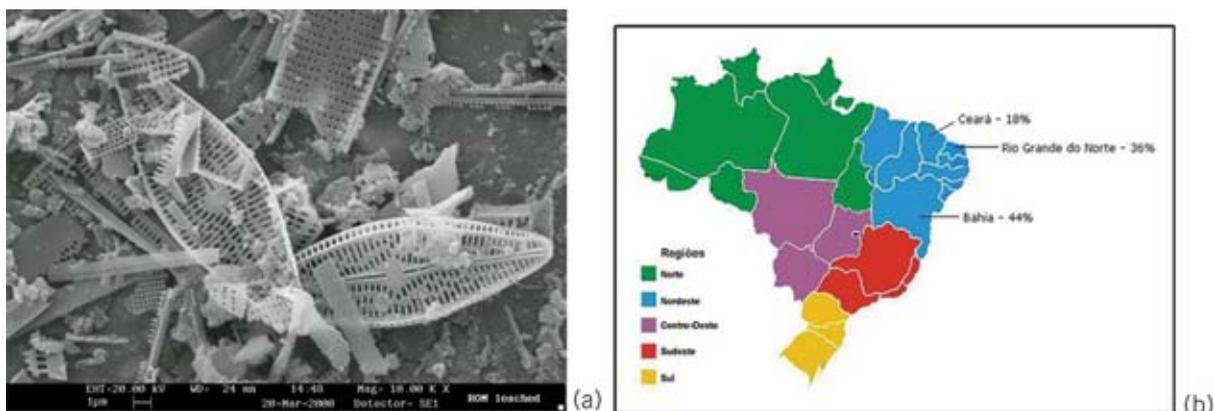


Figura 1

(a) Imagem de carapaças de algas diatomáceas da Bahia

(b) localização dos depósitos de diatomita no Brasil

Responsável pelas Informações

Sílvia Cristina Alves França

EQUIPES DO PROJETOS

Projeto I

CETEM

Franz Xaver Horn Filho
(Coordenação Técnica)
Antonio Carlos Salgado

Projeto II

CETEM

Adão Benvindo da Luz
Antonio Odilon da Silva
Sílvia Cristina Alves França
(Coordenação Técnica)

CEMIL

Carlos Careli

NATRONTEC

João Batista Bruno
(in memoriam)

Universidade de Luleå (Suécia)

Theresa Millqvist

na indústria de tintas, limitando o uso de produtos que contêm óxidos de ferro; no caso da aplicação como auxiliar de filtração (principalmente na indústria alimentícia), é vetada a presença de compostos que possam comprometer as propriedades organolépticas dos alimentos, como ferro, matéria orgânica e metais pesados. Assim, os processos de beneficiamento tiveram que ser direcionados à obtenção de produtos com tais especificações, para o mercado de minerais industriais.

Estratégia de Desenvolvimento

Na década de 80, o trabalho consistiu na caracterização e beneficiamento de 6 (seis) amostras de diatomita das jazidas Funis, Encantada e do Córrego (BA), para obtenção de produtos que fossem aplicados como carga de tintas. A caracterização das amostras foi obtida por meio de análises dos teores de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ponto de fusão e umidade, microscopia ótica (para determinação das principais espécies de carapaças das algas) e difração de raios-X (detetando-se a presença de caulinita, quartzo e matéria amorfa).

Foram avaliados processos de beneficiamento a seco (em escala de laboratório) e a úmido (em escala piloto). O beneficiamento a seco englobou operações de desagamento e secagem, desagregação e calcinação com agente fundente (Na_2CO_3); o beneficiamento a úmido incluiu, além das operações já citadas, as de desagregação e diluição da polpa mineral, hidrociclonação e sedimentação (para remoção do quartzo e dos minerais argilosos, respectivamente) e calcinação, com

auxílio da barrilha (Na_2CO_3). Embora o processamento a úmido seja mais oneroso, é mais eficiente na remoção dos minerais argilosos, que geralmente são portadores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 .

A calcinação em leito fixo permitiu a definição das melhores condições experimentais, como tempo e temperatura de calcinação e adição de fundente, considerando-se o consumo energético mínimo para o forno utilizado (mufla). Alguns problemas de combustão da matéria orgânica, pela dificuldade de percolação de gases no fundo do leito, reforçou a recomendação para o emprego de forno rotativo, em escala industrial. Foi, ainda, realizada outra operação, a de sedimentação em batelada, para separação dos minerais argilosos contidos na diatomita. A qualidade dos produtos obtidos (avaliada por análises granulométricas e químicas a úmido; difração de raios-X; determinações de densidade, índice de brancura e perdas ao fogo) foi sempre acompanhada com apoio técnico dos laboratórios da Glasurit. Os resultados serviram para prover as informações necessárias para implementação de ajustes operacionais no processo de beneficiamento da diatomita.

A otimização da calcinação correspondeu à parte mais laboriosa desse primeiro projeto, pois teve que ser feita em várias etapas, para se alcançar uma redução dos custos operacionais associados à elevada temperatura de calcinação (acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$) sem, entretanto, prejudicar a qualidade do produto final no tocante às especificações de coloração e de granulometria, requeridas pela Glasurit.

O segundo projeto, desenvolvido para a CIEMIL nos anos 2000, contou com o apoio financeiro da FINEP e usufruiu de boa parte da experiência adquirida durante o primeiro projeto. Seu objetivo foi o aprimoramento

do processo para beneficiamento da diatomita de Mucugê (BA), para obtenção de produtos mais competitivos e com menores custos operacionais, a serem empregados especialmente como auxiliares de filtração.

Desenvolvido em escalas de bancada e piloto, o projeto concentrou o foco nas melhorias operacionais passíveis de serem implementadas no beneficiamento a úmido, já praticado pela CIEMIL. Foram cuidadosamente analisadas as várias operações unitárias envolvidas no processo (sedimentação em batelada e hidroclassificação contínua, desaguamento em filtros prensa, secagem ao sol, calcinação em forno mufla e forno rotativo piloto), para obtenção de um fluxograma de beneficiamento mais adequado e com produção de diatomita calcinada de melhor qualidade para o mercado.

Resultados

O processo de beneficiamento desenvolvido na década de 1980 (Projeto I) possibilitou o uso de três, das seis amostras de diatomita estudadas, como carga industrial para tintas.

Para o projeto desenvolvido em 2000, foram recomendadas algumas modificações no processo da CIEMIL, como: (i) a implantação de hidroclassificadores, para a remoção da fração argilosa; (ii) a utilização de um filtro prensa, para desaguamento do material. Além disso, na etapa de calcinação, foi feita a otimização das variáveis operacionais, como temperatura de calcinação e dosagem de agente fluxante (barrilha), visando a obtenção de produtos com granulometrias variadas, atendendo às diferentes necessidades do mercado consumidor (80% da produção são voltados para o mercado de auxiliares de filtragem e 20% são utilizados como carga industrial).

A sequência de fotos ilustra o processo industrial anteriormente em prática pela CIEMIL

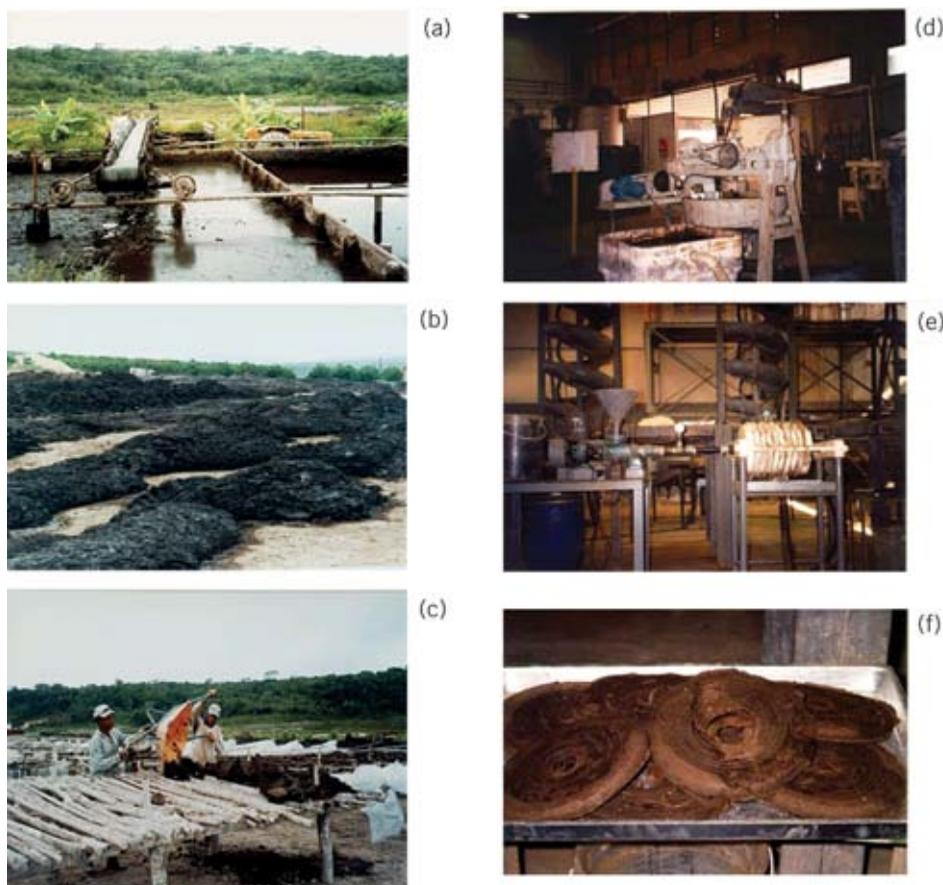


Figura 2 - Comparação entre etapas de processamento da diatomita: na coluna à esquerda, as operações na mina, como eram praticadas pela CIEMIL e na coluna à direita, as etapas do processo desenvolvido pelo CETEM

(Figura 2, coluna esquerda) e o processo otimizado pelo CETEM (Figura 2, coluna direita), especialmente nas operações que precedem a etapa de calcinação: (a) caixas de sedimentação; (b) desaguamento da polpa da diatomita, ao sol; (c) secagem dos torrões de diatomita; (d) espessamento da polpa; (e) desaguamento por filtração; (f) tortas de filtração.

Benefícios dos Projetos

O **Projeto I** comprovou a viabilidade de processamento de minérios provenientes de jazidas de diatomita na Bahia que, anteriormente, eram consideradas de baixa qualidade, viabilizando a operação de três dessas jazidas. Com o beneficiamento das matérias-primas

delas provenientes, tornou-se possível a geração de produtos com especificações para o mercado de tintas, no Brasil.

O **Projeto II** implementou melhorias no processo de beneficiamento da empresa CIEMIL, que resultaram em melhor qualidade do produto final, como auxiliar de filtração. Somado a isso, a introdução de inovações incrementais, como a otimização no uso do fundente (Na_2CO_3) e a classificação do material calcinado (peneiramento e pneumática), permitiram o aumento na quantidade (mássica) de material superfino produzido, possibilitando, também, sua utilização pela indústria de tintas.



Tratamento do “matte” da metalurgia do chumbo da Plumbum S.A.

junho/1983 a agosto/1987

Problema / Desafio

Com o objetivo de elevar a eficiência do seu processo de produção de chumbo, a empresa Plumbum S.A. contratou o CETEM para a realização de estudos visando a recuperação dos valores metálicos contidos em um subproduto do processo metalúrgico. Na ocasião da contratação, esse subproduto — um “matte” rico em chumbo e cobre — era estocado e exportado.

Estratégia de Desenvolvimento

Para tratamento do “matte”, um resíduo sólido constituído de sulfetos de chumbo e cobre, optou-se em utilizar o ácido sulfúrico como agente sulfatante. A diferença de solubilidade entre os sulfatos de cobre e chumbo permitiria a separação dos referidos elementos metálicos. A oxidação dos sulfetos, transformando-os em sulfatos, em meio aquoso, resultaria na solubilização do sulfato de cobre e na precipitação do sulfato de chumbo. Desse modo, a separação dos elementos metálicos (chumbo e cobre) poderia ser alcançada através de uma separação sólido-líquido (filtração), na qual o sulfato de chumbo retornaria ao processo metalúrgico de produção do chumbo metálico e o sulfato de cobre, uma vez submetido às etapas de purificação e cristalização, poderia ser comercializado.

Os estudos em escala de laboratório, iniciados em 1983, objetivaram identificar o melhor agente oxidante para a obtenção dos sulfatos de chumbo e cobre, já que o contato do material somente com soluções de ácido sulfúrico não era

A planta industrial projetada pela equipe de engenharia da Plumbum S.A. (PR), com base no processo de lixiviação contracorrente desenvolvido pelo CETEM, operou até 1995, com capacidade para produzir 900 toneladas/ano de sulfato de cobre e recuperar os resíduos contendo chumbo, prata e ouro.

suficiente para que as reações de sulfatação ocorressem. Para tal, fez-se necessária a presença de agentes oxidantes. Foi realizado, então, um conjunto de testes com os seguintes agentes oxidantes: dióxido de manganês; ácido nítrico; peróxido de hidrogênio; ar (O₂) e oxigênio sobre pressão. Outras variáveis estudadas foram: tempo e temperatura da reação, concentração e granulometria dos reagentes.

Nessa primeira etapa, os resultados mostraram-se promissores, especialmente os obtidos após o tratamento do “matte” com soluções de ácido sulfúrico e oxigênio sob pressão (1 a 2 atm). O projeto evoluiu para uma nova etapa onde o tratamento selecionado foi testado em escala semipiloto, para obtenção de dados experimentais mais compatíveis às reais condições de um processo industrial. Assim foram conduzidas as operações de lixiviação, precipitação do arsênio e cristalização.

Para a realização dos ensaios de lixiviação, em escala semipiloto, foi projetado e construído, no CETEM, um reator com 25 litros de capacidade, em aço inoxidável, com agitação mecânica através de hélice do tipo turbina, acionada por um motor elétrico de corrente contínua e velocidade variável. Esse reator era dotado de manômetro com escala de 0 a 2 atm e termopar ligado a um milivoltímetro, para controle da pressão e da temperatura, respectivamente.

Nos testes iniciais de lixiviação, em uma única etapa, mesmo utilizando-se o material sólido com granulometria mais fina e pressão de oxigênio mais elevada, o rendimento de extração do cobre (70%) ficou abaixo do esperado. Decidiu-se, então, aplicar uma lixiviação em contra-corrente, em dois estágios.

A lixiviação, em contra-corrente, permitiu alcançar valores mais elevados de extração do cobre (superiores a 90%) e, também, a obtenção de licores finais com menores teores de acidez livre. Isso refletiu, positivamente, na etapa posterior de precipitação do arsênio em solução, na qual a baixa acidez implicou em menor massa de precipitado, facilitando a filtração e diminuindo o consumo de reagentes, bem como as perdas de cobre no precipitado.

O “matte” possuía, originalmente, teores elevados de arsênio e ferro. Por estarem solubilizados junto com o cobre na etapa de lixiviação, sua remoção tornava-se imprescindível para se obter, como produto final do processo, cristais de

Responsável pelas Informações

Jackson de Figueiredo Neto

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Heitor Luz Neto

Jackson de Figueiredo Neto
(*Coordenação Técnica - bancada*)

Jorge A. P. Moura

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica - piloto*)

Roosevelt Almeida Ribeiro

Plumbum S.A.

Humberto F. Neto

Omero B. de Souza

Rui Inacio Marchetto

Wilson C. D. Gonçalves

sulfato de cobre com grau de pureza adequado à comercialização. A eliminação do Fe e do As foi alcançada pela elevação gradual do pH da solução rica em cobre, utilizando-se CaO como agente neutralizante. Valores de pH não poderiam ser superiores a 3, para não ocasionar a indesejável precipitação do cobre. Além do pH, a relação Fe/As em solução foi outro fator importante para a adequada precipitação do arsênio. Não havendo quantidade suficiente de Fe^{3+} em solução para que o arsênio precipitasse na forma de arseniato de ferro, a quantidade insuficiente de ferro provocaria a precipitação do arsênio sob a forma de arseniato de cobre, também indesejável.

Obtida a solução purificada, foi necessário transformar o sulfato de cobre em um produto sólido, com as características requeridas para comercialização, segundo as normas internacionais (sulfato técnico cristalizado, com um mínimo de 98% em $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com teores de matéria insolúvel e de ferro inferiores a 0,1% e 0,2%, respectivamente).

O processo de cristalização foi conduzido em duas etapas: a primeira etapa, para formação de pequenas partículas (núcleos) e a segunda, para o crescimento desses núcleos. A cristalização é controlada pelo processo de nucleação, que determina o tamanho dos cristais. Optou-se pelo uso de um cristizador do tipo *Wulff-Bock*. A solução, rica em cobre, é resfriada na medida em que percorre a calha do cristizador, ocasionando a formação contínua de cristais, recolhidos na outra extremidade do equipamento. Após a separação dos cristais, por filtração ou centrifugação, a solução retorna à etapa de evaporação. Foram realizadas análises químicas do sulfato de cobre, assim cristalizado, e de dois produtos

comerciais (um nacional e outro importado), constatando-se que os teores de impurezas eram semelhantes para os três produtos analisados.

Os testes, em escala semipiloto, permitiram concluir que a recuperação do cobre e do chumbo era tecnicamente viável, evidenciando a possibilidade de se atingir extrações de cobre em torno de 90% e que o produto sólido resultante da etapa de lixiviação, basicamente constituído de sulfato de chumbo, poderia retornar ao processo pirometalúrgico da usina, participando na carga de alimentação do sinterizador. Nos testes de purificação da solução de cobre, conseguiu-se eliminar 98% do arsênio em solução. O precipitado formado nessa etapa pôde ser devidamente descartado, sem grandes complicações, já que o arseniato férrico é um produto estável em condições ambientais.

Com os bons resultados, a empresa Plumbum S.A. aceitou a continuidade dos trabalhos, em escala piloto, os quais ocorreram em duas fases: na primeira, o projeto básico de engenharia e a fabricação dos equipamentos foram de responsabilidade da empresa, cabendo ao CETEM, na segunda fase, a implantação, a pré-operação e a operação da planta piloto, além do treinamento do pessoal técnico da empresa.

Os equipamentos, acessórios e instrumentos de controle da unidade piloto foram:

(i) um reator cilíndrico, projetado para operar sob pressão, com tampa e fundo toriéféricos, confeccionado em aço inoxidável 316, com capacidade para 300 litros de solução, provido de sistemas de aquecimento elétrico, de agitação, de injeção de oxigênio e de segurança, composto por válvula de alívio e por eletroválvula;

(ii) dois filtros a vácuo, confeccionados em aço inoxidável 304, com capacidade para reter cerca de 300 litros de solução e até 75 litros de sólidos na sua parte superior.

(iii) um reator de fundo cônico, para precipitação e concentração da solução, confeccionado em aço inoxidável 304, com capacidade para 300 litros, provido de: sistema de aquecimento elétrico, controle de temperatura, sistema de agitação e visor de nível externo;

(iv) um reator de cristalização, com capacidade para receber 250 litros de solução, confeccionado em aço inoxidável 304, provido de sistema de agitação e de camisa de resfriamento por circulação de água;

(v) duas bombas de transferência de solução, resistentes a soluções ácidas, com potência de $\frac{3}{4}$ HP, adaptadas a tubulações de sucção e de recalque de 1,5 polegadas de diâmetro. As tubulações, conexões e válvulas foram confeccionadas em polipropileno.

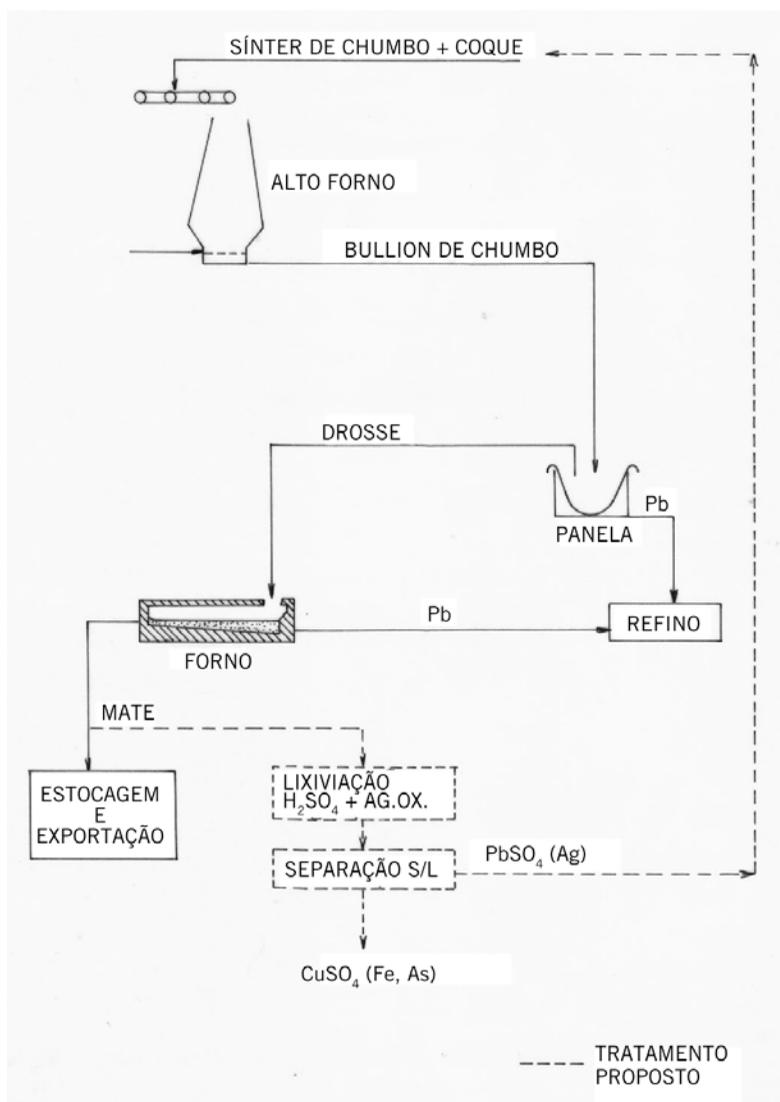
A implantação e a pré-operação da planta piloto, pelo CETEM, englobaram várias atividades, dentre as quais: uma pré-operação mecânica, para os devidos ajustes nos equipamentos; a preparação e a caracterização do “matte” a ser tratado. A operação, propriamente dita, foi conduzida em duas etapas, durante as quais foram modificados alguns parâmetros operacionais definidos nos estudos anteriores, e observados os efeitos dessas modificações nos diferentes estágios do processamento.

Na primeira rodada de testes, em escala piloto, utilizou-se 1,2 t de “matte”. Os testes exploratórios serviram para observar

o funcionamento da unidade piloto, como um todo, além de otimizar as operações unitárias do processamento. Os testes sistemáticos, realizados em seguida, objetivaram observar a recuperação do cobre em função da alteração de parâmetros operacionais na etapa de lixiviação em contracorrente. A recuperação global do cobre, sob a forma de sulfato, ficou em torno de 50% em relação ao teor do metal contido no “matte”. As causas desse resultado, inferior a uma expectativa mínima de 75% de extração, foram atribuídas ao controle inadequado da operação de lixiviação e/ou a não utilização das melhores condições de lixiviação, conforme levantadas nos estudos anteriores (bancada e semipiloto) visto que, nos ensaios em escala piloto, o interesse foi direcionado à investigação da influência daqueles parâmetros que pudessem mais afetar o regime de produção industrial. Apesar disso, a rota hidrometalúrgica proposta para o tratamento do “matte” da metalurgia do chumbo da empresa Plumbum S.A. mostrava ser tecnicamente viável, necessitando ainda de otimização operacional e de uma avaliação econômica.

Na segunda rodada de testes, em escala piloto, houve um controle mais rigoroso da temperatura e da pressão, na etapa de lixiviação. O controle de acidez livre nas soluções de lixívia era efetuado antes do “matte” ser carregado e, também, ao final de cada etapa de lixiviação. As amostras líquidas para dosar a concentração de cobre tiveram seus valores determinados pelo método de eletrorecuperação. Na etapa de precipitação do arsênio/ferro, a acidez livre foi medida antes da precipitação, possibilitando a determinação da quantidade de leite de cal a ser adicionada para atingir o pH final de 2,5.

Figura 1 - Fluxograma simplificado da produção do chumbo, incluindo o tratamento proposto para o "matte"



As análises químicas das soluções aquosas e dos cristais de sulfato de cobre para os elementos Cu, Ni, Fe e Zn foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica. Para as análises de arsênio, no licor de lixiviação ou nos precipitados de arseniato férrico, foi necessário o desenvolvimento, no CETEM, de um método de análise baseado na técnica de fluorescência de raios-X. A análise inicial do "matte" e as análises químicas dos resíduos sólidos, provenientes da lixiviação, foram de responsabilidade da empresa Plumbum S.A.

Resultados

Os resultados da segunda rodada de testes em escala piloto mostraram que o aumento da concentração do oxidante auxiliar, no caso o íon Fe^{2+} sob a forma de sulfato ferroso, elevou os níveis de extração de cobre e foi possível alcançar rendimentos de até 96% na etapa de lixiviação.

A análise dos cristais de sulfato de cobre confirmou que o produto final obtido tinha uma composição bem próxima ao produto comercial, a menos das contaminações de Ni, Ca e Mg. As contaminações de

Ca e Mg puderam ser contornadas através de um tratamento de eliminação de dureza das águas utilizadas no processo e o Ni pôde ser reduzido pela escolha de um material mais resistente à corrosão na confecção dos reatores de precipitação/concentração.

As condições operacionais propostas para atingir uma extração mínima de 75% do cobre do “matte” foram:

- lixiviação em contra-corrente
- tempo de reação: 4 horas por estágio
- pressão de oxigênio: 1,0 bar
- faixa de temperatura: 80 – 90° C
- relação sólido/líquido: 2/10
- granulometria: 90% < 150 mesh
- faixa de acidez livre total: 150 – 172 g/L em H₂SO₄

Benefícios do Projeto

O processo desenvolvido pelo CETEM, em parceria com a empresa contratante, demonstrou a viabilidade técnica do aproveitamento do cobre e do chumbo contidos no resíduo (“matte”) da metalurgia do chumbo. Os produtos resultantes, o sulfato de chumbo e o sulfato de cobre são economicamente aproveitáveis, na medida em que o sulfato de chumbo pode retornar ao processo convencional de produção de chumbo da empresa e o sulfato de cobre tem características similares ao produto comercial.

O Dr. Rui Inacio Marchetto, Diretor da Plumbum S.A. à época de realização deste projeto, enviou um depoimento em maio/2013, confirmando que foi projetada e implementada, na Seção de Metalurgia da Plumbum S.A., em Adrianópolis (PR), uma planta piloto para a lixiviação dos “mattes”, a qual foi operada com o acompanhamento técnico do CETEM. Os dados coletados nos testes realizados nessa planta-piloto de lixiviação serviram de base para o projeto de uma planta em

escala industrial, destinada à produção de sulfato de cobre e recuperação dos resíduos contendo chumbo, prata e ouro. A planta industrial, projetada pela equipe de engenharia da Plumbum S.A., com capacidade para produzir 900 toneladas por ano de sulfato de cobre, operou de 1991 até 1995, ano em que a empresa encerrou suas atividades na metalurgia do chumbo.



Substituição de importação de insumos: o caso do aditivo de neutralização de gás sulfídrico em lamas de perfuração

março/1984 a dezembro/1985

Problema / Desafio

A PETROBRAS promoveu em 1984/85 um programa de substituição de importação de insumos usados em várias de suas atividades industriais e de exploração de petróleo e gás. Uma das atividades que admitiria o uso de insumos nacionais era o de perfuração de poços, cujo ritmo era crescente devido ao início de exploração da Bacia de Campos. Havia vários produtos de origem mineral utilizados na formação das chamadas lamas de perfuração, que poderiam ser produzidos no Brasil.

O CETEM, procurado pelo CENPES/PETROBRAS, concordou em pesquisar a substituição de dois produtos – uma argila mineral (atapulgita) e o outro, um sucedâneo para material destinado a neutralizar emanações de gás sulfídrico que podem ocorrer durante a perfuração e/ou na produção de óleo e gás.

Foi feito um estudo preliminar sobre o “*Ironite Sponge – H₂S Scavenger*”, nome comercial de um dos produtos importados que deveria ser substituído. Análises confirmaram tratar-se de óxido de ferro particulado, com característica magnética e alta superfície específica; isso permitiria uma cinética rápida de reação com o gás sulfídrico (H₂S), de forma a impedi-lo de chegar à superfície em concentração elevada. Além de acelerar a corrosão nas partes metálicas de equipamentos e acessórios da coluna de perfuração, o gás é extremamente tóxico, e até mesmo letal, oferecendo risco constante às equipes em terra ou embarcadas.

Novo produto para neutralizar emanações de gás sulfídrico em lamas de perfuração de poços de petróleo permitiu substituição de importações pela PETROBRAS e foi patentado em vários países.

Estratégia de Desenvolvimento

O CETEM já vinha desenvolvendo trabalhos de cunho tecnológico em reatores de ustulação, usados em processos de extração de cobre e zinco a partir de concentrados sulfetados, conhecendo bem os produtos e sub-produtos da reação de ustulação, um deles resultante da oxidação da pirita a alta temperatura.

Por outro lado, e coincidentemente, a Indústria Carboquímica Catarinense (ICC) operava a unidade de produção de ácido fosfórico da PETROFERTIL (subsidiária da PETROBRAS que foi posteriormente extinta). Essa unidade industrial procedia à ustulação de concentrados de pirita carbonosa (FeS_2), obtidos a partir de rejeitos de “lavadores” de carvão de Criciúma, sendo beneficiados em outra instalação de alto desempenho que contava com um novo tipo de jigue (separador por diferença de densidade de partículas). Além de reduzir o descarte de material contendo enxofre em bacias de rejeitos, que provocavam acidificação de lençóis freáticos, a fração “carvão” obtida nesse jigue era de alta qualidade e o concentrado piritoso também exibia alto teor de enxofre e ferro. A ustulação do concentrado gerava o dióxido de enxofre necessário para a produção de ácido sulfúrico. Na planta química de contato, o gás (com alto teor de SO_2) era catalisado a SO_3 e este transformado em ácido sulfúrico para uso na lixiviação de concentrado de rocha fosfática e produção de ácido fosfórico pela ICC.

O material a ser fabricado no Brasil, em substituição ao importado, teria que apresentar as seguintes características: ser composto preponderantemente por óxidos de ferro magnéticos (magnetita e/ou wustita), possuir elevada superfície específica (próximo a $10 \text{ m}^2/\text{g}$) e ter granulometria inferior a $0,075 \text{ mm}$ (200 malhas Tyler).

Visitas técnicas à instalação da ICC, em Imbituba (SC), permitiram amostragens diretamente coletadas das descargas dos reatores de ustulação; o material particulado dessas amostras era predominantemente composto por óxidos de ferro, com baixo conteúdo de sulfeto de ferro. Esse material foi concentrado, em laboratório, permitindo a separação de frações: uma «mais» magnética e outra «menos» magnética (60% e 40% em massa, respectivamente). A fração «mais» magnética foi testada pelo CENPES quanto à reação com gás sulfídrico e atendeu ao que era esperado em termos de

Responsável pelas Informações

Carlos Cesar Peiter

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Salgado

Carlos Cesar Peiter
(Coordenação Técnica – bancada)

Franz Xaver Horn Filho
(Coordenação Técnica - piloto)

Geraldo Magela

Severino de Lima

PETROBRAS (CENPES e PETROFERTIL)

Hosam Ahmed Abdallah Abdelrehim

Ielton Frederico da Ponte

Jayr Borges

João Tavares Neiva de Figueiredo

Virgílio Amora

reatividade. Era necessário, então, obter um concentrado de alto teor de magnetita a partir do material particulado e, para tal, o CETEM otimizou um processo de beneficiamento mineral, com concentração magnética de baixa intensidade e classificação por tamanho. Esse processo não requereria cominuição porque o material já se encontrava particulado e com distribuição de tamanho que permitiria recuperação em massa de quantidade suficiente.

O passo seguinte foi a contratação, pelo CENPES, para que o CETEM produzisse 60 t de concentrado de óxidos de ferro na própria instalação da ICC em Imbituba,

tendo sido construídas duas unidades piloto de produção. A segunda unidade, dentro de galpão adequado, tinha capacidade de produção de até de 400 kg/h de concentrado e está parcialmente ilustrada nas fotos (Figuras 1 a 3).

O trabalho foi encerrado em 1985 após a produção de cerca de 40 t de concentrado seco, o qual foi ensacado para uso nas unidades de perfuração da PETROBRAS. Todo o material foi encaminhado para utilização imediata em áreas de prospecção como a de Urucu, no Amazonas, onde a perfuração apresentava riscos às equipes devido aos teores de gás sulfídrico presentes.



Figura 1 - Separador magnético, via úmida, com baixa intensidade de tambor rotativo, usado pelo CETEM para separar a fração de óxidos com maior teor de magnetita e wustita



Figura 2 - Unidade composta por hidrociclones, para classificação por tamanho do concentrado "magnético", após sua retirada do separador de tambor



Figura 3 - Produto final (óxidos de ferro de alto teor de magnetita e wustita), sendo filtrado em tambor a vácuo com capacidade de até 400 kg de produto/hora

Resultados

Além de ter atendido o que foi contratado pela PETROBRAS, esse processo inovador de obtenção de concentrado de óxidos de ferro, para uso em lamas de perfuração, foi patenteado pela PETROBRAS, no Brasil e no exterior, gerando várias patentes, citadas a seguir em ordem cronológica de concessão:

- a de nº PI 8305404-9 (“Processo de obter concentrado de magnetita de grande área específica”), concedida no Brasil pelo INPI, em 1985;
- a de nº GB 2147284 (“Process for obtaining a high surface area magnetite concentrate”), concedida em 1985, no Reino Unido);
- a de nº PI 8500346-8 (“Processo de preparação de aditivo para lamas de perfuração e composição de lamas de perfuração”), concedida no Brasil pelo INPI, em 1986;
- a de nº 1984/07667 (“Process to obtain high surface magnetite concentrate”), concedida em 1986, na África do Sul;
- a de nº 1985048571 (“Process for obtaining a high surface area magnetite concentrate”), concedida em 1987, na Itália;
- a de nº IT 1178007 (“Process for preparing a high surface area magnetite drilling mud additive”), concedida em 1988, na Austrália;
- a de nº CA 1265665 (“Process for drilling mud additive preparation and additive for drilling mud”), concedida em 1990, no Canadá.

Cabe explicar que o pedido de patente foi depositado nos vários países acima mencionados, uma vez que eles já possuíam instalações similares às da ICC e poderiam utilizar os processos inovadores, sem o devido mérito aos inventores e sem o consequente pagamento de “royalties”.

Benefícios do Projeto

O projeto colaborativo, realizado pelo CETEM e pelo CENPES/PETROBRAS, atingiu plenamente seu objetivo tecnológico, proporcionando patentes de invenção de produto, nacionalizando o produto e produzindo-o a preço reduzido, face ao emprego de matéria-prima (óxidos de ferro) que estava sendo descartada pela empresa ICC. Alguns anos depois, a produção na ICC foi descontinuada porque a PETROBRAS fez um acordo comercial com a então Cia. Vale do Rio Doce para que essa passasse a se encarregar do suprimento do produto, em contrapartida à comercialização do produto no mercado exterior, pela PETROBRAS.

Posteriormente, a VALE também desenvolveu um sucedâneo concorrente deste produto, a pedido da própria PETROBRAS, a partir de moagem de concentrado de magnetita natural, cuja produção também foi encerrada com o fechamento da unidade de concentração de anatásio, em Araxá (MG).



Tratamento de efluentes de plantas de lavagem de carvão com espessador de lamelas contracorrente (LAMELACET)

junho/1985 a abril/1987

Problema / Desafio

Na região sul do país, os efluentes de indústrias minero-metalúrgicas eram normalmente descarregados em importantes bacias hidrográficas, provocando problemas ambientais. Nas regiões carboníferas, a poluição hídrica era qualitativamente similar em todos os locais de mineração, e principalmente gerada pelos efluentes de plantas de lavagem de carvão, face à oxidação da pirita associada ao carvão que, quando em contato com a água, se oxida produzindo ácido sulfúrico e compostos de ferro. Os poluentes despejados nos rios e córregos são prejudiciais ao sistema lagunar, que possui baixa capacidade de autodepuração, devido à pouca circulação das águas. A redução da produtividade agrícola e pesqueira já se fazia sentir há décadas.

Com o objetivo de controlar a poluição gerada por esses efluentes, especialmente em Santa Catarina, as empresas carboníferas vinham utilizando um robusto espessador circular convencional, com raspadores rotativos, que ocupava indesejável espaço nas plantas industriais face a seu excessivo tamanho.

Por meio de um convênio com o DNPM e com apoio da FINEP, o CETEM projetou, desenvolveu e construiu um equipamento também baseado no princípio de separação por gravidade mas que, além de ocupar menos espaço (10% do espaço ocupado pelo espessador convencional), reduziu o consumo energético e, conseqüentemente, os custos (operacional e de manutenção) para tratamento dos efluentes das indústrias.

LAMELACET, um equipamento projetado e desenvolvido pelo CETEM para tratamento de efluentes de plantas de lavagem de carvão teve sua utilidade comprovada por várias empresas carboníferas de Santa Catarina.

Estratégia de Desenvolvimento

O espessador de lamelas contracorrente (doravante denominado LAMELACET - Figura 1), foi projetado em escala piloto, com uma área de sedimentação de 5,62 m², para ser equivalente a um espessador circular convencional de 2,7 m de diâmetro, com capacidade média de 3 m³/h. Suas lamelas foram dispostas com inclinação de 50°, distando 5 cm entre si. O protótipo construído no CETEM, em aço-carbono e revestido internamente por tinta epóxi, para evitar corrosão, foi dotado de sistemas de coagulação e floculação.

O tanque de coagulação (ou de mistura rápida), com capacidade para 20 L, dispunha de um agitador com velocidade variável de 0 a 1.750 rpm, com hélice tripla e motor de ¼ hp. O tanque de floculação (ou de mistura lenta), com capacidade de 500 L, construído segundo a norma E7.401 da CETESB, englobava um agitador de paletas contendo um “raspador” em sua base, para evitar a formação de material sedimentado. Para acionamento do sistema de floculação, foi acoplado um motor de 1,5 hp, interligado com um redutor, possibilitando a variação de velocidades (10, 20 e 30 rpm) durante a floculação. O sistema de lamelas continha um duplo pacote, cada um com 12 lamelas, espaçadas de 5 cm, tendo cada lamela 35 cm de largura e 104 cm de comprimento.

Para facilitar o escoamento do “underflow” do LAMELACET, foi criado um sistema de vibração com placas triangulares, acopladas a um vibrador eletromagnético, por meio de um eixo bi-apoiado em rolamentos especiais. Todo o sistema foi submetido a uma frequência vibratória de 60 Hz, com amplitude de 2 mm.

Dois sistemas de descarga foram utilizados: (i) um para retirada do “underflow” (flutuado inferior), constituído por um vibrador eletromagnético (caixa piramidal com palhetas vibratórias) e com dispositivo (conjunto de boquilhas de borracha) de controle da vazão; (ii) outro para descarga do “overflow”(flutuado superior), basicamente composto por uma tubulação de 4”, com orifícios de 1,5 cm de diâmetro, para equalização das velocidades ascendentes do fluido entre lamelas. Vigas de 2” e 6” (em formato U e H, respectivamente) foram empregadas para construção da estrutura que serviu de suporte ao LAMELACET, a qual englobava uma escada e plataforma de acesso ao equipamento, bem como uma grade de proteção.

Responsável pelas Informações

Carmen Lucia Branquinho
*(com base no relatório final do projeto,
depositado na Biblioteca do CETEM)*

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Odilon da Silva
Franz Xaver Horn Filho
(Coordenação Técnica)

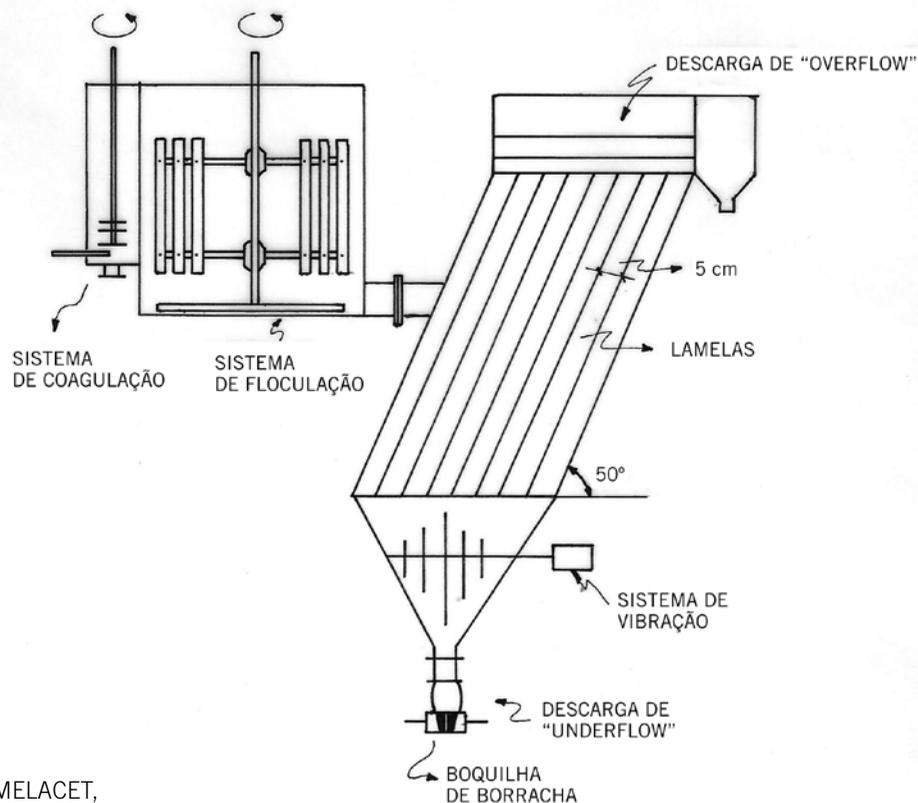


Figura 1 - Esquema do LAMELACET, projetado no CETEM

O circuito da usina piloto para tratamento dos efluentes de carvão, implantada no Lavador Central de Capivari (SC), está esquematicamente representado na Figura 2. Sua alimentação foi feita através de um captador, preso à calha do efluente e projetado para descarregar cerca de 40 m³/h de polpa (10% da vazão da calha). O misturador e o tanque de alimentação objetivaram reduzir o volume de efluente retirado da calha, após homogeneização. A alimentação do LAMELACET foi por gravidade, havendo um sistema de válvulas para controle da vazão. Para dosagem do floculante, foi utilizada uma bomba dosadora, com capacidade máxima de 50 L/h.

Tomando por base a coleta de amostras sucessivas, em períodos de 4 horas, perfazendo um tempo total de amostragem de 16 horas, procedeu-se à caracterização do efluente quanto à vazão média, à concentração percentual de sólidos, à distribuição granulométrica, à composição química, ao pH e à densidade dos sólidos. Isso permitiu verificar se as características do efluente sofriam oscilações significativas no período normal de operação do Lavador, limitado por paralizações programadas.

Constatou-se que o Lavador Central de Capivari despejava 32 toneladas/h de finos de carvão em sua bacia de decantação, gerando poluição do meio ambiente.

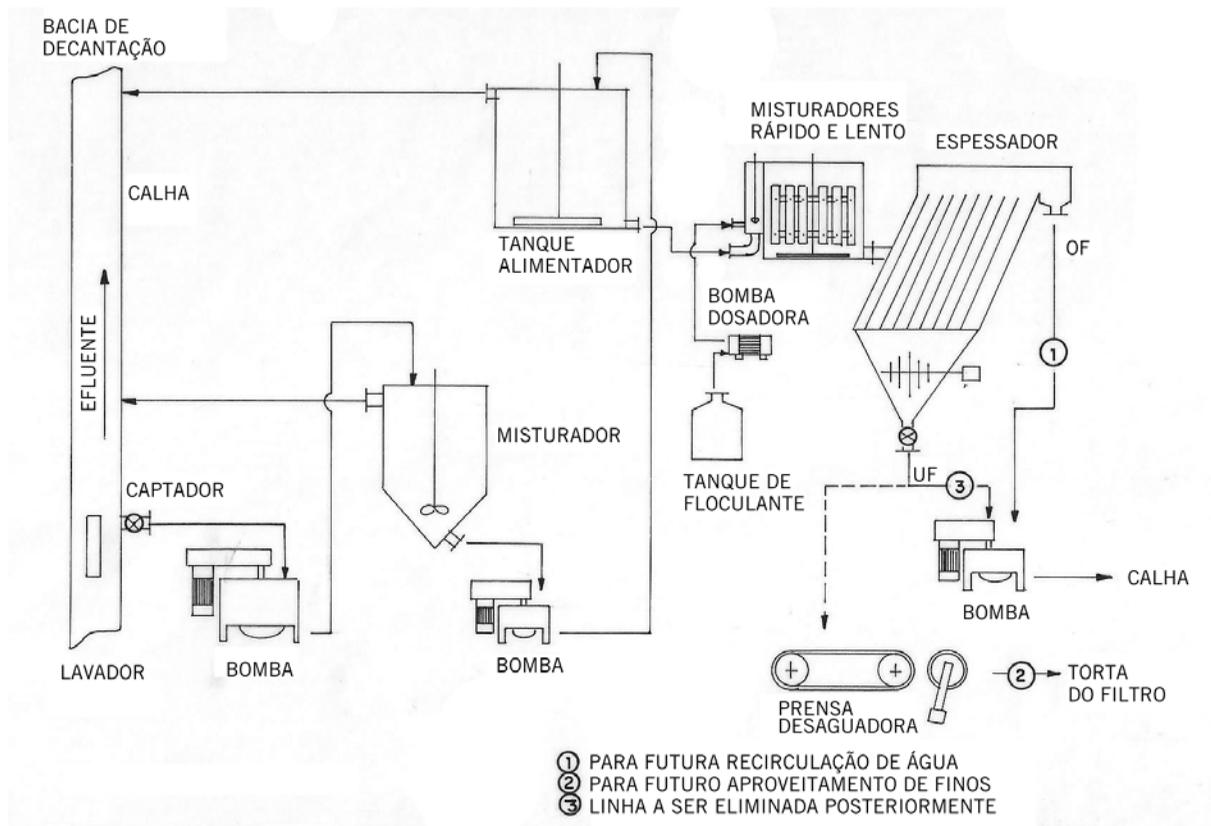


Figura 2 - Esquema do circuito piloto implantado no Lavador de Capivari (SC)

Esse efluente, com 9% de sólidos (baixa densidade, associada à fina granulometria: $88\% \leq 200$ malhas) e pH próximo à neutralidade, indicava a necessidade de aprofundar os estudos de floculação para seu tratamento, por sedimentação. Além disso, análises químicas complementares possibilitaram vislumbrar potenciais aplicações para os finos de carvão (em usinas termoelétricas e/ou em indústrias cimenteiras), após o devido tratamento.

Foram então realizados ensaios de floculação/sedimentação, em escala de bancada, para determinar os melhores floculantes a serem empregados em escala piloto, levando-se em consideração as quantidades

adicionadas e os custos envolvidos. Os floculantes teriam que promover a formação de flocos que gerassem a clarificação da água e atingissem velocidades de sedimentação compatíveis com a taxa de alimentação do LAMELACET. Por outro lado, deveria ser alcançado um adensamento da polpa da ordem de 25% de sólidos, a partir de um valor inicial de 9%. Tal adensamento viabilizaria a utilização do filtro tipo prensa, sugerido para o processo, para desaguamento do “underflow” do espessador.

Como o LAMELACET foi projetado e construído visando o tratamento de finos de carvão e, também, de outros bens minerais, algumas variáveis operacionais (e.g.

velocidade de sedimentação após floculação), tiveram que ser adaptadas para o desempenho ideal do equipamento.

Resultados

Com base nos resultados em escala piloto, foi possível concluir que:

- o processo envolvendo o espessador de lamelas contracorrente era viável para o tratamento de efluentes, com finos de carvão, obtendo-se uma clarificação da água (máximo de 0,22 g de sólidos suspensos/litro) visando recirculação e adensamento do lodo na faixa operacional desejada para o filtro prensa;
- atingiu-se umidade final de 25% para a torta de finos de carvão;
- as operações de espessamento/clarificação e filtração apresentaram baixos consumos de agentes floculantes (92 a 346 g/ton de carvão no espessador e 250 g/ton de carvão na filtração);
- a operação de floculação, após os esforços da Cia. Catarinense de Álcool (CCA) que culminaram no desenvolvimento de floculantes específicos para finos de carvão, também apresentou custo reduzido;
- o processo possibilitou o aproveitamento de 300 m³/h de água de recirculação (no espessador e no filtro), representando uma economia de 46% no bombeamento de água do rio Capivari;
- em complementação, os estudos econômicos, realizados pela Hidroquímica Engenharia, demonstraram que em cerca de 8 (oito) meses, o Lavador Central de Capivari poderia amortizar os gastos com a

implementação do processo desenvolvido pelo CETEM, mesmo se aumentasse sua capacidade de processamento de carvão de 800 para 1.250 ton/h.

Benefícios do Projeto

Após a realização dos testes em escala piloto e repasse dos resultados, pelo CETEM, foi implantada uma unidade industrial do LAMELACET, com instalação de dutos para sua conexão ao Lavador Central de Capivari. Essa unidade industrial foi financiada por mineradoras de carvão de Criciúma (SC), através de um consórcio entre as empresas ZETA, IESA, HIDROQUÍMICA e SATC/LAEC, possibilitando o tratamento dos efluentes dessas consorciadas.



Beneficiamento de diatomitas de Punaú (RN) e Lagoa de Dentro (CE)

março/1989 a março/1990

Beneficiamento hidráulico de diatomitas do Ceará e do Rio Grande do Norte com um floculante orgânico, utilizado para clarificar cajuína, favoreceu a remoção de impurezas dessas rochas calcáreas e permitiu sua aplicação como material filtrante na indústria de bebidas.

Problema / Desafio

Diatomita é uma rocha calcárea formada por carapaças e esqueletos de algas diatomáceas, as quais vivem em terra ou rochedos úmidos, bem como nas águas de mares quentes e frios, de lagos, rios e brejos. Assim, a estrutura física e a abundância da diatomita estão relacionadas às condições climáticas da região e à qualidade das águas. No Brasil, as principais jazidas de diatomita são encontradas no Ceará, no Rio Grande do Norte, na Bahia, no Rio de Janeiro e em Santa Catarina.

A diatomita é comercializada ao natural ou calcinada. Devido a suas propriedades (alta área de superfície, baixo peso específico, elevado poder de absorção, incombustibilidade, inércia aos ácidos, insignificante condutibilidade térmica e sonora, resistência ao desenvolvimento de bactérias), a diatomita tem sido empregada, por exemplo, como: abrasivo; absorvente de líquidos e gases; auxiliar de filtração, isolante térmico e acústico; material de carga em grande variedade de produtos; material de construção em misturas com argamassa, cimento ou concreto. As aplicações da diatomita dependem do tamanho e da estrutura das carapaças (que variam conforme a região em que é extraída a rocha), bem como do tratamento executado em seu processo de beneficiamento.

Diante de um aumento da importação da diatomita, ocasionado pelos indesejáveis e elevados teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas minas da região do nordeste brasileiro, aliado a um mercado mais exigente quanto à qualidade do produto, o DNPM solicitou, ao CETEM, um estudo de caracterização, com proposta para o beneficiamento das diatomitas dos estados do Ceará e

do Rio Grande do Norte, visando à obtenção de um produto com características para aplicações em filtrações industriais.

O processo de beneficiamento deveria ser eficaz para remover as principais impurezas — argila (caulinita), óxido de ferro e quartzo — normalmente associadas à diatomita. Embora já fosse sabido que a matéria orgânica poderia ser removida por meio de calcinação e o quartzo, através de classificação em ciclones, a remoção da argila tratava-se de uma operação bastante difícil. O CETEM já havia anteriormente realizado pesquisas de beneficiamento da diatomita de Canavieiras (CE), demonstrando ser possível obter um produto com qualidade filtrante que permitisse sua aplicação industrial, em substituição aos produtos importados.

Estratégia de Desenvolvimento

Para avaliar a qualidade das diatomitas de Punaú (RN) e Lagoa de Dentro (CE), as amostras recebidas dessas rochas calcárias foram, primeiramente, expostas ao sol, para serem desagregadas e, em seguida, homogeneizadas e quarteadas. Logo após, foram retiradas amostras representativas para as análises granulométrica, química e mineralógica, para o conhecimento dos teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e outras impurezas (argila/caulinita e quartzo) que geralmente são depositadas na estrutura das carapaças, nas frações menores do que 0,037 mm (equivalente a 400 malhas Tyler), reduzindo o poder filtrante das diatomitas. Ensaios de alvura, dispersão da argila e calcinação foram também conduzidos, em escala de bancada.

O equipamento utilizado para agitação das amostras consistiu de uma célula de flotação descontínua do tipo “DENVER” de subaeração, com uma cuba de fundo côncavo com capacidade de 2 litros, dotada de um agitador com ajuste velocidade de rotação. Os ensaios de sedimentação, para remoção da argila das amostras, foram realizados com controle de pH e com adição ou não de dispersante e/ou de floculante.

Os ensaios de calcinação, para queimar a matéria orgânica existente nas amostras, foram feitos com os melhores produtos afundados, obtidos nos ensaios de sedimentação, sob as seguintes condições: temperatura de 900°C; tempo de 2 horas e adição ou não de fluxo de Na_2CO_3 . Quando as propriedades do produto não estavam adequadas, devido ao alto teor de ferro e a não coloração branca, adição de fluxo de Na_2CO_3 se fez necessária, para aumentar a cristalização e reter

Responsável pelas Informações

Regina Célia Monteiro Castelões

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

João Félix dos Santos

Ney Hamilton Porphírio

Regina Célia Monteiro Castelões
(Coordenação Técnica)

os íons de ferro na estrutura das carapaças da diatomita, tornando-os inertes.

Após os ensaios de calcinação, determinou-se a alvura de cada amostra, por método fotométrico, utilizando-se o óxido de magnésio como padrão (alvura = 100%).

Para os testes de beneficiamento, foram empregados dois tipos de processos: os pneumáticos e os hidráulicos. Com os processos pneumáticos, não foi possível obter um bom descarte de caulinita, pois esta ficava retida, em grande parte, nos poros das carapaças. Diante disso, o CETEM optou por aperfeiçoar o processo de beneficiamento hidráulico.

Resultados

As análises granulométrica e química das amostras mostraram que a sílica da diatomita, o Fe_2O_3 e o Al_2O_3 eram encontrados, em maiores teores, nas frações mais finas (abaixo de 400 malhas Tyler), enquanto a sílica proveniente do quartzo estava mais concentrada nas frações mais grosseiras (acima de 400 malhas Tyler).

A diatomita de Punaú continha 7,7% de Al_2O_3 , 0,4% de Fe_2O_3 e 77,4% de sílica da diatomita. No primeiro teste, separou-se uma amostra e adicionou-se o dispersante hexametáfosfato de sódio, que não contribuiu para a retirada da argila. No segundo teste, com outra amostra representativa, adicionou-se 0,3kg/t de um floculante orgânico natural (cola de natureza proteica, solúvel em água, utilizada na floculação da cajuína), a pH=7 e tempo de decantação de 120 minutos. Observou-se um descarte de 74,1% de Al_2O_3 , 69,6% de Fe_2O_3 e uma recuperação de 65,3% para a sílica da diatomita. Isso mostrou que o produto obtido, após o beneficiamento, continha reduzidos teores das impurezas indesejáveis (3,4% de Al_2O_3 e 0,2% de Fe_2O_3), propiciando melhor concentração

para a sílica da diatomita (86,8%), facilitada pelo descarte da argila no flutuado.

Para sedimentação da diatomita de Lagoa de Dentro, verificou-se que com adição de 4kg/t de hexametáfosfato de sódio (pH=7 e tempo de sedimentação de 60 minutos), como dispersante, foi possível obter um concentrado com 6,1% de Al_2O_3 , 0,66% de Fe_2O_3 , 77,9% de sílica de diatomita, 6,9% de sílica de quartzo e um descarte de 53,4% de Al_2O_3 no flutuado.

As amostras beneficiadas no CETEM pelo processo de concentração por sedimentação, foram calcinadas com fluxo de Na_2CO_3 e, após calcinação, classificadas nas peneiras Tyler entre 28 e 200 malhas, com o objetivo de verificar a influência da granulometria durante a filtração. Foram testadas, na empresa Rio de Janeiro Refrescos S. A., amostras dos seguintes produtos:

- Celite Hyflo Cel (importado do México, considerado como padrão)
- GN-300 (fabricado no Brasil, pela empresa Serrana)
- Punaú (separada em duas frações: uma abaixo de 28 malhas e outra abaixo de 200 malhas, ambas beneficiadas no CETEM)
- Lagoa de Dentro (fração abaixo de 200 malhas, beneficiada no CETEM)

Os parâmetros adotados para testar os mesmos produtos nos ensaios de filtração (Tabela 1) foram o tempo de filtração e a cor do xarope, que para ser aceitável, industrialmente, deveria estar abaixo de 70 unidades. Cabe explicar que o índice de cor de uma solução açucarada (xarope) é calculado a partir de parâmetros experimentais (concentração da amostra diluída, transmitância da solução-amostra e comprimento da cela de absorção) de determinação espectrofotométrica e é expresso em unidades, de acordo com o recomendado

Tabela 1 - Resultados dos ensaios de filtração na indústria

Agente de Filtração	Tempo de Filtração (segundos)	Índice de Cor do Xarope (unidades)
CeliteHyfloCel	69	60
GN-300	218	60
Diatomita de Punaú (< 28 malhas)	67	50
Diatomita de Punaú (< 200 malhas)	120	60
Diatomita de Lagoa de Dentro (< 200 malhas)	110	30

Tabela 2 - Características físicas e químicas dos produtos testados na indústria

	Diatomita de Punaú	Diatomita de Lagoa de Dentro	GN-300	Celite Hyflo Cel
SiO ₂ total (%)	94,10	92,80	92,00	94,60
Al ₂ O ₃ (%)	3,20	4,70	6,00	3,10
Fe ₂ O ₃ (%)	0,19	0,61	0,50	1,0
Perda ao Fogo (%)	0,30	0,20	0,30	0,20
Alvura	86	78	74	84

Granulometria da diatomita de Punaú: 96% < 28 malhas
Granulometria da diatomita de Lagoa de Dentro: 97% < 200 malhas

pela ICUMSA (*International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis*). Na Tabela 2 constam as principais características físicas e químicas dos produtos testados e considerados com melhor desempenho.

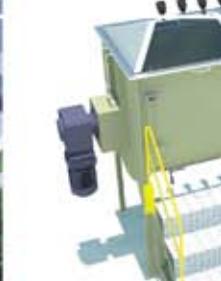
A análise da Tabela 1 revela que a diatomita de Punaú (correspondente à fração < 28 malhas) apresentou melhores resultados que a amostra padrão mexicana e que a diatomita nacional (GN-300) utilizadas na empresa Rio de Janeiro Refrescos S. A., enquanto as diatomitas de Lagoa de Dentro (< 200) e Punaú (fração < 200 malhas) têm qualidades de filtração superiores à diatomita nacional. Quanto à cor do xarope, ambas as diatomitas satisfizeram as exigências da indústria, sendo que a de Lagoa de Dentro apresentou o melhor índice de todas.

Benefícios do Projeto

Em substituição ao dispersante hexametáfosfato de sódio, o CETEM optou pelo emprego de um novo floculante orgânico – uma cola natural utilizada no Nordeste para clarificação da cajuína. Esse floculante foi eficaz na remoção das impurezas da diatomita de Punaú (RN), tornando-a um produto com qualidade superior ao padrão utilizado na indústria.

Os resultados foram considerados promissores pela empresa Rio de Janeiro Refrescos S. A. (fabricante da “Coca-Cola” no estado do Rio de Janeiro) quanto ao uso das diatomitas como materiais filtrantes na indústria de bebidas.







Década de 90



Processamento hidrometalúrgico de um concentrado de xenotima

janeiro/1993 a dezembro/1993

Problema / Desafio

As “Terras Raras” são um grupo relativamente abundante de 17 elementos químicos (todos metais), sendo que 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos (de número atômico entre 57 e 71, a saber: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio); a eles se juntam o escândio e o ítrio (de números atômicos 21 e 39, respectivamente), que ocorrem nos mesmos minérios e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes aos lantanídeos.

O aproveitamento dos elementos das terras raras, no início da década de 1990, era objeto de grande interesse. Os setores de eletroeletrônicos, de comunicação, de cerâmica avançada, de sensores cerâmicos, de catálise, indústrias petroquímica e automobilística, assim como as de aviação e de fotoluminescência, eram alguns dos segmentos industriais que mais pressionavam a demanda por esses elementos.

Atento a essa tendência mundial, o CETEM iniciou, em 1989, um programa de pesquisa e desenvolvimento em “Terras Raras” instituindo, nesse mesmo ano, a Câmara Setorial das Terras Raras congregando os atores dos setores industrial, acadêmico e de pesquisa. Era objetivo da Câmara executar ações que pudessem apoiar a implantação de uma política governamental de incentivo ao setor das terras raras. Devido ao “dumping” imposto pelos chineses, inundando o mercado com produtos de terras raras a preços irrisórios, diversos produtores internacionais encerraram suas atividades. O mesmo ocorreu em 1992 com a NUCLEMON, que era a

Alternativa tecnológica para separação dos elementos presentes no minério xenotima, abundante no Amazonas, permitiu a obtenção de carbonatos e óxidos de terras raras com elevada pureza.

única produtora nacional e beneficiadora de minerais pesados que produzia um concentrado de monazita e alguns produtos comerciais à base de terras raras.

Constatando, a partir desses fatos, o vazio tecnológico que se apresentava no Brasil, o CETEM incluiu os elementos das terras raras em suas prioridades de P&D, no âmbito da programação trienal da instituição.

Estratégia de Desenvolvimento

O objetivo principal das ações de pesquisa e desenvolvimento, iniciadas pelo CETEM, com foco nos elementos das terras raras (ETR) foi redefinir rotas de processamento hidrometalúrgico que fossem mais econômicas e menos impactantes. Era esperado que pudessem ser úteis para apoiar a retomada da produção nacional, amenizando, assim, os reflexos negativos da dependência de um suprimento externo instável.

Uma das principais ações estratégicas levadas a cabo pela Direção do CETEM para acelerar a meta de domínio da tecnologia de processamento das terras raras foi estabelecer um acordo de cooperação técnica internacional para realizar um projeto com a Comunidade Econômica Européia (CEE). O acordo teve foco no desenvolvimento de pesquisa conjunta para o processamento das terras raras contidas na xenotima, uma das principais fontes de fornecimento dos elementos da fração pesada.

O projeto, resultante da cooperação técnica, reuniu o CETEM, as Universidades de Trento e de Milão (Itália) e a Universidade Técnica de Munique (Alemanha). Pelo lado brasileiro, recebeu apoio financeiro do Programa RHAE - Capacitação de Recursos Humanos em Áreas Estratégicas. Pelo lado da Comunidade Européia (CE), o projeto recebeu recursos do Parlamento Europeu, assim como de empresas como a Pirelli e a Fiat.

Os objetivos do projeto eram a caracterização completa do concentrado e o desenvolvimento dos processos de solubilização, assim como de separação e purificação de óxidos de terras raras, a partir de um concentrado de xenotima. O produto de principal interesse era o óxido de ítrio de elevada pureza.

A amostra estudada foi proveniente da mina do Pitinga, localizada em Presidente Figueiredo (AM), cedida pela Mineração Taboca, do Grupo Paranapanema. O projeto foi realizado contemplando as seguintes etapas:

Responsáveis pelas Informações

Ivan Ondino de Carvalho Masson
Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Clélio Thaumaturgo Ferreira
Ivan Ondino de Carvalho Masson
(*Coordenação Técnica*)
Jacinto Frangella
Juliano Peres Barbosa
(*in memoriam*)
Reiner Neumann
Ronaldo Luiz Correa dos Santos.

Università degli Studi di Trento (Itália)

Andrea Fuganti
Andrea Romani
Diego Colombo
Franco Bazanella
Ivan Bottura
Luca Nodari

Politecnico di Milano (Itália)

Umberto Ducatti

Technische Universität München (Alemanha)

Giulio Morteani

- caracterização mineralógica, que foi realizada no CETEM e na Universidade Técnica de Munique;
- lixiviação do concentrado em batelada, com separação e purificação dos elementos de terras raras por extração por solvente, em bancada, que foram realizadas no CETEM e na Universidade de Trento;
- lixiviação do concentrado em batelada, com separação e purificação dos elementos de terras raras por extração por solvente em contínuo, as quais foram realizadas na usina pré-industrial de Pérgine, Itália.

A Figura 1 apresenta, de forma simplificada, o «lay out» da instalação projetada pelos técnicos do CETEM e das instituições parceiras, que foi implantada em Pérgine, Itália. Nesse local, no período compreendido entre junho e dezembro de 1993, foram desenvolvidas e otimizadas, em escala ampliada, as tecnologias de lixiviação, separação e purificação de compostos de terras raras.

O concentrado de xenotima tinha a seguinte composição mineralógica: xenotima = 90,1%; zircão = 9,7%; quartzo = 0,1%; outros = 0,1% e a seguinte composição química: $TR_2O_3 = 61,6\%$ (TR_2O_3 refere-se a óxidos totais de terras raras); $Zr_2O_3 = 4,85\%$; $SiO_2 = 5,05\%$; $ThO_2 = 0,60\%$; $U_3O_8 = 0,07\%$; $P_2O_5 = 27,60\%$; e 0,23% de outros óxidos (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2).

Comparativamente às ocorrências de xenotima de outras localidades, a proveniente da mina do Pitinga apresentava altíssimo teor de fração pesada das terras raras (99,6%, sendo 44,7% de ítrio) e um teor de tório relativamente baixo, correspondente a 0,6%.

O concentrado de xenotima foi submetido, inicialmente, à lixiviação com ácido sulfúrico concentrado, em temperaturas na faixa de 230°C, por 8 horas. A unidade piloto de separação empregou a tecnologia de extração por solvente, em função do objetivo de obtenção de ítrio de elevada pureza, a partir de uma solução contendo mistura de elementos de terras raras, na qual a fração pesada era predominante. Foi estudado o

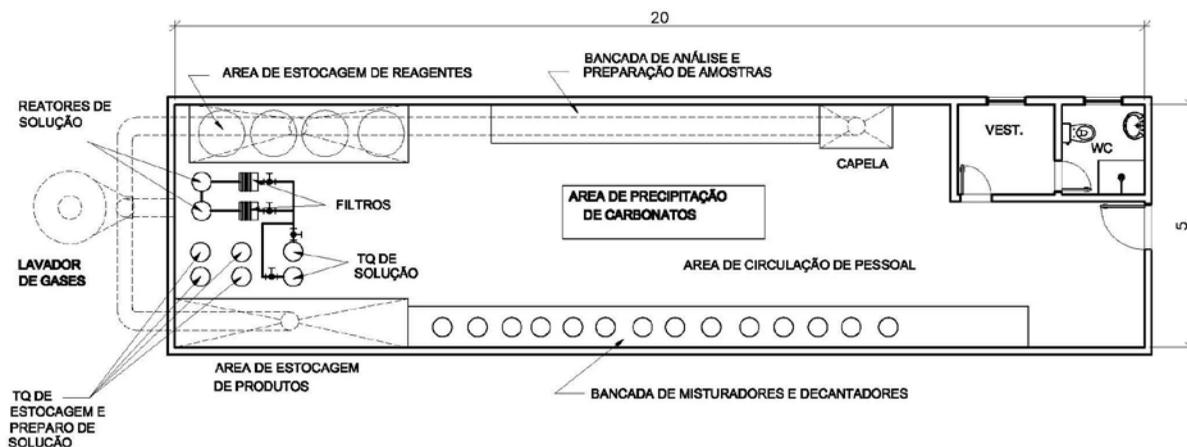


Figura 1 - Esquema da instalação projetada pelos técnicos do CETEM e das instituições parceiras, implantada em Pérgine (Itália), para lixiviação, separação e purificação de compostos de terras raras

desempenho de dois circuitos pilotos contínuos de extração. Um primeiro empregando um extratante aniônico, que permitiu um corte entre os elementos érbio e túlio e a consequente obtenção de duas frações de concentrados. A outra fração, considerada como a de maior interesse comercial, contendo os elementos Y, Tm, Tb, Yb e Lu foi submetida a uma segunda etapa de extração envolvendo um extratante carboxílico. Foi obtido ao final, ítrio com pureza de 99,99%.

Foi utilizado um processo contínuo de extração líquido-líquido, empregando distintos extratantes. A separação dos elementos da fração leve usou como extratante uma amina terciária de cadeia longa (C18-21).

Por outro lado, a extração e separação dos elementos da fração pesada utilizou como extratante um ácido carboxílico de cadeia linear média (C8-C11). O aumento da eficiência de separação dos circuitos foi alcançado mediante a adição de composto salino, na fase orgânica, que atuou como tamponador/condicionador. Buscou-se, assim, explorar o efeito do íon comum, nesse caso específico, um ânion similar ao do ácido usado para a lavagem e re-extração da fase orgânica carregada. A Figura 2 mostra, esquematicamente, os circuitos utilizados para a obtenção de ítrio de elevada pureza.

Os circuitos de separação permitiram um corte entre os elementos érbio e túlio e a consequente obtenção de duas frações

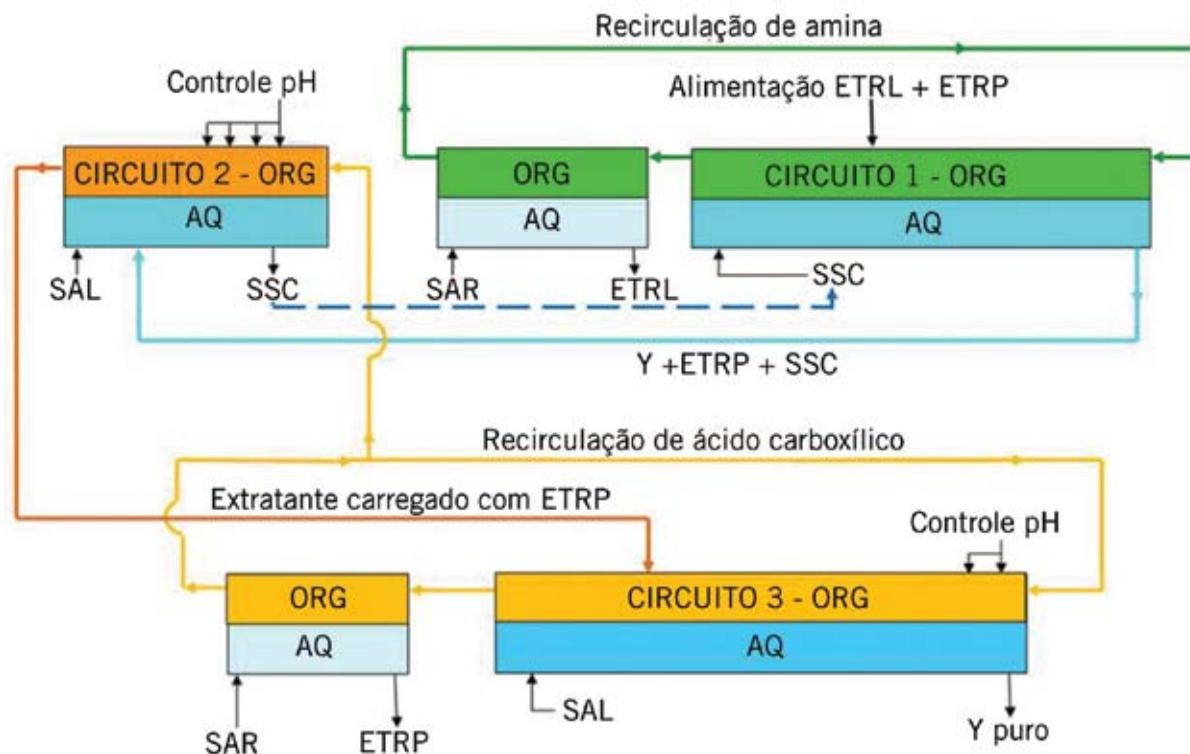


Figura 2 - Esquema simplificado dos circuitos de separação e purificação de ítrio

Significado das Siglas e Abreviações: ETRL(solução de elementos de terras raras leves); ETRP (solução de elementos de terras raras pesadas); SAL (solução ácida de lavagem); SAR (solução ácida de regeneração); SSC (solução salina condicionadora do extratante); ORG (fase orgânica); AQ (fase aquosa); Y (solução purificada contendo ítrio)

de concentrados, uma delas a que foi considerada como a de maior interesse comercial, contendo os elementos Y, Tm, Tb, Yb e Lu. Ao final, foi obtido ítrio com pureza de 99,99%.

Resultados

- Comprovou-se a possibilidade de abertura do concentrado de xenotímio, usando reator fechado, embora sem sobrepessão, resultando em um licor que permitiu a separação de tório da solução, por precipitação controlada.
- Foram obtidos carbonatos e óxidos de terras raras pesadas, de elevada pureza, sendo que no caso do ítrio foi atingido o objetivo principal, resultando num óxido de teor 99,99%.
- O uso de dois circuitos sequenciais de separação, utilizando, respectivamente, extratantes comerciais, da classe aniônica e carboxílica, mostrou ser eficiente para recuperar Y, Tb, Tm com elevada pureza, a partir de um concentrado de xenotima da mina do Pitinga.
- Ficou assim comprovada a viabilidade técnica do aproveitamento do concentrado de xenotímio do Pitinga, usando processos e técnicas em acordo com as melhores tecnologias disponíveis à época.

Benefícios do Projeto

A rota de processamento desenvolvida mostrou ser uma alternativa tecnológica viável para a separação dos elementos presentes na xenotima da mina do Pitinga (AM), rica em ítrio e nos elementos pesados, os quais pela pequena disponibilidade são alvo do interesse dos setores detentores da alta tecnologia.

A mina do Pitinga passou, portanto, a ter à disposição um acervo técnico que lhe permitiu projetar a exploração de terras raras para além da produção de concentrados, agregando valor aos seus produtos.

O conhecimento obtido no desenvolvimento do projeto permitiu que os técnicos brasileiros pudessem adquirir *expertise* numa área até então carente de soluções tecnológicas, abrindo perspectivas para o melhor aproveitamento desses recursos no país.



Orientação técnica ao pequeno minerador de ouro: amalgamação / queima de mercúrio e descontaminação de rejeitos

janeiro/1995 a janeiro/1996

Problema / Desafio

Em áreas de garimpo, o ouro encontra-se disperso na forma de partículas de fina granulometria e o mercúrio (metal líquido à temperatura ambiente) é utilizado como agente aglutinador dessas partículas de ouro. O mercúrio, no entanto, é altamente tóxico para o homem, especialmente quando inalado, ou absorvido através da pele, ou ainda bioacumulado por meio da cadeia alimentar.

A Região Amazônica tem as maiores bacias hidrográficas do país e os inúmeros garimpos de ouro lá existentes sempre representaram um risco de contaminação dos rios e dos peixes da região. Consciente dessa situação, o DNPM lançou o “Programa de Orientação Técnica ao Pequeno Produtor de Ouro” (POT) na busca de uma solução definitiva para o problema, com ações que promovessem: melhor capacitação técnica do pequeno minerador; a harmonização entre o processo produtivo e a proteção ao meio ambiente; a introdução e utilização de técnicas e metodologias adequadas para garantir segurança à atividade garimpeira de ouro na Amazônia Brasileira. Tal Programa compreendia quatro fases distintas e interdependentes: (1) legalização; (2) plano de extração mineral; (3) amalgamação e queima de mercúrio; (4) descontaminação de rejeitos. As fases 1 e 2 seriam de total competência do DNPM, cabendo ao CETEM a realização das fases 3 e 4, conforme o convênio específico entre as instituições.

A área piloto selecionada pelo DNPM foi a do Garimpo de Piririma, situado à margem direita do rio do Rato, ao norte da Reserva Garimpeira de Tapajós, no estado do Pará. A área

Garimpos na região Amazônica foram beneficiados com o controle de processos e execução de operações em circuito fechado, possibilitando melhor recuperação do ouro, inclusive nos rejeitos, evitando o desperdício e diminuindo o risco da poluição ambiental.

- foi escolhida levando em consideração os seguintes fatores:
- a infraestrutura existente: pista de pouso com aproximadamente 800 metros;
 - estava sendo explotado um depósito secundário de ouro (aluvião) no local;
 - a distância relativamente pequena (140 km) da cidade mais próxima (Itaituba-PA), significando apenas 45 minutos de voo (táxi aéreo monomotor/bimotor);
 - a existência de cerca de 400.000 m³ de rejeitos auríferos contaminados (com teor médio estimado de 0,6 g Au/m³);
 - o teor médio estimado no depósito secundário lavrado (1,0 g Au/m³).

Conforme estabelecido no convênio, o CETEM deveria montar unidades experimentais (UE) de demonstração das práticas e tecnologias de amalgamação e queima de mercúrio (A&Q) e descontaminação de rejeitos (DR).

Estratégia de Desenvolvimento

Fase 3: Amalgamação e Queima de Mercúrio — essa fase compreendeu:

- construção da unidade experimental (UEA&Q) em circuito fechado, planejada para tratar até 60 kg de concentrado aurífero por ensaio, com duração estimada de 3 h cada;
- construção de uma piscina impermeabilizada com manta de PVC flexível, capaz de estocar um volume de rejeitos correspondente a 72 m³ (8 x 6 x 1,5 m), sendo dotada de canaletas de drenagem (0,5 x 0,5 m);
- instalação de tambores rotativos para a etapa de amalgamação;
- introdução de retorta para destilação e recuperação do mercúrio;
- deposição dos rejeitos contaminados na piscina impermeável;
- treinamento do pessoal envolvido e elaboração de um manual operacional.

A Figura 1 mostra a planta baixa esquemática do galpão, das unidades experimentais UEA&Q e UEDR e seus principais equipamentos.

Responsáveis pelas Informações

João Alves Sampaio
Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antônio Odilon da Silva
Elisabeth Costa de Paiva
Jacinto Frangella
João Alves Sampaio
(*Coordenação Técnica –
amalgamação e queima*)
José Augusto F. Junior
Juliano Peres Barbosa
(*Coordenação Geral, in memoriam*);
Marcelo Correia Andrade
Maurílio Fonseca Menezes
Paulo Fernando Almeida Braga
Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica –
descontaminação de resíduos*)
Roosevelt Almeida Ribeiro
Sérgio Clemente da Silva
Severino Ramos da Silva

DNPM

Francisco José Sadeck

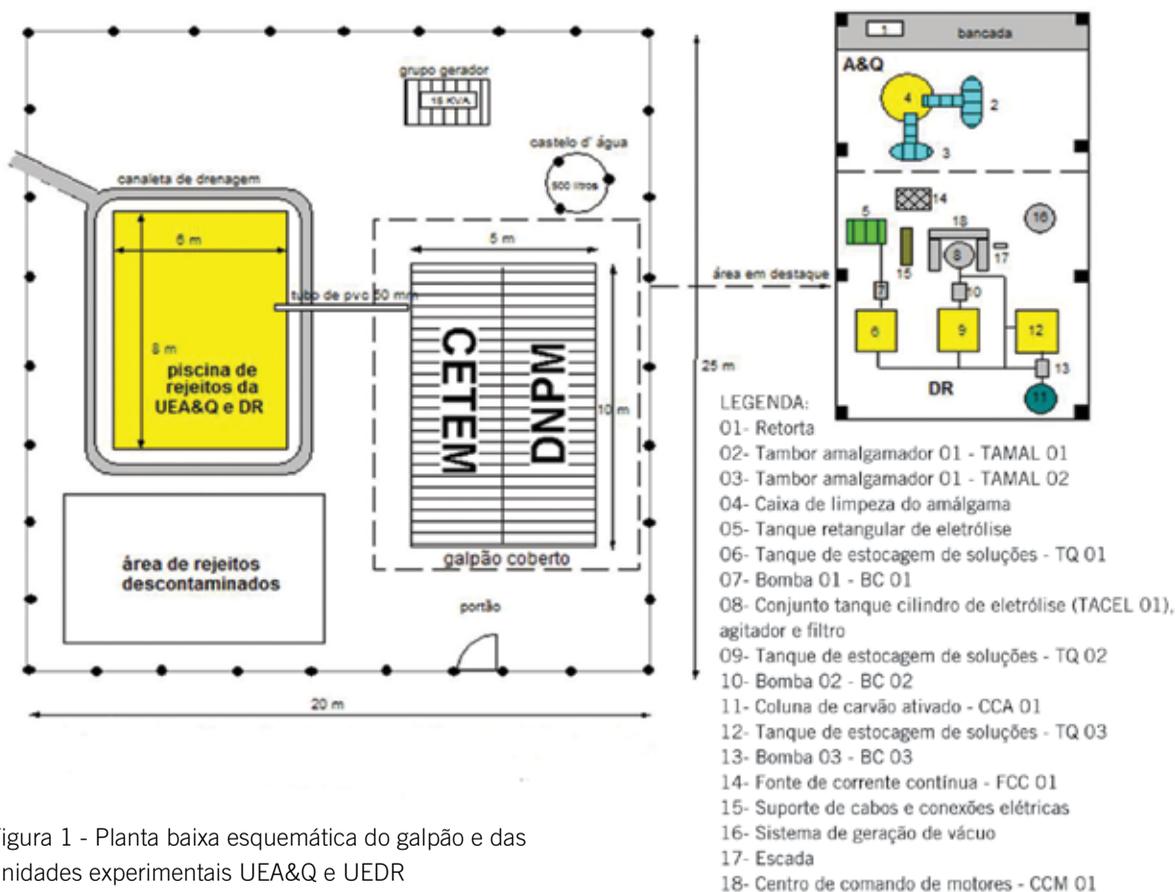


Figura 1 - Planta baixa esquemática do galpão e das unidades experimentais UEA&Q e UEDR

Os concentrados auríferos provenientes da fase 2, assim como o mercúrio metálico utilizado na amalgamação (até 2 kg/ensaio), foram fornecidos pelo garimpeiro titular da área.

Os testes, em escala piloto, para obtenção dos concentrados de ouro foram levados a efeito em uma caixa concentradora principal. Uma segunda caixa concentradora de leito único, denominada de “cobrinha”, foi utilizada em alguns testes para repassar o concentrado total obtido na caixa concentradora principal (Figura 3).

Levando-se em consideração os leitos da caixa principal, em cada ensaio foram coletados até cinco concentrados, assim denominados:

A1 - concentrado da “cobrinha”, obtido na caixa secundária, tendo como alimentação

o concentrado total da caixa concentradora principal (Figura 2);

A2 - concentrado do “pára-quadras”, obtido no primeiro leito da caixa concentradora principal, indicado na Figura 3 pela letra A; A3 - concentrado obtido no segundo leito da caixa concentradora principal, indicado na Figura 3 pela letra B;

A4 - concentrado obtido no terceiro leito da caixa concentradora, indicado na Figura 3 pela letra C;

A5 - concentrado obtido através da lavagem de toda a caixa concentradora principal após a retirada dos carpetes utilizados nos leitos da mesma.

As etapas de amalgamação e queima foram conduzidas com as amostras dos concentrados de ouro, acima mencionados. Utilizou-se

um tambor amalgamador rotativo (Figura 4), no qual o concentrado aurífero e o mercúrio foram colocados em um sistema fechado (reator), reduzindo as perdas de mercúrio a valores insignificantes. Além da característica mineralógica, da quantidade, do teor e do grau de liberação do concentrado, as principais variáveis operacionais foram a velocidade de rotação do tambor, o tempo de amalgamação e a percentagem de sólidos. O processo de amalgamação apresenta melhor eficiência na recuperação das partículas de ouro superiores a 74 μm , sendo que o fator tempo é fundamental na promoção do contato mercúrio-ouro.

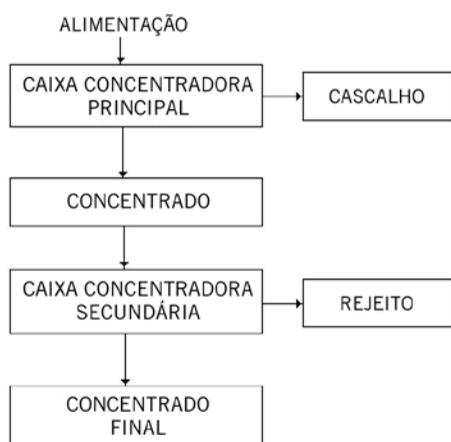


Figura 2 - Fluxograma simplificado das operações de concentração de ouro no garimpo de Piririma, usando caixas coletoras



Figura 3 - Calhas concentradoras de ouro usadas no garimpo de Piririma

Esse tambor amalgamador, construído em chapa de aço carbono, com um volume útil de 164 litros, foi acionado por um motor elétrico trifásico de 3 hp e 860 rpm. A velocidade de trabalho foi de 30 rpm, equivalente a 49% da velocidade crítica. Foram realizados dois diferentes estágios de trabalho: amalgamação no tambor rotativo e despescagem (separação do amálgama/rejeito), na calha riflada.

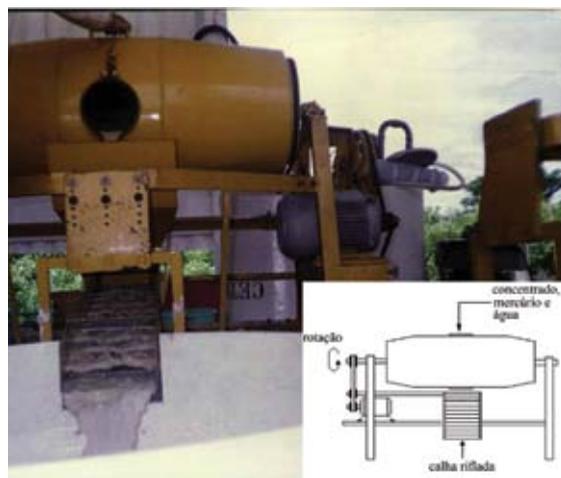


Figura 4 - Tambor rotativo de amalgamação na etapa de despescagem

Ao tambor foram adicionados o concentrado de ouro, o mercúrio, a água e o hidróxido de sódio. A quantidade de mercúrio utilizada, que variou entre 10 a 100 g de Hg, foi baseada na quantidade estimada de ouro existente no concentrado (relação Hg:Au de 2:1). A quantidade de água foi calculada em função da percentagem de sólidos, previamente estabelecida em 40%. A de hidróxido de sódio, em função da quantidade de concentrado adicionada ao tambor, considerou uma relação equivalente a 1 g de NaOH para 1,0 kg de concentrado. O tempo de amalgamação variou de 10 a

30 min. Após a amalgamação, o material foi descarregado na calha coletora do sistema de amalgamação e, em seguida, foi realizado o bateamento, por meio do qual parte do mercúrio foi recuperada por filtragem e o restante foi recuperado na forma de amálgama com o ouro.

Na etapa seguinte efetuou-se a queima do amálgama em uma retorta fechada, desenvolvida e fabricada no CETEM (vide resumo do projeto “RETORCET” na página 84) obtendo-se a recuperação total do ouro e do mercúrio contidos no amálgama. O mercúrio inicialmente adicionado ao tambor foi recuperado em duas frações, a residual (esponja de ouro) e a destilada, isto é, obtida por destilação do mercúrio na retorta.

Fase 4: Descontaminação de Rejeitos — essa fase compreendeu:

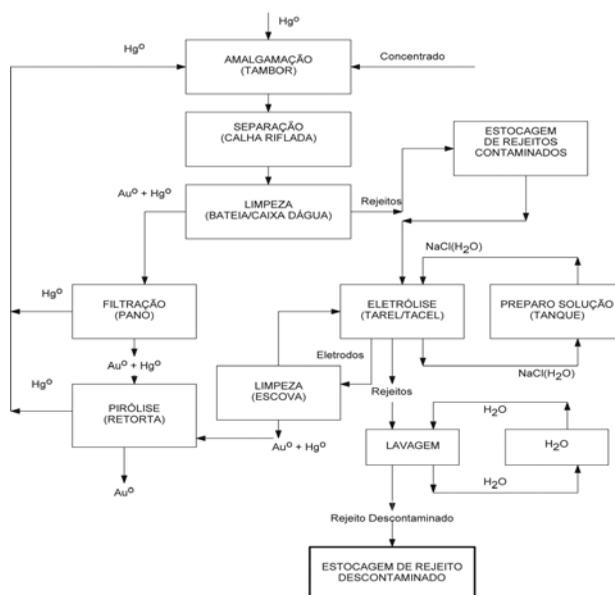
- construção da unidade experimental (UEDR), em circuito fechado, para processamento e descontaminação de rejeitos oriundos da etapa de amalgamação do concentrado aurífero;
- instalação de reatores eletrolíticos para tratamento dos rejeitos;
- introdução de sistemas operacionais e de tratamento de soluções em circuito fechado;
- levantamento, desenvolvimento e seleção de procedimentos de monitoramento analítico “in situ” do processo;
- confinamento dos rejeitos em tanques (piscinas impermeáveis);
- treinamento do pessoal envolvido, e elaboração de manual de operação da unidade.

A implantação do processo eletroquímico, na UEDR, usou como referência o pedido de privilégio de patente nº PI9404269-1, intitulado “Célula para o tratamento de resíduos sólidos contendo mercúrio elementar e processo de eletrolixiviação deste elemento com sua simultânea eletrorrecuperação” e depositado pelo CETEM no INPI em 27/10/1994. Esse processo foi empregado na recuperação do mercúrio metálico e do ouro disperso nos rejeitos da UEA&Q. Está baseado na ação dos íons hipoclorito (ClO^-), gerados durante a eletrólise de uma suspensão de resíduos numa solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl). O mercúrio é recuperado na forma de amálgama, sendo depositado nos catodos, e, em seguida, submetido à pirólise em uma retorta, gerando como produtos mercúrio e ouro, com uma quantidade residual de mercúrio.

A fase piloto previa a instalação de dois circuitos que utilizaram a mesma concepção teórica de processo, diferindo somente a configuração dos reatores de eletrólise. O tanque retangular de eletrólise (TAREL) tinha capacidade volumétrica máxima de 50 L, a qual foi suficiente para tratar até 90 kg de rejeito (considerando-se a densidade aparente de $1,8 \text{ g/cm}^3$ do resíduo), em regime de operação de 8 h/dia em 300 dias/ano. O tanque cilíndrico de eletrólise (TACEL) tinha capacidade volumétrica máxima total de 50 L e volume útil de 40 L. Assim, permitiu tratar até 20 kg de rejeitos por ensaio, em 3 h de operação, formando uma polpa contendo até 400 g de rejeitos por litro de solução, com uma capacidade volumétrica útil de 40 L. Essas características permitiriam o processamento de até 40 kg de rejeito a cada 6 h/dia durante 300 dias/ano.



Figura 5 - Galpão com as unidades experimentais de amalgamação e queima de mercúrio (UEA&Q) e descontaminação dos rejeitos de amalgamação (UEDR) e diagrama integrado de blocos dessas unidades



Resultados

Fase 3: Amalgamação e Queima de Mercúrio

- O cálculo da recuperação total do mercúrio foi feito considerando a soma dos pesos das duas frações de Hg, filtrada e destilada. A eficiência do processo de retortagem foi calculada em 97%. O mercúrio residual contido na esponja de ouro não foi descartado para o meio ambiente. O peso da esponja de ouro foi considerado como sendo ouro recuperado no processo de amalgamação. O tempo de queima ou destilação variou entre 10 e 30 min. O rejeito obtido na amalgamação foi estocado para posterior tratamento através da eletroxidação.
- Ficou demonstrado ser possível obter recuperações elevadas do ouro recolhido das caixas (recuperação acima de 95%): (i) usando o tambor amalgamador e proporções significativamente menores de mercúrio (1g Hg : 1g Au) do que as utilizadas pelas práticas locais; (ii) com melhor controle nas operações de despescagem e recuperação do amálgama usando o circuito fechado

e uma caixa coletora de amalgamação, mediante etapas sequenciais de despescagem e amalgamação.

Fase 4: Descontaminação de Rejeitos

- Os testes de eletrolixiviação dos resíduos de amalgamação de concentrados confirmaram a viabilidade técnica do emprego do processo. A remoção de mercúrio dos resíduos atingiu 99%. O teor remanescente de mercúrio no resíduo, após o tratamento, foi sempre inferior ao limite estabelecido pela CETESB como referência para ações de intervenção no solo (500 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou 500 ppb). O processo demonstrou ser, também, efetivo para a recuperação de ouro residual dos rejeitos, ou seja, aquela porção do metal que não foi recuperada nos processos gravíticos, tampouco na etapa de amalgamação.
- Foi demonstrada a possibilidade de recircular as soluções usadas no processo sem que tivesse havido diminuição significativa dos percentuais de remoção de Hg

nos resíduos e de recuperação de ouro nos catodos.

Benefícios do Projeto

A **fase 3** do projeto (amalgamação e queima de mercúrio), demonstrou a possibilidade de reduzir a quantidade de mercúrio utilizado nas calhas dos garimpos, evitando o desperdício e diminuindo o risco da poluição ambiental mediante: (i) o melhor controle da vazão e da percentagem de sólidos; (ii) a execução de operações em circuito fechado, utilizando tambor amalgamador, despescagem e amalgamação nessa mesma caixa coletora, com redução das quantidades de Hg (no máximo 1 g Hg : 1g Au); (iii) a fusão do amálgama em retortas, com coleta de Hg por condensação; (iv) o reuso da água da piscina de rejeitos.

A **fase 4** (descontaminação de rejeitos) confirmou, além do já mencionado nos resultados, a possibilidade de recuperar ouro (no mínimo 0,5 g de ouro/m³ de resíduo tratado), até mesmo dos rejeitos, e reutilizar o mercúrio, representando um ganho financeiro adicional ao pequeno minerador e maior sustentabilidade às atividades nos garimpos. Outrossim, as cooperativas de garimpeiros passaram, a partir dessa experiência, a contar com uma referência para o tratamento adequado, eficiente e seguro dos concentrados e dos rejeitos, atendendo aos padrões e exigências ambientais.

As diversas ações do Programa POT certamente promoveram melhor capacitação técnica do pequeno minerador e uma harmonização entre o processo produtivo, a proteção ao meio ambiente e ao homem.



RETORCET – uma retorta desenvolvida e fabricada no CETEM

março/1996 a dezembro/1996

RETORCET, equipamento simples e de fácil portabilidade, mas inovador e valioso, especialmente para o pequeno minerador de ouro, pois proporciona separação total do metal nobre e recuperação de 97% do mercúrio utilizado na amalgamação, evitando sua emissão para a atmosfera e protegendo a saúde do garimpeiro.

Problema / Desafio

Durante o desenvolvimento, pelo CETEM, de projetos ambientais em Poconé (MT), Alta Floresta (MT), Itaituba (PA) e Peixoto de Azevedo (MT), que tinham por objetivo diagnosticar os impactos ambientais causados pelas emissões de metais pesados na atmosfera, verificou-se que a maioria dos casos de poluição mercurial era devida à falta de informação e à ausência de equipamentos (retortas) para destilação e recuperação do mercúrio nas regiões de garimpo de ouro.

O amálgama (liga sólida de ouro e mercúrio, sendo o teor de ouro variável entre 30 a 50%) era frequentemente queimado em latas e cuias, ocorrendo a vaporização do mercúrio ao ar livre, caracterizando, assim, uma agressão à saúde do garimpeiro e ao meio ambiente.

A retortagem do amálgama, ou pirólise do mercúrio, significa a ação comumente empregada para separar o ouro do mercúrio, utilizando-se uma retorta para tal fim, com o consequente reaproveitamento do mercúrio metálico. O uso de retortas, embora simples e de baixo custo, estava longe de ser prática comum na Região Amazônica, face à reduzida consciência ambiental do garimpeiro e à ignorância quanto à toxicidade do mercúrio.

De acordo com o estudo realizado pelo DNPM, em 1987, foi constatado que nos processos de garimpagem, as perdas de mercúrio eram de 87% para a atmosfera, durante a queima do amálgama, e de 13% para os rejeitos.

O CETEM vinha investigando o processo de retortagem desde 1983, quando colocou à disposição do mercado uma

retorta designada “Amalgamacet”. Esse equipamento tinha um bom sistema de vedação e boa eficiência na recuperação de mercúrio, mas apresentava uma desvantagem. Seu sistema de fechamento, em rosca, dificultava a abertura da retorta após a etapa de queima do amálgama.

Com base nos problemas expostos, o CETEM encontrava-se diante do desafio de desenvolver um protótipo de retorta que, além de não permitir vazamento de vapores de mercúrio para o meio ambiente, fosse mais versátil e pudesse atender às necessidades do pequeno minerador (garimpeiro), com baixo custo de manutenção, eficiência operacional e confiabilidade.

Estratégia de Desenvolvimento

Além da retorta “Amalgamacet”, desenvolvida no CETEM na década de 80, vários equipamentos com o mesmo objetivo foram projetados por diferentes instituições. O Instituto de Geociências da USP desenvolveu um projeto criativo, que culminou na construção de uma retorta, com os tubos e conexões de ferro fundido. Outra retorta, desenvolvida em 1991 pelo CDTN, apresentou um bom desempenho, segundo a avaliação realizada pelo CETEM, tendo sido indicada pelo IBAMA para a comercialização. Já a retorta desenvolvida pelo Instituto de Biofísica da UFRJ, apesar de apresentar boa eficiência na recuperação do mercúrio, teve seu peso (da ordem de 15 kg) como principal inconveniente, pois dificultava o transporte e o manuseio do equipamento. A empresa Crystal Química Ltda., de Curitiba, patenteou e colocou no mercado, em 1993, a retorta “Ouromil” - com boa praticidade, mas apresentando um sistema de vedação com anel de amianto fixo nos flanges da tampa do cadinho e um sistema de fechamento por presilha de fixação (que não oferecia boa vedação), com base no corpo da retorta e com apoio na tampa.

Fundamentado nos prós e contras dessas retortas, o CETEM partiu para o desenvolvimento da RETORCET, cujo princípio operacional é ilustrado na Figura 1.

A eficiência do processo de pirólise do mercúrio em amálgamas (Au/Hg) está diretamente associada à qualidade da retorta e isso inclui um bom sistema de vedação, boa refrigeração e um queimador intenso. A intensidade da chama deve ser moderada no início do processo e intensa, no final.

Responsável pelas Informações

Paulo Fernando Almeida Braga

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Ivo Alves Calado

Paulo Fernando Almeida Braga
(*Coordenação Técnica*)

Ramon Veras V. de Araújo
(*in memoriam*)

Roosevelt Almeida Ribeiro

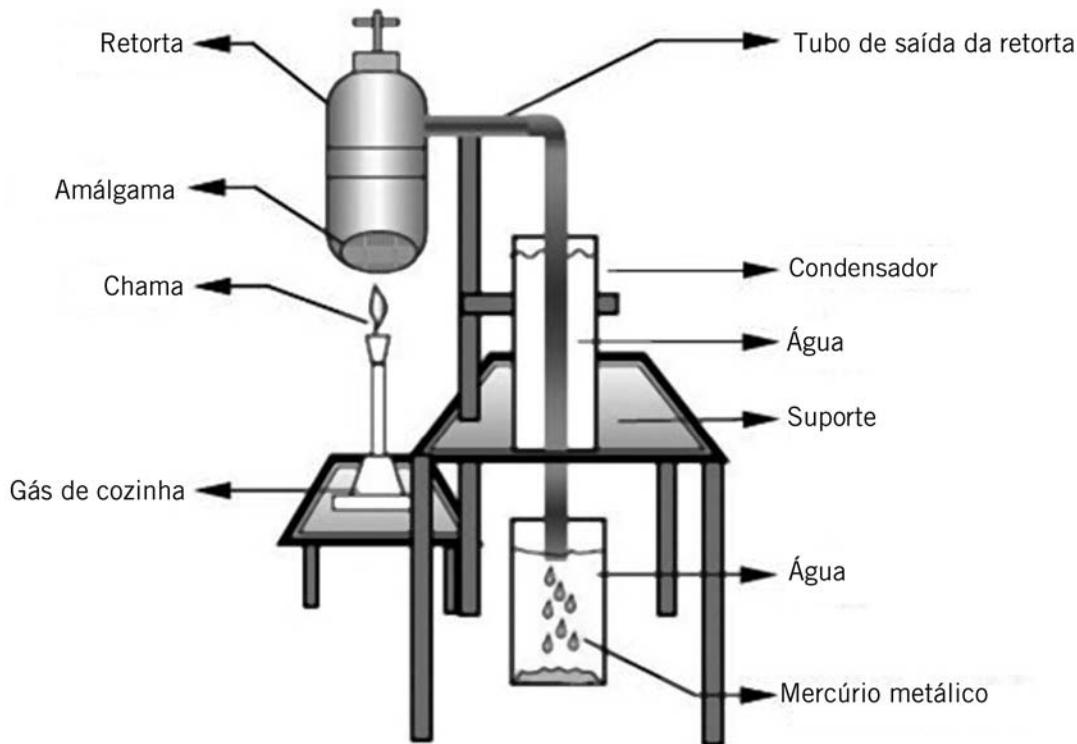


Figura 1 - Desenho esquemático da operação de retortagem com a RETORCET



Figura 2 - RETORCET: uma retorta desenvolvida no CETEM

Resultados

A RETORCET (Figura 2), testada diversas vezes em laboratório e nos garimpos de ouro, apresentou uma alta eficiência (97%) na recuperação do mercúrio. Pode ser acondicionada como “Kit” em um estojo/maleta de madeira, incluindo as seguintes peças: retorta, bico queimador, recipiente coletor, suporte, braçadeiras, mangueira e válvula de segurança. Com exceção do queimador e do coletor, todas as peças são em aço inox. As principais características do equipamento são:

- Capacidade de tratamento: 200 g de amálgama/ciclo (75 minutos)
- Eficiência de destilação: 95,6% (amálgama de prata) e 97,0% (amálgama de ouro)
- Tempo de destilação: 25 minutos
- Peso total: 3,1 kg

A montagem e o manuseio da RETORCET são operações simples, bem como seu transporte e deslocamento, devido ao baixo peso do “Kit” e à fácil portabilidade. O botijão de gás, não incluído no “Kit”, deve ser providenciado pelo usuário final. Os desenhos do projeto da RETORCET, disponíveis na biblioteca do CETEM, apresentam todos os detalhes necessários à fabricação da retorta.

Benefícios do Projeto

A RETORCET, desenvolvida no CETEM, é um equipamento inovador e valioso, não somente para testes de laboratório, mas especialmente para o pequeno minerador, pois proporciona uma separação total do ouro e uma recuperação de 97% do mercúrio utilizado na amalgamação. Dessa forma, evita-se a emissão do mercúrio volatilizado para a atmosfera e protege-se a saúde do garimpeiro ou do operador.

O DNPM, em parceria com o CETEM, implantaram uma unidade experimental de amalgamação e queima de mercúrio na Reserva Garimpeira Peixoto de Azevedo, para orientação técnica das etapas de amalgamação e pirólise do mercúrio. A RETORCET vem sendo utilizada pelos pequenos mineiros, em vários garimpos no país.



Imobilização de arsênio oriundo de rejeitos do processamento de ouro

julho/1996 a agosto/1996

Problema / Desafio

O arsênio é um metalóide altamente tóxico e presente em muitos minérios e concentrados processados pela indústria mineral. O ouro está frequentemente associado a minérios contendo arsênio ou dentro da própria estrutura de sulfetos de arsênio como é o caso da arsenopirita, nos chamados minérios refratários. Nos minérios onde o ouro ocorre livre, e é portanto recuperado por métodos gravíticos, flotação e/ou cianetação, os rejeitos se constituem dos próprios minerais naturais de arsênio, que ao serem descartados para o meio ambiente, sofrem ataques ácidos e ação de bactérias e podem se decompor liberando arsênio para os rios ou outros cursos d'água. Esses rejeitos devem ser periodicamente monitorados para verificar se a quantidade de arsênio dissolvida está dentro dos limites aceitáveis pela legislação ambiental vigente.

Nos minérios refratários, o problema com o arsênio é ainda maior, visto que para recuperação do ouro, é necessário destruir o sulfeto por processo pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. O processo pirometalúrgico emite arsênio na forma de trióxido, que não pode ser lançado na atmosfera. O processamento hidrometalúrgico produz efluentes com elevado teor de arsênio, que devem ser tratados antes de reciclados para o processo ou liberados para o meio ambiente. A remoção do arsênio dessas soluções, normalmente por técnicas de precipitação, até níveis aceitáveis pelos órgãos de proteção ambiental, e a estabilidade desses precipitados em longo prazo são os maiores problemas enfrentados pelas indústrias.

Método eficiente, criativo e de baixo custo, para remoção de arsênio, um contaminante solúvel e perigoso, favoreceu à Rio Paracatu Mineração no descarte seguro de seus rejeitos e efluentes industriais.

A Rio Paracatu Mineração (RPM), que à época era proprietária da mina Morro do Ouro, na região noroeste do estado de Minas Gerais (atualmente a RPM integra a empresa canadense *Kinross Gold Corporation*), sentindo-se responsável em produzir ouro, gerando efluentes dentro dos padrões estabelecidos pelo órgão ambiental, solicitou ao CETEM o desenvolvimento de tecnologia ambientalmente limpa, que contemplasse um descarte seguro de seus rejeitos e efluentes.

Estratégia de Desenvolvimento

A estratégia desenvolvida no CETEM foi a utilização de argilas da região de Paracatu como revestimento do sítio de disposição dos rejeitos para contenção do arsênio, proveniente do processamento de ouro pela RPM. Nesse contexto foram feitas avaliações do comportamento dos rejeitos e do potencial de retenção de arsênio pelas argilas a serem utilizadas no revestimento.

Resultados

A Tabela 1 fornece a composição mineralógica, com base na identificação por difração de raios-X, de afundados e flutuados dos três rejeitos estudados e a Tabela 2 apresenta as análises químicas desses rejeitos.

Tabela 1 - Mineralogia de afundados e flutuados dos 3 rejeitos da RPM

Amostra	Flutuado	Afundado
Rejeito CTB1	muscovita, quartzo, caolinita	quartzo, muscovita, goethita, caolinita, siderita
Rejeito Blendado	muscovita, quartzo, caolinita	quartzo, muscovita, pirita, arsenopirita, goethita, scorodita, siderita
Rejeito B2	muscovita, quartzo, caolinita	quartzo, muscovita, goethita, pirita, arsenopirita, caolinita, siderita

Responsáveis pelas Informações

Reiner Neumann
Ricardo Melamed

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Adauto José da Silva
Clarissa Souto Monte Agudo
Flavia Elias Trigueiro
Gilberto Mendes de Queiroz
José Costa Novaes
Marcos Antonio de Oliveira Batista
Oswaldo Joaquim
Sandra Coelho
Sandra Helena Ribeiro
Severino Ramos Marques de Lima
Reiner Neumann
Ricardo Melamed
(*Coordenação Técnica*)
Themis Carageorgos

Tabela 2 - Análise química dos rejeitos CTB1, Blendado e B2

Rejeito	SiO ₂	S	Fe	Cu (ppm)	As (ppm)
CTB1	58,2	0,052	2,61	23	1008
Blendado	59,6	0,103	1,50	49	1629
B2	57,2	0,185	1,60	33	2467

Os três rejeitos analisados, CTB1, Blendado e B2, apresentaram uma fração pesada muito reduzida, da ordem de 0,2% ou menos, no caso do rejeito blendado. Considerando-se que o arsênio é um elemento pesado (peso atômico = 74,9), todo ele deveria estar concentrado nas frações afundadas.

A composição mineralógica dos flutuados foi a mesma para os três rejeitos: muscovita, quartzo e caolinita. Nos afundados, além desses três minerais, foram ainda identificados goethita e siderita. No rejeito B2, também puderam ser detectados pirita e arsenopirita, e no rejeito Blendado, adicionalmente a todos os citados anteriormente, a scorodita.

Foram identificados diversos minerais carreadores de arsênio. Em termos de conteúdo de As, o mais importante é a arsenopirita, rara no rejeito Blendado e comum no B2, mas ausente no CTB1. No rejeito Blendado, por outro lado, foi identificada scorodita, que provavelmente também ocorre no CTB1, e não no B2. É, no entanto, rara. Adicionalmente, foi identificado um grão de sulfeto de Fe com teores elevados de As no rejeito B2. As piritas, sulfeto de Fe abundante no rejeito B2 e no Blendado, não continham arsênio.

Em termos de quantidade, os carreadores mais importantes eram os óxidos/hidróxidos de Fe, abundantes em todos os rejeitos. O seu conteúdo em As variou muito, de

0 a 11,5%, de maneira que não foi possível estabelecer uma estimativa significativa do teor de As. Como não foram detectados óxidos de Fe nos difratogramas, concluiu-se que essa fase era a goethita ou a amorfa. Considerando-se que os picos relativos à goethita se mostraram muito reduzidos nas análises por difração de raios X, apesar de sua abundância, pode-se afirmar que a cristalinidade da goethita era muito baixa ou que esse mineral estava extremamente subordinado à fase amorfa. Em termos práticos, a diferença é nula, e concluiu-se que os principais carreadores de arsênio, nos três rejeitos analisados, eram óxidos/hidróxidos de Fe amorfos.

A principal fonte primária de arsênio foi a arsenopirita, uma vez que raramente encontrou-se o metalóide na scorodita e no outro sulfeto de Fe. O arsênio liberado pela oxidação da arsenopirita era aparentemente captado por óxidos/hidróxidos de Fe durante a sua precipitação, e a capacidade de retenção de As dessas fases é elevada, chegando a 11,5%. Provavelmente existem diversas fontes para o ferro que precipita como óxido/hidróxido. Podem ser citados, sem prejuízo de outras, o próprio Fe da arsenopirita, a pirita e a siderita. Num ambiente gerador de ácido, pela oxidação de sulfetos, a dissolução da siderita poderia causar rápida liberação de Fe no meio.

A variação da concentração de arsênio no sobrenadante dos rejeitos B2, BL, INCO A, INCO B e INCO C, durante os testes de solubilidade, é mostrada nas Figuras 1, 2 e 3, para valores de pH 7,0, 5,0 e 3,0, respectivamente.

A dissolução de arsênio dos rejeitos condicionados em pH=7, teve um comportamento variado (Figura 1). Com exceção do rejeito INCO B, todos os outros rejeitos apresentaram uma dissolução de arsênio entre 0,5 e 1,2 ppm nos primeiros 4 dias de teste; depois de 8 dias, a concentração de arsênio nos sobrenadantes desses rejeitos caiu para valores entre 0,01 e 0,10 ppm. Isto foi explicado pela possível precipitação do arsênio na forma de arsenatos de ferro e/ou cálcio, os quais tornaram a liberar o arsênio após mais 4 dias de contato. Outra

possibilidade aventada foi que o arsênio estava adsorvido nos óxidos e/ou hidróxidos de ferro presentes nos rejeitos e foi desorvido e readsorvido ao longo do processo. Os sólidos B2, BL e INCO C dissolveram 0,61, 0,70 e 1,9 ppm de arsênio, respectivamente, depois de 16 dias de contato. O arsênio dissolvido dos sólidos INCO A e INCO B parece ter precipitado totalmente após os 16 dias de teste. O rejeito B2 dissolveu 0,024% de seu conteúdo inicial de arsênio e o BL liberou 0,038% do arsênio contido.

Para ajustes diários a um valor de pH=5 (Figura 2), o rejeito INCO C foi o que liberou mais arsênio para a solução, totalizando 3,4 ppm, seguido pelos rejeitos INCO A e INCO B (ambos liberaram 3,0 ppm). O rejeito B2 não liberou qualquer quantidade de arsênio e o rejeito BL, apenas 0,097 ppm,

Figura 1 - Variação da concentração de As dos sobrenadantes dos rejeitos B2, BL, INCO A, INCO B e INCO C, com ajustes diários para pH=7

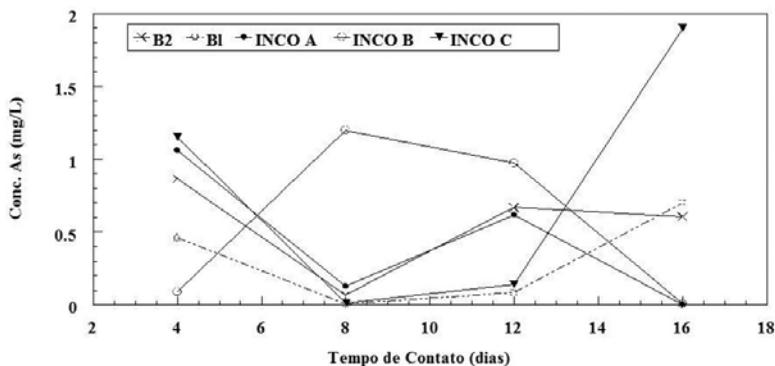


Figura 2 - Variação da concentração de As dos sobrenadantes dos rejeitos B2, BL, INCO A, INCO B e INCO C, com ajustes diários para pH=5

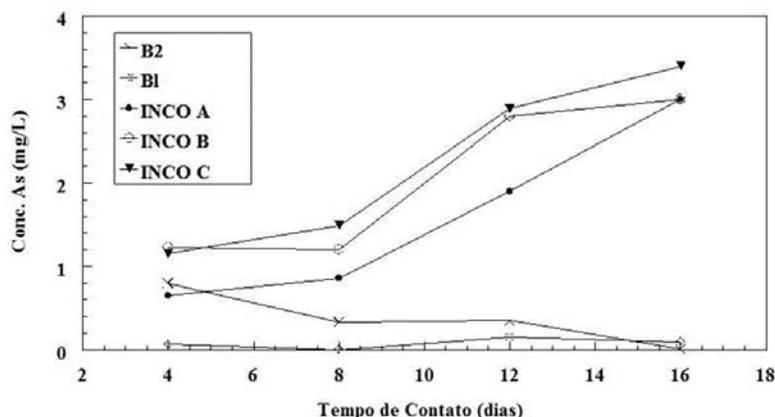
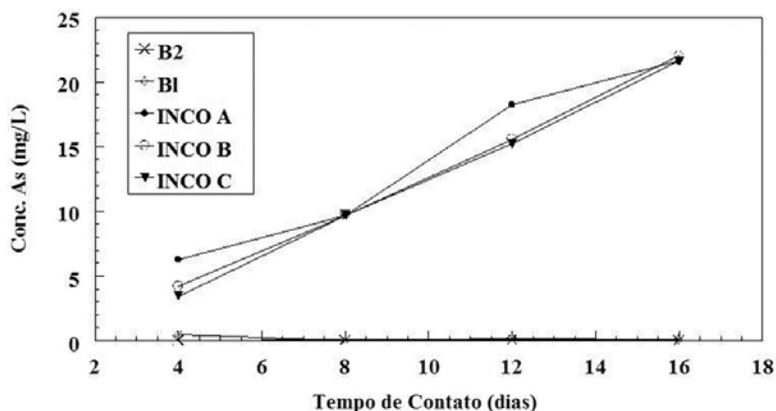


Figura 3 - Variação da concentração dos sobrenadantes dos rejeitos B2, BL, INCO A, INCO B e INCO C, com ajustes diários para pH=3



que corresponde a 0,0052% do arsênio contido inicialmente, após 16 dias de teste. Aparentemente, os rejeitos B2 e BL não seriam ameaça para o meio ambiente, uma vez que dissolveriam menos do que 0,2 ppm de As, que é o limite estabelecido pela legislação brasileira para descarga em rios e outros cursos d'água.

Em pH=3, os rejeitos INCO A, B e C apresentaram a maior dissolução de arsênio, numa faixa de 20-25 ppm em 16 dias de contato (Figura 3). Os rejeitos B2 e BL praticamente não liberaram arsênio para o sobrenadante, nos 16 dias de contato, pois nesse pH, até mesmo os óxidos de ferro e arsênio apresentaram área de estabilidade, de acordo com os diagramas Eh-pH.

Nos três valores de pH estudados, o rejeito BL liberou uma percentagem maior de arsênio. Por ser um rejeito blendado, proveniente da mistura dos rejeitos do minério B1 e do minério B2, o arsênio encontrava-se associado aos óxidos e/ou hidróxidos de ferro, ao invés de contido na arsenopirita, conforme constatado pela caracterização mineralógica. A arsenopirita (FeAsS) apresenta uma grande área de estabilidade na faixa de pH 3-7, de acordo com os diagramas de Pourbaix (Eh-pH), sendo o principal carreador de As do minério B2.

Os resultados dos testes de solubilidade (método EPA) com os rejeitos B2 e B1 demonstraram que esses rejeitos não seriam problemas potenciais para o meio ambiente, visto que liberaram menos que 0,2 ppm de As.

Os rejeitos INCO liberaram concentrações de arsênio na faixa de 3,0-3,5 ppm quando submetidos ao teste de solubilidade padrão EPA. Em pH=3, dissolveram até 25 ppm de As para a solução, após 16 dias de contato, representando, portanto, uma ameaça ao meio ambiente quando não devidamente tratados ou dispostos.

A composição mineralógica das três argilas estudadas da região de Paracatu era muito semelhante, contendo basicamente muscovita, quartzo, caolinita e feldspato. A fase ferruginosa predominante em todas as argilas era limonita amorfa. A argila G1 continha hematita e as argilas G2 e G3 continham goethita.

A argila G1 demonstrou maior capacidade de retenção de arsenato e o potencial de adsorção das argilas era G1>G2>G3 (Figura 4). Os dados de BET e a distribuição granulométrica foram consonantes com esses resultados; as superfícies específicas das argilas G1, G2 e G3 foram de 33, 22 e 17 m²/g, respectivamente.

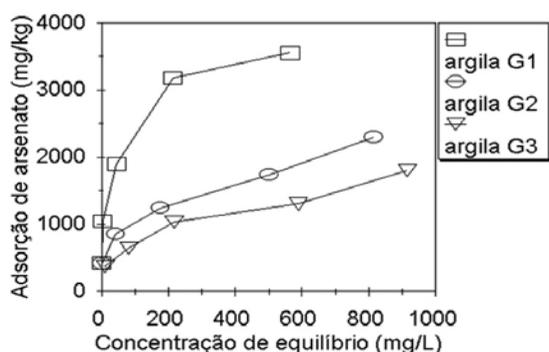


Figura 4 - Potencial de adsorção de arsênio pelas argilas da região de Paracatu

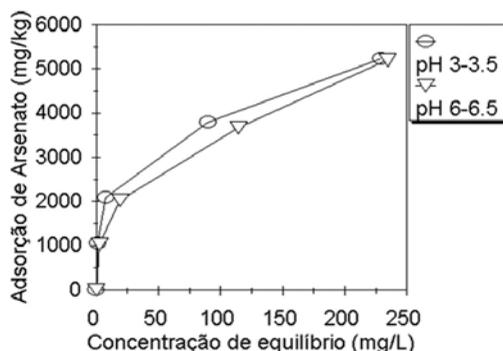
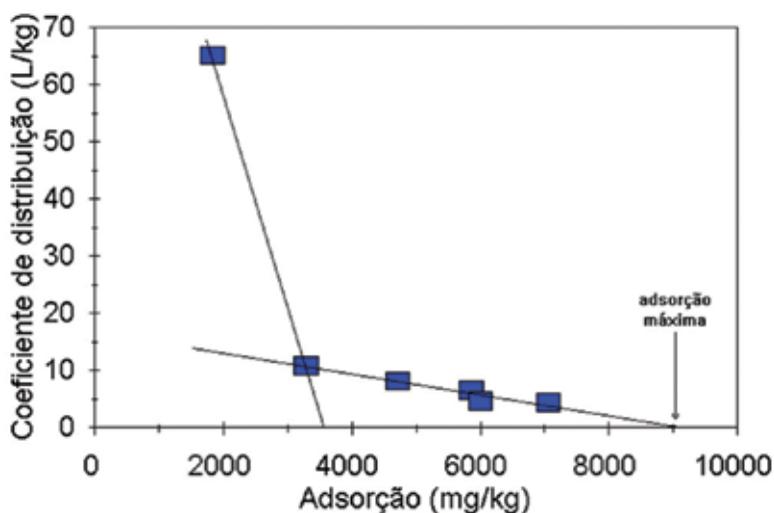


Figura 6 - Efeito do pH na adsorção do arsenato à argila G1

Figura 5 - Capacidade de retenção máxima da argila G1



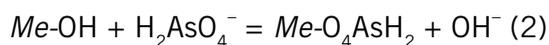
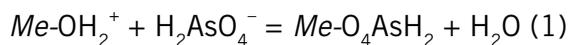
A argila G1 foi a recomendada como revestimento do sítio de disposição de rejeitos, pela maior capacidade de retenção do As, quando comparada às demais. Possui um potencial de retenção máximo em 9.000 mg/kg de acordo com o “método das 2 superfícies de Langmuir” (Figura 5). Esse potencial, associado ao fato de que o acúmulo de As tende a funcionar no sentido de modificar a estrutura da argila, conferindo-lhe impermeabilização, indicam a eficácia e o sucesso do revestimento proposto pelo CETEM e implementado pela RPM. Nenhuma argila liberou arsênio

para solução em quantidades superiores a 20 ppb, durante 16 dias de contato, em nenhum dos valores de pH estudados.

O efeito do pH na adsorção do arsenato à argila G1 (Figura 6) indica que a adsorção de As é maior para valores de pH na faixa 3 a 3,5 do que na faixa de 6 a 6,5. A capacidade de complexação à superfície da argila G1 é relativamente alta em valores de pH na faixa ácida e tende a decrescer à medida que o pH aumenta. Para anions que podem ser protonados, como é o caso do arsenato, um aumento do pH produz um “envelope de adsorção” que reflete a competição entre o

sítio à superfície e o anion, pela decrescente presença do proton. Um outro mecanismo que contribui para a redução da adsorção com o aumento do pH, envolve a competição dos grupos OH^- pelo sítio contendo o anion em complexação. Nesse sentido, os grupos OH^- são íons competitivos, além de serem determinantes do potencial de superfície.

Três fases associadas a mecanismos de retenção de arsenato podem ser inferidas. As duas primeiras fases são descritas pelas seguintes reações:



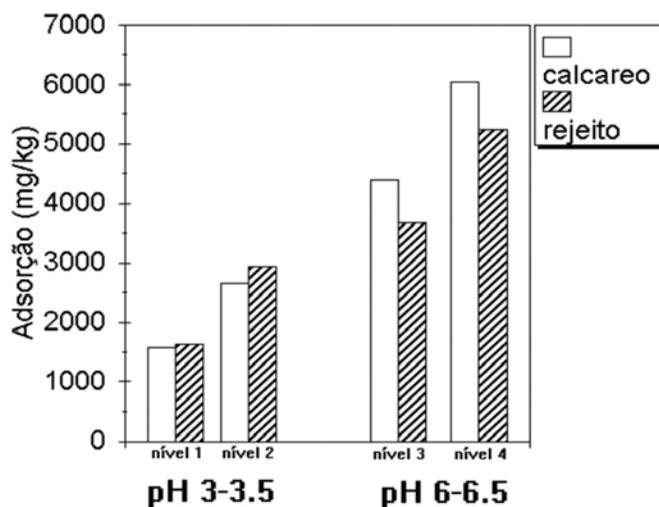
onde *Me* representa o átomo do metal em coordenação com os óxidos da superfície.

Considerando-se um pH de equilíbrio inicial na faixa ácida, a equação 1 representa a primeira fase da adsorção, durante a qual o valor do pH de equilíbrio se mantém constante, havendo troca de ligas de H_2AsO_4^- com os grupos funcionais OH_2^+ predominantes. À medida que o arsenato começa a saturar a superfície da argila, ocorre

o aumento do valor de pH, indicando que o principal mecanismo de retenção do As, numa segunda fase (equação 2), é a troca entre H_2AsO_4^- e grupos funcionais OH^- . A troca com grupos OH^- é favorecida pela diminuição na concentração dos grupos funcionais OH_2^+ e pelo decréscimo do *ponto de carga zero* (PCZ) da argila associado à “*complexação de esfera interna*” (adsorção específica) com o arsenato. Com essa troca de ligantes, o pH da solução tende a aumentar. À medida que o pH aumenta o pKa_2 do ácido arsênico ($\text{pH}=6,7$) se aproxima, aumentando assim a proporção, em solução, das espécies de arsenato divalente (HAsO_4^{2-}). O aumento das espécies de arsenato divalente em solução, combinadas ao decréscimo no potencial de superfície, em decorrência da complexação do As, resulta na diminuição progressiva da retenção do As. Numa terceira fase ocorre a diminuição de troca de ligantes entre As e grupos funcionais OH^- , e sorção dominada por nucleação de arsenatos de Fe e Al na superfície.

A Figura 7 mostra o efeito dos eletrólitos na retenção de arsenato e indica que, assim como o pH, a composição da solução de equilíbrio pode ser importante na adsorção

Figura 7 - Efeito dos eletrólitos (calcário-30 kg/ton e rejeito CTB1) na adsorção do arsenato



específica do arsenato. Há que se ressaltar, especialmente, a interação desses dois parâmetros físico-químicos.

Como pode ser observado, os dados da Figura 7 mostram que, a valores de pH 3 a 3,5, a adsorção do As foi ligeiramente mais elevada no sistema com o eletrólito rejeito CTB1, quando comparada ao eletrólito calcário. No entanto, para valores de pH próximos da neutralidade (pH 6,5), a adsorção do As é bem mais elevada quando utilizado o eletrólito calcário. O efeito do Ca, presente no eletrólito calcário, poderia ter aumentado a retenção de As na faixa alcalina do pH, como consequência de precipitação do As à superfície ou mudanças na carga elétrica superficial associada à adsorção específica do Ca.

Benefícios do Projeto

A inovação tecnológica empregada pelo CETEM para o caso da RPM se constitui num método eficiente e criativo para remoção de um contaminante perigoso solúvel de efluentes industriais. A metodologia é simples e de baixo custo: aplicaram-se argilas componentes dos solos, prontamente disponíveis na região. A aplicação do revestimento com argila foi feita em condições “in situ”, assegurando-se uma imobilização do arsênio, durante anos, na própria bacia de rejeitos. Esta tecnologia pode ser empregada para vários tipos de contaminantes, porém a eficiência da tecnologia é dependente do tipo de contaminante e sua formulação química e dos vários fatores físico-químicos dos rejeitos, argilas e meio aquoso ou eletrolítico, requerendo estudos específicos para cada caso, como foi o estudo desenvolvido para a Rio Paracatu Mineração.



Protótipo para operações ambiental e ocupacionalmente seguras em casas compradoras de ouro de regiões garimpeiras

outubro/1996 a novembro/1999

Sistema integrado de captação, exaustão e lavagem de gases nas casas de compra/venda de ouro, em regiões garimpeiras de Mato Grosso, além de recuperar Hg e Au volatilizados, transforma a insalubridade em uma condição ocupacional segura e com menor risco de contaminação ambiental.

Problema / Desafio

A necessidade de apresentar alternativas tecnológicas sustentáveis, para os pequenos mineradores de ouro, fez com que o DNPM idealizasse e coordenasse o Programa de Orientação Técnica ao Pequeno Minerador de Ouro (POT) selecionando, como áreas para sua implantação, as regiões da Amazônia Legal e do Pantanal. A seleção foi feita com base na intensa atividade extrativa de ouro, que acontecia à época, nessas regiões. Outros fatores decisivos para essa escolha foram as características do ecossistema local, assim como os riscos decorrentes dessas atividades.

A partir de estudos anteriores, conduzidos pelo CETEM e financiados pelo DNPM, foram identificadas as principais fontes de poluição, resultantes da atividade garimpeira. Dentre essas fontes, foi constatado que uma das que mais impactava e representava riscos para o homem era a etapa final da comercialização do ouro nas casas compradoras. É nessa etapa que acontece a fusão do ouro esponja, também chamado de “azougado”, contendo teores residuais de mercúrio.

Com base nos resultados desses estudos, o DNPM mais uma vez contratou o CETEM para conceber uma solução de engenharia a fim de minimizar os riscos ocupacionais e ambientais da etapa de comercialização do ouro. Buscava-se, ainda, que a solução permitisse recuperar ouro e mercúrio que são liberados durante a etapa de fundição.

Estratégia de Desenvolvimento

Foram planejadas várias ações, distribuídas em três fases: (i) diagnóstico sobre as condições das operações nas casas compradoras, no tocante aos equipamentos usados e as emissões de mercúrio, com proposta de soluções de melhoria e/ou correção de procedimentos; (ii) implantação e monitoramento de uma solução de engenharia, para diminuir os riscos decorrentes das atividades de fusão nas casas compradoras e (iii) otimização da solução aplicada.

O projeto teve como área-alvo a cidade de Peixoto de Azevedo, localizada a 700 km de Cuiabá (MT). Na fase inicial, foram visitadas outras casas compradoras na região da bacia do rio Tapajós, no oeste do Pará e no norte de Mato Grosso. As visitas objetivaram coletar dados sobre a infraestrutura, procedimentos operacionais, mas também determinar a concentração de mercúrio no interior e no exterior das casas compradoras, em decorrência das operações de fundição. O número de casas compradoras na região de Peixoto de Azevedo era em torno de 40. Foram coletados dados e feitas amostragens do ar em 19 delas. Após análise das amostras e cruzamento de informações com os dados coletados, foi feito um diagnóstico da situação que se apresentava nas casas compradoras (interior e exterior), conforme resumido a seguir:

- todas as amostras no entorno das casas compradoras, assim como, em seu interior, mostraram que o teor de mercúrio no ar excedia os limites ocupacionais recomendados pela OMS, assim como os limites ambientais estavam muito acima dos estabelecidos pela legislação em vigor;

- a grande maioria das casas compradoras funcionava com capelas rústicas, dotadas de sistemas de exaustão ineficientes e precários, em termos de concepção e instalação. A quase totalidade das casas visitadas estava localizada nas áreas urbanas, próximas a residências e estabelecimentos comerciais. Algumas delas (vide exemplo na Figura 1) funcionavam em residências nas quais, em geral, as salas eram adaptadas, precariamente, para funcionar como casas compradoras.

Com base nos resultados e nas observações de campo decidiu-se pela adoção de um sistema integrado incluindo capela, captação, exaustão e lavagem de gases, que seria projetado e testado na próxima etapa do projeto.

Responsável pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Elisabeth Costa de Paiva

Jacinto Frangella

José Augusto F. Junior

Juliano Peres Barbosa
(*in memoriam*)

Ramon Veras V. de Araújo
(*in memoriam*)

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica*)

Roosevelt Almeida Ribeiro

DNPM

Francisco José Sadeck
(*Coordenação do Programa POT*)

Figura 1 - Interior de uma casa compradora de ouro



A etapa seguinte do projeto buscou, portanto, uma solução protótipo de engenharia capaz de assegurar condições ocupacionais e ambientais compatíveis com os limites exigidos pela legislação. O protótipo deveria ser capaz de reter e recuperar no mínimo 90% do mercúrio volatilizado, sob a forma metálica, por captação e condensação com água, operando em circuito fechado.

A concepção básica do equipamento foi desenvolvida a partir dos seguintes critérios:

(i) o protótipo deveria ser projetado de modo a evitar a contaminação atmosférica pelo mercúrio, ocasionada durante a etapa de queima do ouro esponja, tanto no interior da casa compradora, quanto para o meio ambiente (externo);

(ii) o protótipo, por ser um sistema piloto, deveria ser de fácil instalação e operação, para permitir a alteração de sua configuração básica durante a execução dos testes;

(iii) o protótipo deveria conter, obrigatoriamente: um captador, um sistema de dutos de pré-lavagem e uma torre de lavagem de gases;

(iv) o protótipo deveria ser centralizado, tendo todas as tubulações executadas em polipropileno (PP), a fim de evitar o ataque de gases corrosivos;

(v) o protótipo deveria possuir um estágio de pré-lavagem visando aumentar o tempo de contato gás-líquido;

(vi) o índice de ruído não deveria ultrapassar o limite de 65 db, medido à distância de 2 metros do equipamento;

(vii) a captação dos vapores gerados durante a etapa de queima do ouro “esponja” deveria ser efetuada pelo fundo da capela;

(viii) o captador deveria ser confeccionado em chapa de polipropileno provido dos reforços necessários e fendas calibradas;

(ix) o captador deveria, ainda permitir a coleta eventual de mercúrio metálico, condensado no seu interior;

(x) o captador deveria possuir uma válvula “dumper” para controle da vazão de exaustão;

(xi) a vazão máxima do protótipo deveria ser de 3.060 m³/h, considerando que as capelas, em geral, tem uma área frontal de abertura de 1,7 m² (1 x 1,7m);

(xii) a velocidade linear de exaustão do protótipo, na abertura frontal da capela, deveria ser de no mínimo 0,5 m/s;

(xiii) o lavador de gases deveria ser confeccionado com materiais termoplásticos de engenharia (polipropileno) e atuar pelo princípio do ejetor de alta pressão, ou seja, do tipo autoaspirante, prescindindo do uso de exaustores;

(xiv) o lavador de gases deveria permitir a coleta e recuperação do mercúrio metálico condensado.

Após a escolha do fornecedor do equipamento-protótipo, o conjunto foi instalado em uma casa compradora da cidade de Peixoto de Azevedo. A seleção da casa compradora foi feita pelo DNPM, com base em alguns critérios, a saber: as perspectivas de continuidade no ramo, o volume de comercialização, a receptividade para abrigar os testes com o protótipo, as referências obtidas no município e a existência de espaço físico para montagem do sistema.

Os resultados obtidos, após a instalação do protótipo, foram marcantes. De imediato, foi observada a melhoria da condição

ocupacional. Esses resultados foram obtidos mediante o monitoramento da concentração de mercúrio no ar, em dez pontos no interior da loja, incluindo medições feitas na altura do peito dos fundidores.

Os valores que, antes da implantação do protótipo atingiam 60 µg/m³ de mercúrio, passaram a variar entre 6 e 20 µg/m³ de mercúrio, para períodos de exposição de até 8 horas/dia. Entretanto, no tocante à emissão ambiental, foi observado que a retenção de mercúrio pelo sistema protótipo atingiu 70%. As medidas contínuas da concentração de mercúrio na entrada do sistema (parte frontal do captador) e na saída (tubulação de exaustão) permitiram calcular essa retenção, considerando a perda de massa dos lingotes e/ou botões após a fundição. Tendo em vista que a meta de abatimento da emissão ambiental (mínimo 90%) não foi alcançada, foram feitas algumas modificações no protótipo, as quais consistiram em: instalar um tanque coletor de mercúrio, na fase condensada na seção de pré-lavagem; reduzir a faixa operacional de vazão de 3.060 m³/h para uma faixa variando entre 1.000 – 1.200 m³/h.

Após essas modificações, o sistema operou entre abril/1997 e novembro/1999, sendo monitorado por períodos consecutivos de 3 meses, a cada ano. Durante esse período de avaliação, os resultados mostraram que não houve alteração significativa no tocante aos limites de segurança ocupacional. A faixa de concentração de mercúrio no interior da loja se manteve, sempre, na faixa entre 6 e 20 µg/m³. Por outro lado, no que toca à retenção e recuperação de mercúrio pelo sistema, os resultados foram significativamente melhores, tendo sido atingido 92% de recuperação, em relação ao mercúrio que entrou no sistema, por conta

das operações de fusão de ouro azogado. Esse valor foi calculado, a partir da medida da concentração de mercúrio na entrada do captador e na saída do sistema, considerando, ainda, a perda de massa dos botões/lingotes de ouro impuro, antes e após a fusão.

No período entre janeiro e novembro/1999, foi observado que o sistema protótipo reteve uma polpa (15 litros) que se acumulou no fundo do tanque coletor. Esse

material, após filtração e secagem, resultou em uma massa de amálgama de mercúrio e ouro, pesando 2,35 kg. As operações subsequentes de retortagem dessa massa de amálgama resultaram na obtenção de cerca de 345 g de ouro e de cerca de 2 kg de mercúrio metálico. Nas fotos da Figura 2 estão ilustrados: o equipamento-protótipo, desde a capela até o frasco lavador, e o amálgama retido no fundo do tanque coletor.



(a)



(b)



(c)



(d)

Resultados

Os resultados obtidos nos testes com o protótipo permitiram concluir que:

- o uso de um sistema integrado de captação, exaustão e lavagem de gases nas casas compradoras trouxe melhorias significativas para garantir a segurança ocupacional dos operadores e clientes;
- os limites de segurança ocupacional, nas diferentes condições testadas, foram sempre inferiores (mínimo de 6 e máximo de 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercúrio) aos limites recomendados pela OMS (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercúrio);
- a adoção de um regime de fluxo laminar e a instalação de um captador lateral nas capelas garantiram que os operadores/fundidores/clientes estivessem em condições seguras, sem risco de inalar vapor de mercúrio, acima dos limites da OMS, conforme comprovaram as medições continuamente realizadas ao longo dos testes;
- o protótipo atingiu o objetivo de permitir a retenção e facilitar a recuperação do amálgama que é volatilizado nas operações de fundição;
- a implantação do sistema protótipo permitiu o abaixamento da temperatura na casa compradora em até 2°C, mediante o aumento da renovação do ar no seu interior;
- o funcionamento contínuo do sistema mostrou ser possível utilizar um regime de circulação em circuito fechado, usando somente água para abater a emissão de mercúrio para o meio ambiente, reduzindo em 90% a emissão anteriormente existente.

Benefícios do Projeto

A possibilidade de recuperar mercúrio e ouro, que são volatilizados nas operações de compra/venda, foi um fator incentivador para que outros proprietários se interessassem em adquirir equipamentos similares, portanto, mais eficientes do que os anteriormente usados.

O maior benefício, no entanto, se traduziu na transformação de uma condição ocupacional insalubre e de risco ambiental para uma condição ocupacional segura e de menor risco de contaminação ambiental, após a implantação do protótipo.



Dessulfuração de finos de carvão por concentradores centrífugos

março/1997 a janeiro/2001

Quatro novas opções, propostas às empresas carboníferas Cooperminas e Criciúma (SC) para beneficiamento dos finos de carvão, favorecem mitigação do impacto ambiental na rede hídrica e contribuem para produção de coque de melhor qualidade.

Problema / Desafio

Os carvões brasileiros apresentam altos teores de cinzas e de enxofre, em comparação com a maioria dos carvões europeus e americanos. O alto teor de cinzas significa que grande quantidade de matéria mineral (inerte) está ocupando o lugar da matéria carbonosa em uma partícula de carvão, o que acarreta diminuição de produtividade e maior gasto de energia para fundir e escorificar esse material, nas operações do alto forno nas usinas siderúrgicas. Os altos teores de enxofre aceleram a corrosão dos equipamentos, provocam chuvas ácidas e forte alteração no pH nas águas dos mananciais. A utilização desse tipo de carvão, além de causar sérios problemas ambientais nas etapas de seu beneficiamento e combustão, pode prejudicar as propriedades do aço produzido nas siderúrgicas. O enxofre contido nos carvões apresenta-se nas formas orgânica, sulfática e pirítica (proveniente do mineral pirita - FeS_2 , normalmente associado ao carvão mineral, nas jazidas). Os processos de concentração só conseguem diminuir o teor de enxofre dos carvões, por meio da remoção desse enxofre pirítico.

Os finos do carvão de Santa Catarina constituem a fração granulométrica abaixo de 0,6 mm, gerada na etapa de britagem dos circuitos de beneficiamento do carvão bruto (ROM – “run of mine”) proveniente da mina. Essa fração é separada do carvão grosso (concentrado do jigue) durante o seu desaguamento em peneiras vibratórias instaladas à frente desses jigues. Os jigues são equipamentos de concentração muito utilizados na etapa de beneficiamento do carvão grosso (entre 2” e 0,6 mm) de Santa Catarina.

Na época da realização deste projeto, os finos de carvão eram principalmente usados na fabricação de coque de fundição, em coquearias pertencentes às próprias empresas carboníferas ou eram vendidos a terceiros, para a mesma aplicação. Para isso, os finos de carvão, abaixo de 28 malhas (0,6 mm), eram beneficiados por peneiramento, processos gravíticos e/ou flotação. Os processos gravíticos convencionais são eficientes na separação pirita/carvão, quando esses componentes estão em granulometria mais grossa, perdendo eficiência quando a granulometria vai se tornando muito fina. A flotação, por sua vez, não é um método de concentração muito seletivo para remoção da pirita (enxofre), porque a pirita e o carvão têm propriedades hidrofóbicas semelhantes. Devido a isso, os concentrados de finos de carvão obtidos no beneficiamento apresentavam, normalmente, altos teores de enxofre.

Conhecendo o problema ambiental causado pelos finos de carvão gerados nos lavadores de Santa Catarina, foi desenvolvido um trabalho abrangente e detalhado que gerou, inclusive, uma tese de Doutorado, para responder ao desafio de desenvolver e propor rotas adequadas de processos para remoção da pirita da fração com granulometria mais grossa (entre 0,6 mm e 147 μm), e especialmente da fração mais fina (< 147 μm).

Estratégia de Desenvolvimento

Foram utilizadas amostras de finos de carvão não beneficiados (finos naturais abaixo de 28 malhas ou 0,6 mm), provenientes da Carbonífera Cooperminas, e de concentrado de flotação (também abaixo de 28 malhas), da Carbonífera Criciúma, ambas no município de Forquilha (SC).

O trabalho constou de inúmeras etapas: (i) amostragem desses dois tipos de finos de carvão nos lavadores da Carbonífera Cooperminas (finos naturais) e na Carbonífera Criciúma (concentrado de flotação); (ii) levantamento bibliográfico sobre processos de beneficiamento aplicados aos finos de carvão, sobretudo sobre aplicação de concentradores centrífugos; (iii) preparação das amostras para análises químicas, mineralógicas e para ensaios de concentração; (iv) análises químicas para determinação de teores de cinzas, enxofre total e enxofre pirítico nessas amostras; (v) análises granuloquímicas das frações; (vi) caracterização mineralógica (inclusive análise de imagem por MEV-microscopia eletrônica de varredura) das amostras coletadas,

Responsável pelas Informações

Antonio Rodrigues de Campos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Rodrigues de Campos
(*Coordenação Técnica*)

Carlos Alberto M. Santos

Luiz Fernando dos Santos Lima Ramos

Marcelo Correa Andrade

USP

Arthur Pinto Chaves

“tal e qual” (como recebidas das carboníferas) e de suas frações granulométricas; (vii) planejamento e realização de ensaios de laboratório em mesa Mozley, mesa vibratória, concentradores centrífugos, tipos Knelson e MGS (*Multi Gravity Separator*); (viii) ensaios densimétricos; (ix) análises químicas (teores de cinzas, enxofre pirítico e enxofre total) nos produtos gerados nos ensaios realizados, durante o desenvolvimento dos estudos; (x) avaliação de resultados dos ensaios de laboratório; (xi) indicação de circuitos alternativos para o beneficiamento dos finos de carvão de Santa Catarina.

Ensaio densimétrico e na mesa Mozley foram realizados para avaliar as possibilidades de beneficiamento dos finos de carvão, por processos gravíticos, dando uma estimativa dos resultados que poderiam ser alcançados nos equipamentos a serem utilizados, de acordo com a faixa granulométrica a ser ensaiada.

Os ensaios em mesa vibratória objetivaram a remoção da pirita de granulometria mais grossa existente nos finos de carvão provenientes da empresa Cooperminas. O concentrado de carvão obtido nessa mesa

vibratória era alimentado no concentrador centrífugo Knelson, para a remoção da pirita de granulometria mais fina.

Os concentradores centrífugos Knelson e MGS, que ainda não haviam sido testados no beneficiamento de finos de carvão de Santa Catarina, foram utilizados para verificar a possibilidade de redução do teor de enxofre nesses finos, com a retirada da pirita de granulometria muito fina, o que não era viável pelos métodos convencionais. Os ensaios no concentrador centrífugo Knelson foram realizados no CETEM, e os ensaios no MGS (*Multi Gravity Separator*) foram realizados no Departamento de Engenharia de Minas da USP (Escola Politécnica-EPUSP).

A Figura 1 ilustra a estrutura física do MGS e sua forma de funcionamento. O produto “leve” representa o concentrado de carvão depirítico (baixo teor de enxofre), o produto “pesado” representa o rejeito piritoso (alto teor de enxofre). O material contido no balde maior (com agitador) representa a alimentação dos finos de carvão no equipamento, que é feita por meio de bomba peristáltica.

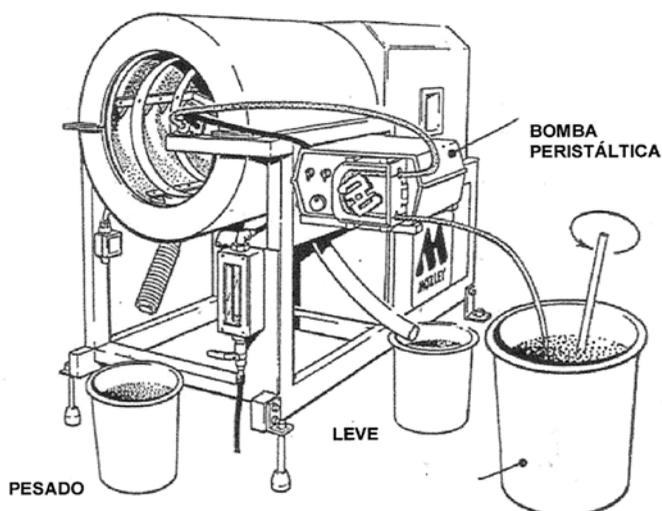


Figura 1 - Estrutura física do concentrador centrífugo MGS e sua forma de funcionamento

Resultados

As amostras provenientes das carboníferas (Cooperminas e Criciúma) apresentaram teores semelhantes de enxofre total (1,83% e 1,91%, respectivamente), considerados elevados para as aplicações a que se destinavam. Cabe esclarecer que os finos do carvão da Cooperminas não eram beneficiados, enquanto que os da carbonífera Criciúma já eram beneficiados por flotação. A aparente incoerência dos finos de Criciúma, já beneficiados, apresentarem maior teor de enxofre é facilmente explicado – com a redução da massa na obtenção do concentrado, há uma elevação no teor de enxofre, evidenciando que a flotação não é um método muito seletivo para redução do teor de enxofre.

As análises evidenciaram, também, que os finos de carvão de Santa Catarina continham altos teores de enxofre orgânico, em torno de 50% do enxofre total. Esse tipo de enxofre faz parte da estrutura da matéria carbonosa do carvão, não sendo possível a sua remoção pelos processos normais de concentração.

As análises de enxofre nas frações granulométricas das amostras confirmaram teores de enxofre mais elevados nas frações de granulometria mais fina, na faixa entre 100 e 325 malhas (147 e 44 μm). Na amostra da Cooperminas a variação foi de 2,8 a 3,0%, enquanto na da Carbonífera Criciúma foi de 1,92 a 2,8%.

A caracterização mineralógica e as análises de imagem (BSD/MEV) das amostras de cabeça e frações granulométricas dos finos de carvão, oriundas de ambas as empresas, mostraram que a pirita se apresenta finamente disseminada nas partículas de carvão, mesmo nas frações de granulometria fina, o que dificulta a obtenção de concentrados de carvão com baixos teores de enxofre (< 1%).

Os ensaios densimétricos mostraram ser possível, por concentração gravítica, a obtenção de produtos na faixa de 1,2 a 1,3% de enxofre.

Nos ensaios na mesa Mozley (concentração gravítica), obteve-se um produto com 0,5 % de enxofre pirítico, equivalente a uma recuperação mássica da ordem de 80%.

Os ensaios em mesa vibratória, que tiveram por finalidade a remoção da pirita de granulometria mais grossa, apresentaram um percentual de redução de enxofre total da ordem de 20%, passando de um teor de aproximadamente 2% na alimentação para um teor de 1,6% no produto concentrado, com recuperação mássica da ordem de 90%. Este concentrado obtido na mesa vibratória alimentava o concentrador centrífugo Knelson, para remoção da pirita fina.

Os ensaios no concentrador Knelson demonstraram a viabilidade de obtenção de produtos de carvão com recuperação em torno de 90% e com teor de enxofre total ainda menor (1,3% no concentrado), confirmando uma maior eficácia deste método de concentração em comparação à mesa vibratória.

Os ensaios no concentrador centrífugo MGS foram realizados utilizando concentrado de flotação proveniente da Carbonífera Criciúma (produto mercadológico). Obteve-se um concentrado de finos de carvão com 1,1% de enxofre total, com recuperação mássica em torno de 90%. A redução mássica do enxofre pirítico foi de 50%, e seu teor passou de 0,96% para 0,48%.

Foram propostas quatro rotas de processo (Figura 2) para o beneficiamento dos finos de carvão de Santa Catarina, levando em consideração: (a) que a flotação é um processo de concentração eficiente para baixar o teor de cinzas dos finos de carvão de Santa Catarina; (b) que o ciclone autógeno

KIT ALLEGRA – sistema alternativo para determinação de mercúrio em amostras ambientais e em pescado

outubro/1997 a dezembro/2009

Problema / Desafio

A preocupação em relação aos efeitos do mercúrio e à intoxicação por peixe contaminado vem crescendo a cada dia. Nos Estados Unidos, campanhas de esclarecimento e alerta vêm sendo exaustivamente realizadas sob a coordenação da *Environmental Protection Agency* (EPA) e da *Food and Drug Administration* (FDA), na tentativa de amenizar as controvérsias. Especial atenção é dada aos grupos de risco, como as mulheres grávidas, os adolescentes e as crianças, que devem estar mais atentos devido à sua elevada sensibilidade em relação à intoxicação por mercúrio.

No Brasil, a principal fonte de mercúrio antropogênico é a poluição provocada pelos resíduos de extração do ouro, já que este metal é utilizado, no processo artesanal, como auxiliar na etapa de amalgamação. Dependendo das condições ambientais, como o pH e a concentração de matéria orgânica, o mercúrio é oxidado e metilado, incorporando-se à cadeia trófica (cadeia alimentar). No entanto, nem todos os peixes de regiões potencialmente afetadas apresentam o problema, já que o teor de concentração do mercúrio depende dos hábitos alimentares dos peixes (herbívoros ou carnívoros), das correntezas, da mobilidade da espécie, dentre outros fatores.

Vários autores já relataram estudos de avaliação do risco de exposição das populações ribeirinhas da Bacia do Tapajós e do Rio Madeira, na Amazônia, demonstrando também que a população que tem dieta alimentar com predominância de consumo de peixe está mais vulnerável.

Método e sistema analíticos alternativos de baixo custo, com fácil operação e manutenção, propiciam determinação de mercúrio em pescado e amostras ambientais, com confiabilidade, atendendo às recomendações da Organização Mundial de Saúde para aplicação em programas de vigilância ambiental e no controle de qualidade do pescado para consumo interno e exportação.

Para evitar que a população entre em pânico ou mesmo que uma região seja estigmatizada, é recomendável uma avaliação contínua do teor de mercúrio nos peixes mais consumidos pela população em geral, de acordo com a sazonalidade e os hábitos alimentares. Esta ação facilitaria a atuação mais objetiva das autoridades e das lideranças comunitárias permitindo orientações relacionadas às espécies mais apropriadas para consumo, principalmente aos grupos mais vulneráveis.

Responsável pelas Informações

Allegra Viviane Yallouz

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Allegra Viviane Yallouz
(Coordenação Técnica)

Debora Maia

Marcelo Amaral

Ricardo Cesar

Tatiana Calixto

INT

Marcos Garam

Estratégia de Desenvolvimento

O método analítico mais usual para a determinação de mercúrio em amostras biológicas é a técnica de vapor frio acoplada a um espectrômetro de absorção atômica. Apesar de simples, necessita de técnicos qualificados e infraestrutura não compatível com a realidade da maioria das localidades, onde o monitoramento contínuo do teor de mercúrio nos peixes poderia garantir a qualidade do pescado para consumo humano, além de prevenir futuros desastres ecológicos e de saúde pública.

Para superar essas dificuldades foi concebido um método alternativo de determinação de mercúrio em pescado e em amostras ambientais – método Allegra, base do sistema inovador para determinação de mercúrio (KIT Allegra - Figura 1).

Os critérios adotados, desde o início, para o desenvolvimento desse sistema foram: deveria ser de baixo custo, de fácil operação e manutenção, mas atendendo às recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS) para o consumo seguro, além das exigências da legislação brasileira e internacional para a comercialização de pescado.

Figura 1 - Kit Allegra: um sistema inovador para análise de mercúrio em pescado e amostras ambientais



Tabela 1 - Classificação das amostras de acordo com as recomendações da OMS e as exigências da Legislação Brasileira

Classificação	Teor de mercúrio µg/kg (ou ng/g)
Próprio para consumo freqüente	Menor que 300
Próprio para consumo eventual	Entre 300 e 600
Permitido para comercialização	Menor que 1000

A garantia da qualidade dos resultados obtidos a partir do método Allegra vem sendo monitorada, desde a sua concepção, por comparação com o método de absorção atômica com vapor frio e participação em exercícios interlaboratoriais. Os resultados satisfatórios garantem a confiabilidade e permitem o seu uso em programas de segurança alimentar.

Resultados

A difusão do método vem sendo feita por meio de palestras, minicursos e implementação em Escolas Técnicas e Universidades localizadas em regiões com histórico de poluição, como é o caso do estado do Pará e da região do Pantanal. Destaque pode ser dado ao trabalho realizado em Itaituba onde uma equipe local, com representantes da Prefeitura e da Escola Técnica, receberam treinamento e aplicaram o conhecimento em estudos com amostras locais.

Na área privada, as empresas ATUM do Brasil e Gomes da Costa, que trabalham com exportação de pescado fresco e processado, adotaram e vêm utilizando o sistema para o controle de qualidade dos seus produtos. Vale citar que a Universidade de Strathclyde, na Escócia, também vem usando o método desde abril de 2009.

As experiências, bem sucedidas, de difusão do novo método e a ampla utilização

do produto (KIT ALLEGRA), confirmam que esse sistema é uma alternativa inovadora para monitoramento contínuo da poluição e/ou contaminação por mercúrio em programas de vigilância ambiental para a saúde e no controle de qualidade do pescado para consumo interno e exportação.

Benefícios do Projeto

O uso dessa nova metodologia, por meio de sua aplicação no KIT ALLEGRA permite:

- auxiliar no diagnóstico preliminar da situação de cada localidade potencialmente afetada pela poluição mercurial;
- agilizar a tomada de decisão já que as análises podem ser gerenciadas em nível regional e as prioridades podem ser estabelecidas de acordo com a demanda do momento;
- diminuir o custo operacional dos programas de monitoramento contínuo da poluição e/ou contaminação por mercúrio, já que as análises utilizando o método alternativo apresentam um custo, no mínimo, 10 vezes menor do que o método tradicionalmente utilizado;
- agilizar a avaliação, em grande escala, da contaminação por mercúrio, já que o produto (KIT ALLEGRA) é simples e pode ser utilizado por pessoal treinado ao nível de auxiliar de laboratório, não requerendo profissionais com alta qualificação técnica;
- reduzir, também, o custo de manutenção dos sistemas de análise uma vez que, no KIT ALLEGRA, esses sistemas podem ser facilmente restaurados/recuperados, caso necessário, por vidreiros regionais.



Beneficiamento de talco de Ponta Grossa e Castro (PR)

Fase I: janeiro/1986 a outubro/1986

Fase II: agosto/1988 a outubro/1989

Problema / Desafio

O Brasil se encontra entre os principais produtores mundiais de talco. As principais minas, em operação, estão localizadas no Paraná. Os depósitos de talco da região de Ponta Grossa e Castro ocorrem na forma de bolsões, na camada calcária da formação geológica denominada Itaiacoca. Cerca de 82% da produção paranaense de talco, a cargo de pequenos e médios mineradores, que utilizavam processos rudimentares de lavra seletiva, catação manual e limpeza primária, era destinada às indústrias cerâmica (pisos e azulejos) e de inseticidas, sem qualquer beneficiamento. Apenas uma pequena parcela do material produzido era submetida às operações de secagem e moagem antes de ser comercializada para usos mais nobres nas indústrias de borrachas e plásticos, cosméticos, fármacos, papel, têxtil e tintas.

Poucas tecnologias para beneficiamento de talco haviam sido geradas no Brasil e difundidas aos mineradores com o intuito de maximizar a produção, melhorar a qualidade e agregar valor ao produto final. Conhecedor dessa problemática, o CETEM conduziu um estudo preliminar (Fase I) para analisar a viabilidade técnico-econômica de um projeto industrial de flotação de talco a partir de minérios provenientes das minas existentes na região de Ponta Grossa.

Alguns anos depois, com o intuito de iniciar um estudo mais detalhado sobre rotas de beneficiamento por flotação (Fase II), o CETEM em parceria com a MINEROPAR (Minerais do Paraná S.A.) e alguns produtores de talco da região de Ponta Grossa e Castro (PR), associados ao SINDIMINERAIS (Sindicato da Indústria de Extração de Minerais Não Metálicos

Tecnologia de flotação do talco do Paraná, mostra ser possível obter concentrados com teor de alvura superior a 85% podendo ser comercializados a um custo superior, para aplicações mais nobres nas indústrias de borrachas e plásticos, cosméticos, fármacos, papel, têxtil e tintas, permitindo ainda que o rejeito seja aproveitado na indústria cerâmica.

do Paraná), se reuniram para estabelecer critérios de seleção das áreas de amostragem. Essas áreas teriam que ser representativas dos diferentes talcos da região e as amostras deveriam ser promissoras para geração de um produto com valor agregado significativo, para usos mais nobres. Foram selecionadas as seguintes minas: (i) *Flor*, localizada no Distrito de Socavão, município de Castro (concessão de lavra da mineração Lagoa Bonita); (ii) *Barra Moura*, situada no Distrito de Itaiacoca, município de Ponta Grossa (concessão de lavra da mineração Klabin); (iii) *Manoel*, localizada no Distrito de Abapã, município de Castro (concessão de lavra da mineração Costalco); (iv) *Pinheiro 3*, situada no Distrito de Itaiacoca, município de Ponta Grossa (concessão de lavra da mineração Giraldi).

Estratégia de Desenvolvimento

Fase I: a partir de resultados preliminares em escala de bancada e piloto, foram dimensionados os principais equipamentos de uma usina de beneficiamento por flotação desconsiderando, entretanto, o nível de detalhamento que seria necessário à engenharia básica para elaboração do projeto industrial. Foi prevista uma exploração de minério suficiente para que, após seu beneficiamento, fossem produzidas 40.320 ton/ano de concentrado com teores em torno de 90% de talco.

Foram estimados os custos de: obras civis (terraplenagem, fundações, construções, barragem etc.); lavra (custo do minério extraído e colocado no pátio da usina); beneficiamento (custo de aquisição de equipamentos); atividades de apoio (custos com laboratório de análises químicas e oficina eletro-mecânica para montagem de equipamentos) e o capital de giro, como investimentos iniciais. Matéria-prima, mão-de-obra e insumos (energia elétrica e combustível) foram computados nos custos operacionais. Os cálculos, simulados com preços constantes, demonstraram a viabilidade técnico-econômica da usina de beneficiamento, com uma rentabilidade real (taxa de retorno sobre o capital total) de 82% ao ano. Foi alertado que, antes da realização de um empreendimento em escala industrial, seriam necessários estudos tecnológicos complementares e uma análise econômica detalhada, para confirmação das condições de rentabilidade.

Fase II: no estudo seqüencial e mais pormenorizado, as quatro minas selecionadas utilizavam o método de lavra a céu

Responsáveis pelas Informações

Francisco Wilson Hollanda Vidal
Ivan Falcão Pontes

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Fase I

Francisco Wilson Hollanda Vidal
(Coordenação Técnica)
Gilson Ezequiel Ferreira

Fase II

Adão Benvindo da Luz
Fernando Antônio Freitas Lins
Ivan Falcão Pontes
Jacinto Frangella
Luiz Fernando dos Santos L. Ramos
Mario Valente Possa
Ney Hamilton Porphírio
Regina Coeli C. Carrisso
Salvador Luiz Matos de Almeida
(Coordenação Técnica)
Severino Ramos Marques de Lima

aberto e vendiam seus produtos às indústrias cerâmicas, sem qualquer beneficiamento. Três mineradoras (Lagoa Bonita, Klabin e Costalco) produziam talco rosa e a mineradora Giraldi produzia um talco esverdeado. Foram coletadas amostras de 250 kg de cada mina, as quais foram acondicionadas em sacos plásticos e enviadas ao CETEM, para caracterização química e mineralógica. O estudo foi realizado em duas etapas sucessivas, nas escalas de bancada e piloto.

Escala de Bancada: nas análises, foram usados fragmentos de rochas (“run of mine”) e cerca de 1kg (abaixo de 10 malhas) de cada uma das quatro amostras coletadas. Foram efetuadas análises químicas, via úmida, para determinação da composição elementar (Si, Al, Mg, Ca, Na e outros) e análises espectrográficas, para identificação dos elementos traços (Ni, Ga, Cr, Ti). A composição mineralógica e o grau de liberação do talco em relação aos minerais de ganga foram obtidos por microscopia ótica. Os resultados evidenciaram que os minérios eram constituídos essencialmente de talco, quartzo e clorita, seguido de tremolita, argilominerais e, às vezes carbonatos. As análises granulométricas mostraram que mais de 90% em peso das amostras ocorriam naturalmente abaixo de 325 malhas. O talco se apresentava na forma de microgrãos; diminutas quantidades de talco lamelar (cerca de 2% em peso) foram observadas somente na amostra da mina Manoel (mineradora Costalco).

O talco é um mineral de flotabilidade natural. Quando se trata de talco foliado pode-se realizar a flotação utilizando apenas espumante; nos casos de talcos fibrosos, faz-se necessária a utilização de coletores (aminas primárias, xantato de potássio e ácidos graxos). Querosene e óleo de pinho é a combinação mais indicada para a flotação

de talcos foliados; para talcos fibrosos, normalmente são utilizadas aminas.

Após a caracterização química e mineralógica, foram conduzidos os ensaios de concentração (por flotação) para todas as amostras utilizando-se a célula Denver-D12. O processo foi controlado através da medição da alvura dos concentrados, em um fotômetro Zeiss. Além dos convencionalmente empregados, foram testados outros reagentes comerciais: Flotigan e Amina Hoe 2835, da Hoechst e Aero 830, da Cyanamid (como coletores); Flotanol, da Hoechst (como espumante) e o amido de Refinações de Milho do Brasil (como depressor de óxido de ferro). Decidiu-se usar: querosene, como coletor; óleo de pinho ou flotanol, como espumante; silicato de sódio (Na_2SiO_3), como depressor e hidróxido de sódio (NaOH), como regulador de pH.

Foram estudadas as principais variáveis do processo: dosagem de reagentes, ponto de adição, tempo de condicionamento, tempo de flotação, rotação da célula, tempo de moagem e percentagem de sólidos na polpa. Nas condições otimizadas, foram realizadas análises quantitativas para dosar o teor de MgO e de impurezas prejudiciais ao produto. As principais impurezas do talco são serpentina, dolomita, magnesita, calcário, tremolita, clorita e óxidos de ferro. Amido, quebracho e silicato de sódio são os principais depressores dessas impurezas.

A Tabela 1 apresenta os resultados, em escala de bancada, para três das quatro amostras submetidas à flotação. Os melhores concentrados foram os das minas Barra Moura e Manoel, mostrando a viabilidade de seu beneficiamento para posterior utilização nas indústrias de fármacos, papel e plásticos. O concentrado do talco da mina Flor não atingiu o valor mínimo de 77% de alvura

Tabela 1 - Resultados preliminares da flotação de amostras de talco, em bancada

Mina / Mineradora	Alvura do Alimentado (%)	Alvura do Concentrado (%)	Recuperação em Massa (%)
Flor / Lagoa Bonita	61,5	71,5	20,0
Barra Moura / Klabin	70,4	82,0	25,0
Manoel / Costalco	64,3	81,6	43,6
Pinheiro 3 / Girdali	35,5	43,5	5,7

exigido para aplicação na indústria de papel; seu uso ficaria restrito à indústria de tintas. Os resultados da flotação na amostra da mina Pinheiro 3 (mineradora Girdali) ficaram muito aquém dos demais, desaconselhando o prosseguimento dos estudos do talco dessa mina.

Outras técnicas (separação magnética de alta intensidade via úmida; lixiviação dos concentrados finais da flotação) foram empregadas na tentativa de melhor purificar os concentrados, mas os resultados não foram satisfatórios. A lixiviação dos concentrados de flotação, para solubilizar as impurezas (óxidos de ferro) prejudiciais à alvura do concentrado, mostrou-se tecnicamente viável; no entanto, o consumo de ácido foi considerado elevado.

Escala Piloto: com base nos resultados em escala de bancada, oito amostras de minério de talco (de seis empresas associadas ao SINDIMINERAIS: Costalco, Girdali, Klabin, Paranaense, Violani e Itaiacoca) foram selecionadas para serem estudadas em escala piloto, visando à obtenção de concentrados de flotação. Essa etapa do projeto contou com o apoio financeiro do CNPq, dos empresários interessados, através do Sindicato e da empresa estatal MINEROPAR.

O circuito compreendendo as operações de britagem, empilhamento, moagem, classificação do minério, deslamagem, flotação, espessamento e filtragem é mostrado no fluxograma do processo (Figura 1). A Figura 2 ilustra as principais etapas de

beneficiamento do talco realizadas na usina piloto com capacidade de produção de 100 kg/h de concentrado, montada e operada pelo CETEM, dentro das instalações da empresa Costalco, Ponta Grossa (PR).

O sistema de reagentes foi o mesmo utilizado em escala de bancada. Foram otimizadas as condições operacionais necessárias: adição dos reagentes (concentração e pontos de adição); tempos de residência (condicionamento e estágios de flotação); recuperação metalúrgica do concentrado, alvura e recuperação em massa dos produtos. Além de descritas as características dos produtos obtidos, foi feita sua classificação segundo a mais adequada aplicação industrial. A partir daí, foi definido o fluxograma completo do processo e realizado o balanço de massa para dimensionamento de plantas industriais.

Os melhores resultados em alvura e recuperação em massa foram alcançados com o talco da Mina São José. A caracterização mineralógica da amostra ITA 3 evidenciou que, além de talco (75% em peso), o minério continha tremolita, quartzo, caulinita e clorita, traços de grãos de pirita oxidada e óxido de ferro hidratado (limonita). Nessa amostra (ITA-3), o talco ocorre normalmente em granulometria abaixo de 400 malhas (0,037mm). Apesar do reduzido tamanho dos grãos, foi possível inferir que o talco estava sob a forma lamelar constituindo micro agregados, muitas vezes com impregnações variadas de óxidos de

Figura 1 - Fluxograma do processo de beneficiamento do talco por flotação

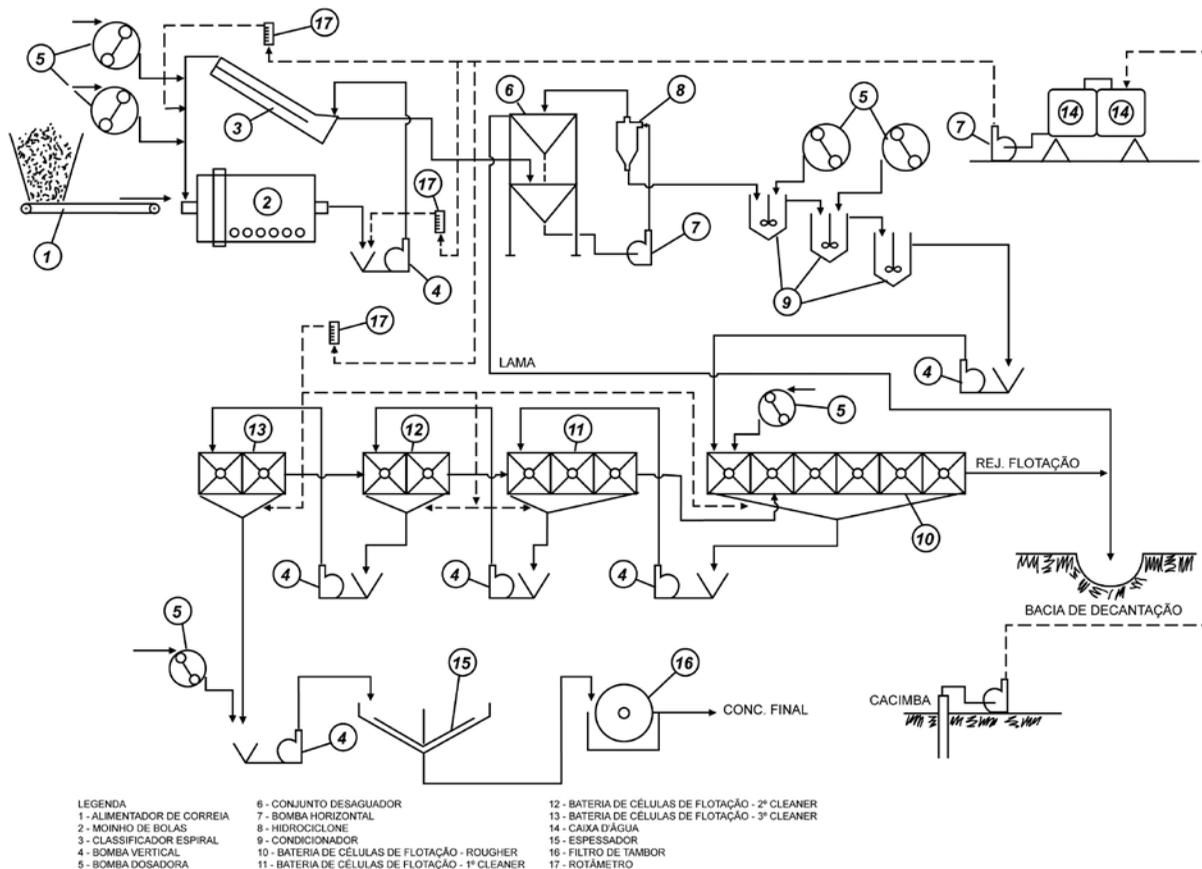


Tabela 2 - Resultados da flotação de oito minérios de talco em usina piloto

Mina / Mineradora	Minério ROM Alimentado		Concentrado		Recuperação em Massa (%)
	Alvura (%)	Teor de MgO (%)	Alvura (%)	Teor de MgO (%)	
São José / Paranaense (talco creme)	65,0	30,6	87,0	31,6	63,1
Manoel / Costalco (talco rosa)	68,0	27,2	82,0	29,4	57,7
Mina 9 / Giralddi (talco rosa)	63,5	28,2	82,7	30,4	30,6
Barra Moura / Klabin (talco creme)	68,5	26,2	87,6	31,4	22,0
Barra Moura / Klabin (talco rosa)	63,0	27,0	84,5	31,4	35,3
Ferradinho / Violani (talco cinza)	67,0	29,4	81,4	31,0	29,6
Armando / Itaiacoca (ITA 2 - talco rosa)	67,6	19,8	79,0	28,4	36,7
Armando / Itaiacoca (ITA 3 - talco creme)	59,4	23,8	69,1	28,2	42,6



Figura 2 - Usina piloto de flotação de talco, montada e operada pelo CETEM dentro das instalações da empresa Costalco, Ponta Grossa (PR)

ferro hidratado, resultando na coloração creme (acastanhada) desse minério, seja devido à presença do Fe iônico na rede cristalina do silicato magnésiano (o Fe poderia estar substituindo o Mg na rede cristalina do talco), seja pela impregnação em proporções variadas de óxido de ferro hidratado nas microlamelas do talco. Os resultados, aquém do desejado, podem ser atribuídos às características desse minério, prejudiciais ao processo de flotação.

Tendo em vista que, através de separação magnética (método físico) e flotação (método físico-químico), foram encontradas dificuldades para obtenção de concentrados de qualidade aceitável na indústria de tinta e papel, foi necessária a realização de estudos complementares de alvejamento das amostras. A alternativa para remoção do ferro foi a lixiviação dos concentrados da flotação. Para a purificação química, os concentrados obtidos em usina piloto foram submetidos a ensaios de alvejamento com ditonito de sódio, nos laboratórios do CETEM. Dessa forma conseguiu-se obter melhor alvura, chegando a valores acima de 85% para algumas amostras.

A flotação foi, sem dúvida, o melhor processo para beneficiamento e purificação dos diferentes tipos de talco das regiões de Ponta

Grossa e Castro, uma vez que agrega, aos concentrados, um valor estimado entre 4 a 10 vezes ao remunerado pela indústria cerâmica. As recuperações em massa obtidas na flotação poderiam ser mais elevadas; entretanto, essas tiveram que ser sacrificadas para atender os requisitos de alvura dos concentrados. A flotação em coluna poderia apresentar um desempenho superior ao obtido na flotação convencional, obtendo-se ainda melhores alvuras e recuperação em massa dos produtos; no entanto essa alternativa não foi testada, em escala piloto, durante a execução deste projeto.

Benefícios do Projeto

Os minérios de talco da região de Ponta Grossa e Castro (PR) eram lavrados, de forma rudimentar, e não eram posteriormente tratados. Sua comercialização, a baixo custo, era quase exclusiva às indústrias cerâmicas. O processo de beneficiamento por flotação, desenvolvido pelo CETEM, mostrou que é possível obter concentrados de talco com teor de alvura superior a 85%, a partir de minérios com baixa alvura. Isso agrega valor aos concentrados desses minérios, permitindo que sejam comercializados, pelas mineradoras, a um custo superior, para aplicações mais nobres do que a até então vislumbrada.

Além disso, o rejeito da flotação pode ser ainda aproveitado na indústria cerâmica, como carga para produção de pisos e azulejos, o que ficou de ser avaliado pelos empresários associados ao SINDIMINERAIS.

A tecnologia de beneficiamento foi repassada às mineradoras-parceiras deste projeto, as quais decidirão se e quando implantar plantas industriais, que certamente contribuirão para a geração de empregos e renda aos trabalhadores.



Avaliação e otimização da produção das moedas da segunda família do Real

julho/1998 a janeiro/2004

Problema / Desafio

As moedas da 2ª família do Real foram lançadas, em 1998, pela Casa da Moeda do Brasil (CMB). Com esse fato, deixavam de ser emitidas as anteriores, em aço inoxidável. As novas seriam fabricadas por eletrodeposição de diferentes metais e/ou ligas, sendo cunhadas sobre discos de aço carbono de baixo teor.

A CMB passou a contar com uma tecnologia inédita no país, embora de domínio tecnológico no Canadá e no continente europeu. Uma vez que o processo de transferência de tecnologia aconteceu no regime “turn-key”, um pequeno grupo de profissionais da CMB foi treinado no Canadá para absorver a tecnologia. O Departamento Técnico da CMB (DETEC) e a sua Divisão de Pesquisas (DVPS) entenderam, entretanto, ser necessário: (a) melhor capacitar os profissionais que atuariam na nova unidade fabril e (b) executar atividades continuadas de controle de qualidade dos novos produtos.

A CMB, em 1998, com a nova planta de fabricação de discos e moedas já instalada, contratou o CETEM para realizar diversas atividades de consultoria com foco no treinamento de pessoal nos processos de eletrodeposição, assim como para avaliar a qualidade das novas moedas, no tocante à resistência à corrosão, abrasão e consequente deterioração dessas novas moedas do Real.

Estratégia de Desenvolvimento

O CETEM e a CMB, conhecedores da competência e da infraestrutura existente nos laboratórios de corrosão da COPPE/UFRJ formaram um consórcio para enfrentar o desafio que se apresentava. Dessa forma seriam aproveitadas, ao máximo, as

Consórcio inteligente entre instituições brasileiras capacita técnicos da Casa da Moeda, favorece a produção das moedas com a mesma qualidade e menor custo, permitindo auto-suficiência e evitando a dependência da empresa canadense que originalmente transferiu a tecnologia ao Brasil.

competências institucionais e profissionais, evitando a sobreposição de tarefas.

Uma das constatações foi que para atender aos objetivos da CMB, seria necessário utilizar as referências, relativamente escassas, obtidas no âmbito internacional sobre o tema. Por outro lado, foi decidido que seria adotada uma metodologia específica de testes para aplicação neste projeto, com base nas experiências das instituições partícipes do consórcio, assim como nas resultantes da coleta e seleção de informações junto a empresas internacionais, com experiência comprovada no tema.

Um dos procedimentos adotados usou a metodologia de avaliação de discos e/ou moedas eletrorevestidas, praticada pela *Deutsche Nickel AG* (referência carta FG-ZI/gko da Petersen Matex Ltda. à DITEC/CMB, de 18/12/1995), que é reconhecido, internacionalmente, como um procedimento padrão de testes para esse tipo de produto. Foram incorporados, ao grupo de ensaios, alguns dos procedimentos constantes do relatório técnico nº 51-74-2, da *Texas Instruments Inc.* (elaborado por Robert Baboian com o título “*Environmental Test on Coinage Materials*”). Serviu, ainda, como referência, a metodologia usada em testes, anteriormente realizados pela COPPE/UFRJ para a CMB, no tocante à avaliação das moedas fabricadas com ligas maciças de diferentes materiais, a saber: ligas de aço inoxidável, ligas de alumínio-magnésio e ligas de alpaca e latão.

Coube ao CETEM, especificamente, avaliar a conformidade das camadas eletrodepositadas e caracterizar os produtos de corrosão. Nesse contexto foram analisadas, ao microscópio eletrônico de varredura, as amostras iniciais e finais de cada um dos testes, visando observar o aspecto superficial e os eventuais danos causados aos revestimentos pelos meios e condições agressivas, bem como avaliar o possível comprometimento dos substratos. Desse conjunto de testes e procedimentos resultou um protocolo de avaliação para moedas eletrodepositadas em substrato de aço carbono de baixo teor, o qual está descrito a seguir, sob forma resumida de ações, indicando as instituições encarregadas de executá-las:

(i) Teste de Escurecimento (CETEM): controle de qualidade utilizado pela *Westaim Corporation* para verificar se os discos/moedas foram passivadas, após sofrerem acabamento eletrolítico superficial.

Responsável pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Arnaldo Alcover Neto

Luis Gonzaga Santos Sobral

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(Coordenação Técnica)

Reiner Neumann

COPPE/UFRJ

Fabício Torres

Fernando Peregrino

João Marcos Alcoforado Rebello

Lúcio Sathler (Coordenação Técnica)

Casa da Moeda do Brasil (DETEC/DVPS)

Jorge Jacoub

José Caetano C. Martinez
(Coordenação Técnica)

Roberto Ogando Barcia

(ii) Teste de Exposição aos Vapores de Vinagre (CETEM): procedimento da *Deutsche Nickel AG*, para avaliar a resistência à alteração da coloração da superfície eletrorevestida. O ensaio consistiu em expor as amostras a vapores de ácido acético concentrado, em recipiente hermeticamente fechado, durante 24 horas.

(iii) Teste de Exposição aos Vapores de Água I (CETEM): igualmente proposto pela *Deutsche Nickel AG*, consistiu em submeter as amostras aos vapores de água, a 50°C, durante 24 horas.

(iv) Teste de Exposição aos Vapores de Água II (CETEM): segundo o procedimento da *Deutsche Nickel AG*, consistiu em expor as amostras aos vapores de água, a 36°C, durante 48 horas. As amostras se encontravam a uma distância de aproximadamente 2 cm acima da superfície da água.

(v) Ensaio de Abrasão (CETEM): as amostras foram submetidas a um processo de abrasão resultante do deslizamento de uns discos sobre os outros, no interior de um tambor rotatório. Este ensaio permitiu avaliar a perda de massa e de espessura dos discos e, assim, estimar a vida útil das moedas.

(vi) Ensaio em Câmara de Névoa Salina (COPPE/UFRJ): visou simular condições de agressividade a que seriam expostas as moedas, em atmosfera úmida, contendo cloreto de sódio como meio corrosivo. A névoa salina foi produzida pela passagem de ar comprimido por uma solução desse sal, segundo a norma ASTM 13117-73.

(vii) Ensaio de Imersão Total (COPPE/UFRJ): consistiu na imersão dos discos/moedas em

soluções que simulavam a exposição eventual das moedas em circulação (atmosfera urbana, industrial, rural e suor sintético). Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, monitorando, periodicamente, a perda de massa, o aspecto superficial e o potencial eletroquímico dos corpos de prova para se avaliar as condições de corrosão.

(viii) Ensaio em Câmara de Umidade (COPPE/UFRJ): avaliou o comportamento das moedas e discos eletrorevestidos nas condições de umidade relativa de 100%, à temperatura de 35°C.

(ix) Ensaio de Corrosão-Abrasão (COPPE/UFRJ): utilizou um tambor rotatório, no qual foram colocadas as amostras, em contato com uma solução de suor sintético, visando simular condições da ação simultânea dessa solução, aliada ao desgaste mecânico.

(x) Ensaio de Abrasão em Tecido de Algodão (CETEM): as amostras foram colocadas, num tambor rotatório, em contato com tecido de algodão, visando simular condições de abrasão às quais as moedas seriam submetidas quando em circulação. Este ensaio foi realizado em duas condições distintas. Na primeira, foram utilizadas moedas novas, sem contato prévio com qualquer meio agressivo, ao passo que, na segunda condição, as moedas foram previamente submetidas a um processo oxidativo, visando simular condições simultâneas de corrosão e abrasão, às quais as moedas estariam submetidas no uso corrente.

(xi) Ensaio de Exposição em Ambiente Interno (CETEM): avaliou o aspecto das moedas quando expostas ao ar, em posição vertical e horizontal, por tempo prolongado (720 h), no tocante às alterações de coloração.

(xii) Ensaio para Avaliação da Perda de Coloração (CETEM): consistiu em colocar algumas gotas de solução na superfície da amostra e esperar até que ocorresse a sua completa evaporação. Em seguida, a amostra foi lavada em água destilada e a superfície avaliada quanto à perda de coloração. Foram utilizadas 7 (sete) soluções diferentes como água sanitária, detergente e soluções alcalinas e/ou ácidas, de composições diversas.

(xiii) Ensaio de Exposição em Areia do Mar Úmida (CETEM): as amostras foram colocadas em contato com areia úmida, em ambiente aberto, procurando simular a situação de uso de moedas na praia.

(xiv) Ensaio de Imersão-Emersão (COPPE/UFRJ): as amostras (corpos de prova) foram colocadas em ambientes contendo agentes típicos da poluição atmosférica, seguido pela emersão por um período suficiente para que tais amostras secassem, segundo o método tradicional CEBELCOR, desenvolvido pelo Prof. Marcel Pourbaix. Este ensaio permitiu a verificação do comportamento das amostras quando expostas, intermitentemente, a meios aquosos agressivos ou não. As amostras foram, ainda, submetidas, por um período de 20 (vinte) dias, ao contato com um meio isento de poluição (amostra rural), ao contato com um meio agressivo (meio aquoso contendo íons cloreto), ao contato com meio contendo íons HSO_3^- , simulando uma atmosfera industrial, e, por último, ao contato com suor sintético.

Resultados

O conjunto de testes e ensaios, realizados no período 1998-2004, comprovaram a conformidade da qualidade das moedas da segunda família do Real. Ficou ainda demonstrado que:

- os principais itens de custo de fabricação das moedas eram representados, respectivamente, pelo custo da energia, do disco de aço carbono, mas também pelos anodos e reagentes que formavam as diferentes composições dos banhos.
- a diminuição da espessura da camada eletrodepositada das moedas de 35 μm para 25 μm , mas também para 20 μm , resultaria, respectivamente, numa diminuição do custo de produção (milheiro de moedas), equivalente a 4,5 e 6,9%, sendo mantido, no entanto, o tempo de vida útil de, no mínimo, 15 anos que é considerado como referência de vida média de meios circulantes em todo o mundo.
- as alterações de coloração ou formação de produtos, após os vários testes de exposição a diferentes atmosferas e/ou contato com produtos químicos, não afetaram o substrato, tampouco acarretaram impedimentos à identificação e ao uso das moedas, nas suas diferentes taxas.
- as moedas apresentaram resistência ao desgaste e abrasão compatível com a dos padrões internacionais, permitindo prever um tempo de vida útil superior a 15 anos para todas as suas taxas. As perdas de massa após 250 horas de teste de desgaste das moedas em vários meios abrasivos, variaram entre 1 e 2,6%. A Figura 1 ilustra esses resultados, assim como a Figura 2 mostra a curva usada como referência, para comparação. A Figura 3 mostra os corpos de prova antes e ao final do ensaio de desgaste.

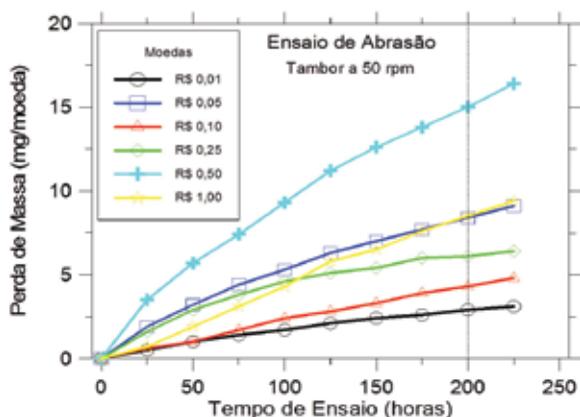


Figura 1 - Variação da perda de massa com o tempo, para moedas de R\$ 0,01; R\$ 0,05; R\$ 0,10; R\$ 0,25; R\$ 0,50 e R\$ 1,00

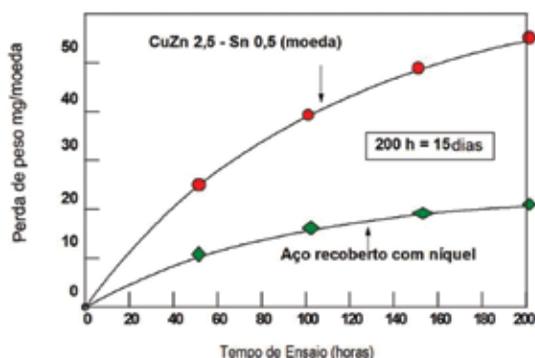


Figura 2 - Variação da perda de massa com o tempo, para moedas eletrorrevestidas, segundo a *Deutsche Nickel AG/Petersen Matex*



Figura 3 - Fotografia de corpos de prova antes e ao final do ensaio de desgaste

Benefícios do Projeto

As ações continuadas de P&D do consórcio formado pela CMB, CETEM e COPPE/UFRJ, além de resultarem no aprimoramento do processo produtivo das moedas, favoreceram a melhor capacitação dos técnicos da CMB. Foi formada massa crítica de pessoal qualificado na fábrica de moedas da CMB, que permitiu auto-suficiência, evitando a dependência de consultoria externa, até então prestada pela empresa canadense, detentora da tecnologia vendida ao Brasil. Deve-se ainda destacar que:

- ficou comprovada a possibilidade de produzir as moedas, com a mesma qualidade, a preços mais baixos do que os da planilha original da detentora da tecnologia.
- a absorção e o aprimoramento da tecnologia permitiram à CMB ampliar suas possibilidades de mercado e sua competitividade comercial. Passou, assim, a contar com um novo produto, o qual era visto, à época, como solução de futuro para os mercados emergentes, embora já fosse de uso consagrado em alguns países da Europa, do Oriente Médio e no Canadá sendo, no entanto, de domínio tecnológico restrito a duas empresas estrangeiras.

Aproveitamento de fosfato e terras raras no semi-árido nordestino

janeiro/1999 a julho/2001

A motivação e determinação da empresa Galvani, para atuar na região norte-nordeste do país, tornou real a implantação de sua Unidade de Mineração de Angico dos Dias (BA) que funciona, desde 2005, com a tecnologia de concentração a seco, desenvolvida pelo CETEM, vencendo os obstáculos da escassez de água e da falta de infraestrutura local, e incentivando outras ações para o desenvolvimento da região.

Problema / Desafio

O avanço das fronteiras agropecuárias para oeste, norte e nordeste do Brasil obrigou, por razões geográficas e econômicas, a viabilização de jazimentos nesses novos centros consumidores. À época, revestia-se de grande importância a jazida apatítica de Angico dos Dias, distrito de Campo Alegre de Lourdes (BA), fronteira entre os estados da Bahia e Piauí, com reservas medidas de 16,4 toneladas métricas e teor médio de 16,3% de P_2O_5 .

A indústria Galvani, proprietária da jazida de Angico dos Dias, teria que enfrentar dois grandes desafios para aproveitamento do minério: a escassez de água na região e a ausência de infraestrutura local.

A formalização da parceria entre o CETEM e a Galvani iniciou-se em 1999, alavancada pela aprovação do projeto “Caracterização tecnológica do minério de Angico dos Dias, Caracol (BA/PI), visando o aproveitamento de fosfato e terras raras”, pelo Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico, subprograma de Geociências e Tecnologia Mineral (PADCT-III-GTM), tendo a FINEP, como agência financiadora.

A caracterização do minério fosfático, pelo CETEM, comprovou que sua constituição mineralógica era simples e favorável a um processamento a seco. Predominavam grãos quase monominerálicos de apatita e quartzo, e mistos de caolinita, fosfatos de alumínio tipo crandallita e óxidos/hidróxidos de ferro com inclusões de quartzo e apatita. As determinações quantitativas por fluorescência de raios-X mostraram que o minério apatítico continha: SiO_2 (26,00%), Al_2O_3 (10,00%), Fe_2O_3 (12,10%), TiO_2 (0,70%), MnO (0,67%), Na_2O (0,15%), CaO (20,70%),

MgO (0,28%), K₂O (0,29%), P₂O₅ (17,70%), perda ao fogo (7,85%), óxidos de terras raras de composição TR₂O₃ (0,75%), F (1.150 ppm), Sr (> 5.000 ppm), Ba (> 5.000 ppm), Th (< 5 ppm) e U (<10 ppm). Os picos característicos da monazita no difratograma de raios-X não foram revelados, o que indicava o baixo percentual deste mineral no minério (<1%).

Com base nesses resultados, a Galvani contratou o CETEM para desenvolver um processo de concentração a seco que permitisse o máximo aproveitamento do minério fosfático - apatítico, atendendo à escassez de água na região. Posteriormente, foram também avaliadas rotas alternativas de lixiviação ácida para obtenção do ácido fosfórico com recuperação de subprodutos (terras raras).

Estratégia de Desenvolvimento

A documentação, referente às pesquisas geológicas efetuadas na área, e os testemunhos de sondagens estocados nas instalações da empresa Galvani foram analisados, pelo CETEM, para definição da melhor amostra para o desenvolvimento do projeto. Concluiu-se que o minério denominado de “apatítico” nos relatórios de prospecção geológica seria o mais apropriado, por ser o mais comum e com teores de P₂O₅ entre 15 e 24%.

Ao caracterizar a amostra do minério apatítico por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao sistema de energia dispersiva de raios-X, foram encontradas partículas de apatita e quartzo liberadas, principalmente nas granulometrias mais grossas. O principal carreador dos elementos de terras raras, predominantemente cério e lantânio, era a monazita, apesar deles terem sido detectados também nas apatitas, em teores de até 1%. A monazita apresentava-se em granulometria fina, normalmente abaixo de 10 µm e frequentemente sub-micrométrica, como inclusão na apatita ou nos agregados mistos de caolinita, fosfato de alumínio e óxidos/hidróxidos de ferro (Figura 1).

Foram analisadas cerca de 50 imagens para cada classe de tamanho de partículas (o que representa por volta de 2.000 partículas analisadas a cada fração). As análises de imagens foram executadas com auxílio do *software* MMIA (*Mineral Metallurgical Image Analysis*), desenvolvido pelos pesquisadores Peter King (*in memoriam*) e Claudio Schneider (à época na Universidade de Utah e, atualmente, pesquisador do CETEM). Essas análises revelaram uma feição interessante do minério com 42,7% de apatita, equivalendo a aproximadamente

Responsáveis pelas Informações

Marisa Bezerra de Mello Monte
(CETEM)

Michelle Ruiz e Rui Ferreira Hass
(Galvani)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Arnaldo Alcover Neto

Fernando Antônio Freitas Lins
(*Coordenação Técnica*)

Francisco Eduardo de Vries

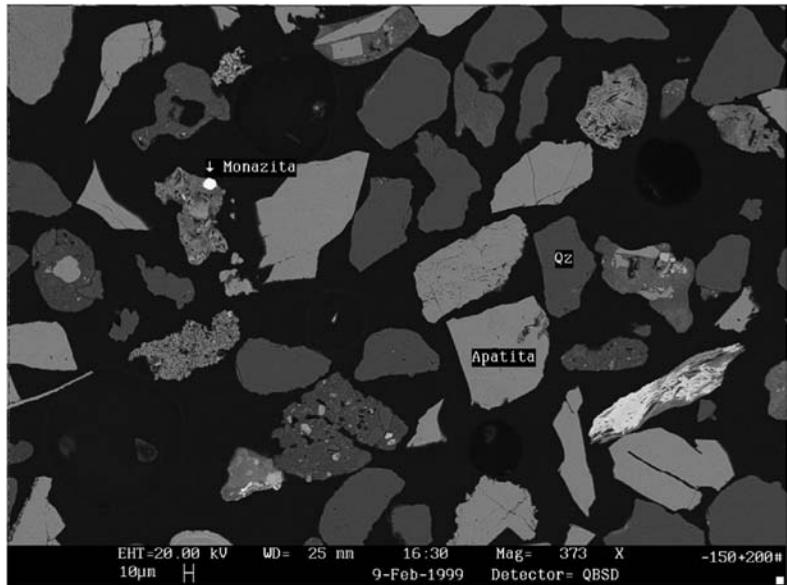
Lapido Loureiro (*in memoriam*)

Gildo de Araújo S. de Albuquerque
(*in memoriam*)

Marisa Bezerra de Mello Monte

Reiner Neumann

Figura 1 - Micrografia de seção polida do minério fosfático de Angico dos Dias: a tonalidade mais escura (preta), ao fundo, representa a resina de embutimento; partículas lisas, em cinza escuro, representam quartzo; as lisas, em cinza claro, são atribuídas à apatita; os aglomerados de textura homogênea caracterizam o quartzo (tonalidade cinza escuro e a apatita, cinza claro); os com textura heterogênea representam agregados mistos de caulinita, fosfatos de alumínio, óxidos/hidróxidos de ferro e apatita



18,09% de P_2O_5 nele contido, em concordância com os teores analisados por via química (17,7% P_2O_5). Outra característica do minério detectada por MMIA era a sua bimodalidade, com apatita mais grossa e melhor liberada (80-90% de teor) e apatita fina em aglomerados com matriz de caulinita, fosfatos de alumínio secundários e óxidos/hidróxidos de ferro em menor teor.

Após a avaliação dos resultados da caracterização tecnológica e de liberação do minério apatítico, a técnica de separação magnética foi testada. Nos ensaios de separação magnética a seco, realizados em baixa e média intensidade de campo magnético, concluiu-se que o aumento da intensidade do campo magnético de 2.000 para 7.000 Gauss resultou em aumento da remoção de impurezas de ferro, bem como em enriquecimento dos teores de P_2O_5 de 19,8 para 22,9% no concentrado não magnético, propiciando a obtenção de concentrados mais ricos em apatita. A seguir, a aplicação de alta intensidade de campo magnético (separador magnético de rolos - ímã permanente de terras raras) resultou no aumento para 38% no

teor de P_2O_5 no produto não magnético, ou seja, gerou um concentrado adequado à fabricação de ácido fosfórico para posterior utilização pela indústria de fertilizantes.

Resultados

Um fluxograma conceitual do processo de beneficiamento foi apresentado à empresa Galvani, tendo em vista todas as características do minério apatítico (Figura 2). Uma análise geral dos resultados revelou ainda que, se o minério fosse classificado em 0,074 mm, cerca de 30% da massa seria descartada e 86% do fosfato seria concentrado em apenas 70% da massa. Para atender às especificações do produto para fabricação de ácido fosfórico, seria obtida uma recuperação global de 62% de P_2O_5 contido no minério ROM ("run of mine") em 28% da massa original, em um processo realizado totalmente a seco.

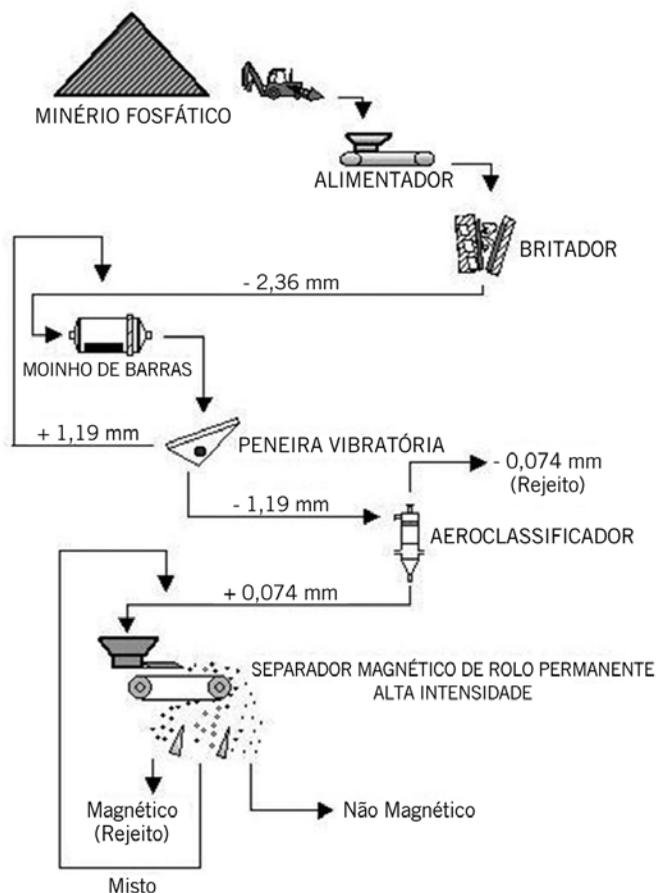


Figura 2 - Fluxograma conceitual, proposto pelo CETEM, para o processo de beneficiamento do minério fosfático de Angico dos Dias

Benefícios do Projeto

A motivação e determinação da empresa Galvani, para atuar na região norte-nordeste do país, tornou real a instalação e o início, em 2005, das atividades de sua Unidade de Mineração de Angico dos Dias-UMA (Figura 3), que funciona com a tecnologia de concentração a seco, desenvolvida pelo CETEM, vencendo os obstáculos da escassez de água e da falta de infraestrutura local. Com a instalação da UMA, e por meio de parcerias público-privadas com os governos dos estados da Bahia e Piauí, para viabilizar a chegada de energia elétrica, a construção de estradas e a distribuição de água, a empresa Galvani vem contribuindo para o desenvolvimento da região.



Figura 3 - Unidade de Mineração instalada no povoado de Angico dos Dias (rua Piauí, s/nº), Campo Alegre de Lourdes (BA), em pleno funcionamento



Aproveitamento dos resíduos finos de rochas ornamentais de Santo Antônio de Pádua (RJ) na fabricação de argamassas

abril/1999 a março/2004

Instalação da primeira e supervisão de mais 42 Unidades de Tratamento de Efluentes em serrarias de rochas ornamentais em Santo Antônio de Pádua (RJ) solucionou grave problema ambiental nos rios e córregos da região pois, além de propiciar a separação dos resíduos sólidos finos e a recirculação da água no processo, gerou tecnologia para aproveitamento dos finos na fabricação industrial de argamassas para a construção civil.

Problema / Desafio

A concepção deste projeto surgiu de observações durante a execução, pelo CETEM, de outro projeto de assistência técnica em desmonte de rochas, em pedreiras da região de Santo Antônio de Pádua, financiado pelo SEBRAE-RJ. Naquela ocasião, observou-se que os efluentes (mistura de pó de rocha + água) gerados pelas serrarias de rochas ornamentais estavam causando problemas ambientais, pois eram descartados, sem nenhum tratamento, nos rios e córregos da região (Figura 1). Essa forma de descarte provocava assoreamento dos mananciais, além de contaminar as águas, que se tornavam turvas e de aparência leitosa, causando problemas em relação ao seu uso, principalmente nas zonas rurais.



Figura 1 - A foto mostra como era o descarte dos efluentes das serrarias

Tornava-se, então, imprescindível, a condução de estudos para o tratamento dos efluentes, com o aproveitamento dos resíduos finos gerados e a recirculação da água nas serrarias de rochas ornamentais daquela região.

Estratégia de Desenvolvimento

O aproveitamento dos resíduos finos foi alcançado mediante a realização de várias atividades, no âmbito do Arranjo Produtivo Local de Santo Antônio de Pádua (RJ). No início e durante a realização do projeto, houve várias reuniões envolvendo os mineradores, o Sindicato de Extração e Aparelhamento de Gnaisses no Noroeste do Estado do Rio de Janeiro (SINDGNAISSES) e órgãos fiscalizadores estaduais e municipais. Os principais objetivos das reuniões foram: (i) apresentar o projeto, a fim de prestar esclarecimentos técnicos e convencer os mineradores sobre a importância do projeto, não somente para eles, como também para a comunidade local; (ii) realizar, com os empresários, avaliações e compatibilizações dos custos envolvidos na instalação de tanques de decantação. A parte tecnológica foi desenvolvida, essencialmente, em duas grandes etapas:

Primeira Etapa: objetivou o tratamento dos efluentes gerados pelas serrarias, mediante a técnica de separação água / sólido, com a recuperação dos sólidos finos e recirculação da água no processo de serragem das rochas, solucionando, assim, o problema ambiental do descarte desses efluentes nos rios e córregos da região. Podem ser destacadas, como principais fases desta etapa:

- as amostragens e medidas de vazão dos efluentes nas serrarias;
- a caracterização dos efluentes, com determinações de densidade da polpa, valor de pH, percentagem de sólidos, densidade dos sólidos e distribuição granulométrica do material sólido contido no efluente;
- a execução de estudos de sedimentação dos sólidos contidos nos efluentes, com utilização ou não de floculantes;
- a elaboração de um protótipo em acrílico (simples, de rápida

Responsáveis pelas Informações

Antonio Rodrigues de Campos
Eduardo Augusto de Carvalho

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Odilon da Silva
Antonio Rodrigues de Campos
Carlos César Peiter
(*Coordenação Técnica*)
Eduardo Augusto de Carvalho
Leonardo Apparício da Silva
(*Consultor*)

SINDGNAISSES

Antonio Brum Camacho
João Batista Fernandes

DRM/RJ

Flávio Erthal

UENF

Jean Marie Désir

INT

José Carlos da Rocha

construção e de baixo custo), para demonstração do funcionamento de uma unidade de tratamento de efluentes (Figura 2);

- a elaboração do projeto básico de engenharia para instalação de tanques de decantação;
- a efetivação de visitas a algumas serrarias para decidir onde deveria ser, prioritariamente, implantada a primeira unidade de tratamento de efluentes, na região.

Após as visitas às serrarias, uma foi selecionada para instalação da primeira Unidade de Tratamento de Efluentes, pois seu proprietário demonstrou grande interesse, prontificando-se a dar total apoio ao projeto. Foram instalados tanques de decantação nessa serraria (Figura 3) que propiciaram, além da separação da mistura água e sólidos finos (pós de rochas), a recuperação da água para reuso.



Figura 2 - Protótipo, em acrílico, de uma unidade de tratamento de efluentes, para demonstração do funcionamento de um tanque de decantação a empresários e autoridades de órgãos estaduais e municipais

Segunda Etapa: nasceu da necessidade de dar destino industrial aos sólidos finos que eram decantados nos tanques de decantação e deles posteriormente retirados. A estocagem desse material sólido estava se constituindo em um problema para a maioria dos proprietários de serrarias, que não dispunham de área suficiente para disposição do mesmo.

A colaboração entre o CETEM e o INT, com o apoio da FAPERJ, permitiu o prosseguimento do trabalho visando encontrar a mais adequada aplicação industrial para o aproveitamento desses finos. Foi inicialmente discutida a aplicabilidade dos finos na fabricação de argamassas, de cerâmica vermelha, de borrachas e de plásticos. Descartadas, por vários motivos, as duas últimas alternativas, os esforços foram direcionados para as aplicações na fabricação de cerâmica vermelha e de argamassas. As principais fases dessa etapa de desenvolvimento foram:

- o levantamento bibliográfico sobre fabricação de argamassas (comum e colante);
- a realização, na Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), de estudos tecnológicos com os finos, que demonstraram que a cal poderia ser substituída, na sua totalidade, por esses finos, na formulação de argamassas;
- a condução de ensaios em olarias de Campos dos Goitacazes (RJ), mostrando que os finos também poderiam ser utilizados na mistura para fabricação de tijolos e telhas, com melhoria das propriedades físicas e da qualidade desses produtos;
- a decisão de que a melhor opção seria o aproveitamento industrial dos finos na fabricação de argamassas, face a problemas



Figura 3 - Tanques de decantação instalados em uma serraria

associados à distância entre a localização das olarias de Campos dos Goitacazes e as serrarias de Santo Antônio de Pádua;

- o estudo de mercado para argamassa em um raio de 100 km de Santo Antônio de Pádua;
- realização de visitas a fábricas de argamassa;
- programação e concretização de ensaios tecnológicos na fábrica de argamassa RIOMIX, município de Itaboraí (RJ), os quais confirmaram os resultados anteriormente obtidos pela UENF de que os finos poderiam substituir o calcário (cal), produzindo argamassa de boa qualidade. Isto reforçou o pedido de patente (PI 0205481-7),

pelo processo desenvolvido de tratamento dos efluentes de serrarias e aplicação industrial dos finos recuperados, na fabricação de argamassa.

- a elaboração do fluxograma de processo para aproveitamento dos finos, com todas as operações unitárias envolvidas e balanço de massas, para uma determinada tonelagem de alimentação da usina de fabricação de argamassa;
- a seleção dos equipamentos para implantação da unidade industrial;
- a contratação, pelo CETEM, do estudo de viabilidade econômica, com base no fluxograma do processo desenvolvido, incluindo balanço de massas;

- as negociações com a empresa ARGAMIL, interessada no processo e na implantação de uma fábrica de argamassa, contou com a participação importante da INVEST RIO (agência de fomento no Estado do Rio de Janeiro).

Resultados

O projeto desenvolvido pelo CETEM, na primeira etapa, resultou na instalação e bom funcionamento da primeira Unidade de Tratamento de Efluentes na serraria de propriedade do Sr. Antonio Camacho (Figura 4).

Essa primeira instalação serviu de estímulo para que outros tanques de decantação fossem instalados por outros mineradores da região de Santo Antônio de Pádua (RJ), em suas próprias serrarias (Figura 5).

O CETEM supervisionou as instalações de mais 42 Unidades de Tratamento de Efluentes em outras serrarias, no âmbito do projeto. A implantação dessas Unidades possibilitou o tratamento dos efluentes das serrarias, separando a água dos finos de rochas e evitando que os efluentes fossem lançados nos rios e córregos da região.

A instalação desses tanques de decantação solucionou o problema ambiental do descarte dos efluentes das serrarias nos rios e córregos da região, com recirculação da

água nas serrarias e recuperação dos resíduos sólidos finos.

Os resíduos sólidos finos, recuperados pelo tratamento dos efluentes das serrarias, eram inicialmente estocados nas próprias empresas, passando a ser um problema para aquelas que não dispunham de áreas para estocagem.

Os vários estudos, realizados na segunda etapa, por meio de cooperação entre o CETEM, o INT e a UENF, resultaram no desenvolvimento de um processo para aproveitamento dos resíduos finos de rochas, de serrarias de Santo Antônio de Pádua (RJ), para fabricação de argamassas.

Em 23/12/2002, foi feito o depósito do pedido de Patente, junto ao INPI (PI-0205481-7), para o "Processo de separação de sólidos finos e seu uso em argamassas para construção civil" tendo como depositantes o CETEM e o INT, e membros da equipe do projeto, como autores da invenção.

As negociações articuladas pela INVEST RIO, da qual participaram representantes do CETEM, do INT, do DRM-RJ e do SINDGNAISSES, foram bem sucedidas, e em junho de 2008, foi oficializada a transferência de tecnologia desse processo para a empresa ARGAMIL (do Grupo MIL).



Figura 4 - Descerramento da placa de inauguração dos primeiros tanques de decantação instalados na serraria do Sr. Antonio Brum Camacho



Figura 5 - Circuito de tratamento de efluentes (com tanques de decantação e caixa de recirculação de água), instalado em uma serraria, sob a supervisão do CETEM

Com a transferência de tecnologia para a ARGAMIL, as instituições (CETEM e INT) e a equipe técnica diretamente envolvida no desenvolvimento da tecnologia foram contemplados com as parcelas acordadas dos *royalties*.

Logo, em seguida, foi iniciado o projeto de instalação da fábrica de argamassa da ARGAMIL, no Polo Industrial de Santo Antônio de Pádua (RJ).

Os resultados alcançados por esses estudos foram ainda contemplados com duas premiações, ambas em 2005: o Prêmio FINEP de Inovação Tecnológica (Inovação Social – Regional), em Belo Horizonte; e o Prêmio FINEP de Inovação Tecnológica (Menção Honrosa), de âmbito nacional, em Brasília (Figura 6).

Benefícios do Projeto

As empresas e instituições beneficiadas com as inovações tecnológicas resultantes do projeto foram: as dezenas de serrarias existentes na região de Santo Antônio de Pádua, o SINDGNAISSES, a fábrica de argamassas ARGAMIL, a Prefeitura e a Comunidade de Santo Antônio de Pádua (RJ).

Face aos problemas ambientais que causavam, as serrarias da região eram sempre ameaçadas, pelos órgãos ambientais, de serem fechadas. A paralisação de suas atividades traria, como consequência, sérios riscos não somente à própria cadeia produtiva, com perdas econômicas para a região, como também às comunidades locais, pois os funcionários dessas serrarias perderiam seus empregos.



Figura 6 - Na cerimônia de entrega do Prêmio FINEP, a foto mostra, da esquerda para a direita: Flávio Erthal (DRM); João César de Freitas Pinheiro (DNPM); Carlos Peiter, Eduardo Carvalho, Antonio Campos (3 dos membros da equipe do projeto, pelo CETEM); José Carlos da Rocha (da equipe do projeto, pelo INT); Avílio Franco (FINEP); Adão Benvindo da Luz (então Diretor do CETEM) e Carlos Oití Berbert (MCTI)

Além de sanar os problemas ambientais causados pelas serrarias, as Unidades instaladas para tratamento dos efluentes dessas serrarias permitiu: (i) a recuperação do material sólido gerado (à época, cerca de 720 t/mês de finos); (ii) o reaproveitamento de grande parte da água, que atualmente retorna às serrarias para serragem das rochas, representando economia para as empresas. Cabe realçar que:

- o reaproveitamento da água foi também muito importante para as empresas de rochas ornamentais, tendo em vista que a região sofre, frequentemente, com os problemas decorrentes de estiagens prolongadas, além da economia com o custo da água;
- a valiosa colaboração do Departamento de Recursos Minerais do Estado do Rio de Janeiro (DRM-RJ) e o emprego da tecnologia limpa desenvolvida pelo CETEM (instalação de tanques de decantação nas serrarias) favoreceram o licenciamento ambiental para o funcionamento lícito das serrarias da região de Santo Antônio de Pádua, beneficiando aos empresários que as implantaram em suas empresas.

A fábrica da ARGAMIL (Figura 7), para o aproveitamento dos finos provenientes da serragem das rochas, foi instalada no Polo Industrial de Santo Antônio de Pádua e produz, atualmente, 450 t/dia de argamassa, empregando cerca de 80 pessoas, beneficiando o município com a criação de empregos, renda e inclusão social.



Figura 7 - Fábrica de argamassa da ARGAMIL, instalada no Polo Industrial de Santo Antônio de Pádua (RJ)

Processamento de caulins visando suas aplicações industriais

abril/1999 a março/2004

Problema / Desafio

O caulim é uma argila, normalmente de cor branca ou quase branca, contendo um mineral de granulometria muito fina, denominado caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Os caulins são silicatos de alumínio hidratado que englobam, além da caulinita, outras substâncias consideradas como impurezas, tais como areia, ferro e matérias orgânicas. Uma aplicação muito importante do caulim é na indústria de papel, desempenhando a função de preenchimento dos espaços deixados pelas fibras de celulose (função carga), podendo também ser usado como pigmento no revestimento de papéis, onde é um dos responsáveis pelo brilho e alvura de papéis especiais, empregados em revistas, livros e embalagens de fino acabamento (função revestimento). Para esta utilização industrial, o caulim deve apresentar alto índice de alvura (superior a 86%, padrão ISO) e granulometria bem fina, com alto percentual (acima de 80%) de partículas abaixo de $2\mu\text{m}$.

Até a década de 90, a indústria brasileira de papel estava limitada a um único produtor de caulim para revestimento de papel, a CADAM (Caulim da Amazônia S.A.). Em função desse caulim ser extremamente fino (acima de 96% < $2\mu\text{m}$) e com partículas de forma peculiares (lamelares e hexagonais), a tinta de revestimento das indústrias brasileiras de papel tinha que ser elaborada com base nessas características.

Considerando a capacitação técnica e a boa infraestrutura em termos de instalações laboratoriais, com uma diversidade de equipamentos adequados à P&D, o CETEM foi contratado por duas empresas detentoras de jazidas de caulim para o

A Rio Capim Caulim/ Grupo Mendes Júnior (PA) e a Mineração de Caulim Monte Pascoal (BA), com as rotas de processamento de seus minérios, desenvolvidas pelo CETEM, investiram em projetos industriais e estão produzindo caulins com características especiais para aplicação nas indústrias de papel e de catalisadores para refino de petróleo.

desenvolvimento de rotas de processamento de seus minérios, visando a obtenção de produtos para as indústrias petrolífera e de papel. Foram, assim, conduzidos trabalhos, em escalas de laboratório e piloto, com dois tipos diferentes de caulim: (i) caulim sedimentar, proveniente da região de Rio Capim (PA), do Grupo Mendes Júnior e (ii) caulim primário, de Prado (BA), pertencente à empresa Mineração de Caulim Monte Pascoal.

Estratégia de Desenvolvimento

Caulim da Região de Rio Capim (PA) – Grupo Mendes Junior: caulim do tipo sedimentar, apresentando nível de alvura já bem elevado; no entanto, além do ajuste das suas propriedades (alvura, granulometria e viscosidade), fez-se mister estudar o melhor aproveitamento da jazida, para adequação do produto às necessidades da indústria nacional de papel para revestimento.

Primeiramente foi feita uma amostragem representativa da mina que permitisse conhecer as diferentes composições do caulim, em diferentes pontos da jazida. Foram então selecionados o agente dispersor, o valor de pH e a concentração de sólidos, que proporcionassem uma melhor dispersão do caulim na polpa.

Para remoção de contaminantes como quartzo, matéria orgânica e outros, com granulometria superior a 44 μ m, foram considerados dois agentes dispersores (hexametáfosfato de sódio e poliácrlato de sódio), sendo verificado o efeito da dosagem desses, em polpas de diferentes concentrações de sólidos e diferentes valores de pH, visando melhor recuperação do produto fino obtido na operação de peneiramento.

Na fração passante em 44 μ m, foram realizados ensaios em centrífuga de alta intensidade rotacional, tendo sido analisados os efeitos da vazão de alimentação e da concentração de sólidos na polpa de alimentação, bem como da intensidade da centrifugação (através da variação da velocidade de rotação do equipamento), na recuperação em massa do produto fino (< 2 μ m) gerado na operação desse equipamento. Essa fração fina foi submetida à separação magnética de alta intensidade para remoção do ferro magnético presente no caulim, tendo sido verificado o comportamento das variáveis (vazão de alimentação no equipamento e concentração de sólidos na alimentação) em relação à alvura da fração não magnética obtida nessa separação.

Para remoção do ferro coloidal ainda presente no produto não magnético, optou-se pelo processo de lixiviação ácida,

Responsáveis pelas Informações

Antonio Rodrigues de Campos
Eduardo Augusto de Carvalho

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Rodrigues de Campos
Eduardo Augusto de Carvalho
(*Coordenação Técnica*)
Josias Paulo da Silva

Mineração Monte Pascoal

Alberto Norman Alhante
Roberto Rocha

Grupo Mendes Júnior

Milton Costantin

utilizando hidrossulfito de sódio como agente redutor do ferro, em diferentes valores de pH da polpa e de concentração dos reagentes. Para redução do pH da polpa, foi utilizado ácido sulfúrico e sulfato de alumínio, esse também como agente floculante, em diferentes concentrações. A remoção do ferro dissolvido na polpa foi obtida por meio da filtração, em filtro prensa, do produto lixiviado resultante da operação anterior. O ferro solúvel foi removido, juntamente com a água, no filtrado gerado nessa operação e a torta (produto sólido da filtração), depois de seca, representava o produto acabado.

Caulim do Prado (BA) – Mineração de Caulim Monte Pascoal: o caulim de origem primária, da região de Prado apresentava diferentes valores de alvura ao longo da jazida, além de aspecto e viscosidade diferentes daqueles encontrados no caulim sedimentar da jazida de Rio Capim (PA).

Foram realizados ensaios tecnológicos de caracterização do material e testadas rotas de processamento desse caulim primário semelhantes às empregadas para o caulim sedimentar, porém visando o aproveitamento do caulim em diferentes nichos de mercado das indústrias de papel e petrolífera (e.g. para produção de catalisadores para o refino de petróleo). Tendo em vista que a Mineração de Caulim Monte Pascoal dispunha de menor capacidade de investimento, se fez necessário avaliar processos de tratamento alternativos e mais simples, capazes de gerar produtos que atingissem, de forma técnica e econômica, os interesses de mercado da empresa.

Resultados

Caulim da Região de Rio Capim (PA): os melhores resultados de dispersão para esse caulim sedimentar foram obtidos com polpas em pH em torno de 7,0 – valor esse obtido com o uso de carbonato de sódio, uma vez que o caulim naturalmente se mostrou ácido. O poliacrilato de sódio, como agente dispersor, foi capaz de proporcionar maior recuperação da fração passante em peneira de 44 μm .

O caulim desareado (passante na peneira de 44 μm) foi centrifugado de modo a gerar de 75% a 85% de produtos com granulometria < 2 μm , destinados à indústria de papel. Para reduzir o teor de ferro e assim melhorar a alvura do caulim, o produto centrifugado foi submetido à separação magnética de alta intensidade. O ferro livre remanescente foi removido por lixiviação ácida, com pH entre 3,0 e 4,0 obtido com o auxílio do uso de ácido sulfúrico, sulfato de alumínio e do agente redutor do ferro (hidrossulfito de sódio). O ferro solúvel em água foi removido do caulim durante a filtração da polpa em filtros prensa, pois o licor (filtrado) que passava pelas lonas do filtro carregava o ferro solúvel. Essa operação proporcionou ganhos de alvura ISO entre 2 a 3%, gerando produtos com alvuras finais entre 88% e 90% ISO.

Caulim da Região de Prado (BA): em função dos equipamentos disponíveis na empresa Monte Pascoal, a melhor dispersão do caulim bruto, em polpa, foi alcançada com o uso do dispersante hexametáfosfato de sódio e de uma solução 50% de soda como agente regulador do pH. Por ser um caulim primário, a quantidade inicial de partículas > 44 μm se mostrou bastante elevada. De acordo com o local de lavra do caulim na

mina, a fração passante foi classificada em ciclones de modo a gerar de 80 a 98% de produtos finos, com granulometria $< 2 \mu\text{m}$.

O produto mais fino (98% $< 2\mu\text{m}$) não apresentou valores de alvura e viscosidade suficientes para uso na indústria de papel, mesmo após diversas tentativas de separação magnética, delaminação e lixiviação ácida. No entanto, as características da forma (hexagonal e lamelar) das suas partículas permitiu que o produto proporcionasse uma excelente matéria-prima para catalisadores utilizados no refino de petróleo, outra importante indústria consumidora de caulim no Brasil.

Para os produtos mais grossos (80-85% $< 2 \mu\text{m}$), a separação magnética não proporcionou ganho significativo de alvura (máximo de 1% ISO) que justificasse o investimento em equipamentos para esse tipo de processo. A lixiviação ácida com ácido sulfúrico, sulfato de alumínio e hidrossulfito de sódio gerou produtos com alvura entre 86% e 88% ISO e viscosidade adequados ao uso pela indústria de papel.

Benefícios do Projeto

Os excelentes resultados obtidos pelo CETEM, em escala piloto, levaram ambas as empresas (Grupo Mendes Júnior e Mineração de Caulim Monte Pascoal) a investirem em seus projetos na escala industrial.

A Rio Capim Caulim, empresa formada pelo Grupo Mendes Junior com outros investidores, operava desde 1996, com mina em Ipixuna e usina de produção em Barcarena, ambos no estado do Pará. Os resultados da usina piloto do CETEM conduziram à instalação de uma usina protótipo e, posteriormente uma usina industrial, localizada em Barcarena (PA), com uma capacidade instalada de 1 milhão de toneladas/ano. O

sucesso do empreendimento fez com que a empresa adquirisse, em 2010, uma das suas concorrentes, a Pará Pigmentos S.A., também em Barcarena, aumentando sua capacidade anual de 1 para 2 milhões de toneladas/ano, tornando-se a maior empresa de beneficiamento de caulim do mundo, com 99% de sua produção destinada à indústria de papéis especiais.

A Mineração de Caulim Monte Pascoal opera, desde 1993, uma mina em Prado, no extremo sul da Bahia. Os trabalhos do CETEM foram iniciados por ocasião da exploração da jazida, com orientação da amostragem e posterior caracterização do caulim em amostras representativas da jazida. Na sequência, vieram os estudos para melhoria de processo, em uma usina em Bicas (MG), para onde o caulim de Prado era transportado. Por fim, vieram os processos desenvolvidos pelo CETEM, na usina instalada na Bahia, já em funcionamento em 1999, visando a obtenção de novos produtos (catalisadores e papel). Pode-se dizer que essa empresa teve sua origem nos trabalhos do CETEM. Seu principal produto é o caulim extra-fino destinado à indústria de catalisadores para refino de petróleo, mas também na sua linha de produção apresenta produtos especiais utilizados na fabricação de borracha, defensivos agrícolas e revestimento de papel.



Biorreator para tratamento de solos contaminados por petróleo

outubro/1999 a março/2011

Problema / Desafio

As atividades da indústria do petróleo envolvem consideráveis riscos de vazamentos e contaminação de solos, águas subterrâneas e águas superficiais. As diferentes tecnologias para a remediação de solos, atualmente disponíveis no mercado internacional, são bastante limitadas em relação à sua aplicabilidade e eficiência, nos casos de descontaminação de solos, no Brasil. Isso decorre das características tropicais dos solos do país (solos intemperizados, ricos em argilominerais, pouco permeáveis e com alta capacidade de retenção de poluentes), que dificultam a utilização de processos de tratamento convencionais.

O interesse específico da PETROBRAS em reduzir seus passivos ambientais catalisou a colaboração entre equipes de pesquisadores do CETEM/MCTI, do CENPES/PETROBRAS e da EQ/UFRJ, que vêm trabalhando no aperfeiçoamento da tecnologia para a remediação ex-situ de solos tropicais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo. Tal tecnologia envolve a utilização de um biorreator piloto não convencional, de fase sólida, móvel e automatizado, no interior do qual, microrganismos originários do solo promovem reações de biodegradação em condições controladas, que permitem o abatimento dos contaminantes e, até mesmo, a recuperação da qualidade do solo, a ponto de tornar possível seu reuso.

Interesse da PETROBRAS em reduzir seus passivos ambientais catalisou colaboração interinstitucional para a remediação ex-situ de solos tropicais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, culminando com o desenvolvimento de um biorreator não convencional, já testado na Refinaria Duque de Caxias (RJ).

Estratégia de Desenvolvimento

O trabalho tecnológico englobou 4 fases distintas de desenvolvimento: (i) processo biológico de tratamento; (ii) biorreator em escala de bancada (12 kg de capacidade); (iii) redimensionamento do biorreator para escala piloto (800 kg de capacidade); (iv) implantação do biorreator piloto para tratamento de solos contaminados na Unidade REDUC / PETROBRAS.

Primeira Fase: foi avaliada a viabilidade técnica do emprego de um processo biológico, bem como foi realizada a caracterização de dois solos argilosos, contaminados por hidrocarbonetos de petróleo, de forma a indicar os graus de contaminação por compostos orgânicos e por metais. Com vistas a avaliar a possibilidade de aplicação do tratamento biológico, foram identificadas e quantificadas as populações microbianas, bem como verificados os níveis de fertilidade dos solos, e, também, as suas principais propriedades físico-químicas (granulometria, pH, umidade e capacidade de campo). Foram conduzidos, nessa mesma etapa, testes preliminares de biotratabilidade, a fim de se avaliar as respostas dos dois solos à técnica de bioestímulo. Com base nessas respostas e nas propriedades físico-químicas dos sistemas solo/contaminante, um dos solos foi selecionado para ser usado como “solo modelo” (origem SP) de modo a completar outra atividade do projeto, buscando o desenvolvimento e aplicação de um processo biológico.

Ainda nessa fase, procedeu-se ao isolamento e à identificação dos microrganismos originalmente presentes no solo modelo, os quais apresentaram capacidade de degradar o óleo cru. Adicionalmente, novos testes de biotratabilidade foram conduzidos, a fim de se identificar as condições que otimizassem o tratamento, antes que fosse iniciada a segunda fase do projeto, a qual veio privilegiar o desenvolvimento de protótipos e a execução de experimentos de biorremediação em uma escala maior que a até então executada (ensaios *in vitro*).

Segunda Fase: foi feita a avaliação do desempenho, em escala de bancada, de duas diferentes configurações de um biorreator não convencional. A denominação não convencional foi proposta, entendendo que não existiam, até então, no mercado nacional, alternativas eficazes para o abatimento do passivo ambiental resultante da ocorrência de derrames de óleo e derivados em solos de natureza argilosa. O resultado

Responsável pelas Informações

Andréa C. de Lima Rizzo

Equipe do Projeto

CETEM

Andréa C. de Lima Rizzo
(Coordenação Técnica)

Ary Caldas Pinheiro

Claudia Duarte da Cunha

Danielle Reichwald

Fabio Gonçalves dos Santos

Grace Maria de Brito

Jacinto Frangella

Leonard Silva dos Santos

Mario Cesar Pio

Renata da Matta dos Santos

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

PETROBRAS

Adriana Ururahy Soriano

Fernando Oliveira

Frederico Lanza

Monica Linhares

Pedro Veltri Trindade

EQ/UFRJ

Selma Gomes Ferreira Leite



Figura 1 - Unidade de demonstração para biorremediação de solos

principal dessa etapa consistiu na montagem e operação de um protótipo de biorreator (volume útil de 13 litros), que demonstrou a viabilidade do emprego de reatores de fase sólida para a remediação de solos contaminados com petróleo. Adicionalmente, foram estabelecidas as melhores faixas operacionais das variáveis de processo (capacidade de carga, taxa de aeração, agitação, teor de umidade, pH, relação C:N:P, adição de surfatante, adição de materiais estruturantes, e, ainda, o emprego ou não de bioaumento), as quais viabilizaram o tratamento do solo argiloso contaminado por óleo cru, tanto em microcosmo, quanto no protótipo

de biorreator de bancada. Os resultados obtidos nos ensaios realizados no protótipo indicaram reduções entre 13 e 61% nas concentrações iniciais de hidrocarbonetos totais de petróleo, após 42 dias, variando com a técnica adotada.

Terceira Fase: referente à ampliação de escala do biorreator, os esforços foram focados no projeto e na construção de uma unidade de demonstração em escala piloto (biorreator com volume útil de 800 litros – Figura 1) para o tratamento de solos contaminados, a fim de reduzir o consumo de insumos (água, nutrientes e energia) e minimizar a geração

de efluentes e/ou de emissões atmosféricas, de modo a estar em perfeita consonância com os conceitos de sustentabilidade e ecoeficiência adotados pela PETROBRAS. Destacam-se dentre as principais etapas desenvolvidas ao longo dessa fase:

- a avaliação do desempenho de configurações alternativas para sistema eixo/agitador com base no desenho desse mesmo sistema usado no primeiro protótipo de biorreator, bem como a realização de ensaios complementares nesse primeiro protótipo, empregando ainda o solo modelo (SP);
- a seleção e coleta de uma amostra de outro solo contaminado (SE) com a consequente realização de ensaios de biodegradação, objetivando confirmar a versatilidade do protótipo de biorreator desenvolvido — foram constatadas reduções entre 11 a 14% nas concentrações iniciais de hidrocarbonetos totais de petróleo, após 42 dias, variando com a técnica adotada (bioestímulo, adição de material estruturante, dentre outras);
- o projeto, a montagem, a pré-operação, a operação e a avaliação de desempenho de uma unidade de demonstração em escala ampliada (piloto).

Nessa etapa de ampliação de escala, contou-se com a experiência em prototipagem da empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. No primeiro teste realizado na unidade de demonstração com o solo de Sergipe e utilizando-se a técnica de bioestímulo associada à incorporação de material estruturante (serragem), foi verificada uma redução de 35% na concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo, após 42 dias de processo.

Quarta Fase: englobou as etapas de pré-operação e operação do sistema (Figura 2), conduzidas na Refinaria Duque de Caxias (REDUC), respectivamente nos períodos de junho a setembro/2009 e de abril/2010 a março/2011. Em março/2011 a unidade de demonstração foi transferida, da REDUC para o CETEM, e o biorreator foi submetido a uma etapa de manutenção geral. Nessa ocasião, mais duas bateladas de ensaios foram conduzidos, gerando dados complementares para a validação da tecnologia proposta. Foram também realizados: (i) um estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE) preliminar para confirmar a viabilidade ou não de implantação do biorreator em outras unidades operacionais da PETROBRAS e correlacionar a viabilidade com a escala do sistema em diferentes cenários regionais; (ii) uma análise detalhada das potencialidades e limitações da tecnologia proposta.

Tecnicamente, vale destacar que o conjunto de resultados obtidos no total das 7 bateladas realizadas no biorreator piloto (pré-operação - 1; operação - 4; manutenção - 2), em condições distintas de operação, tipo e grau de intemperização do contaminante e níveis variáveis de atividade microbiana, permitiu estabelecer faixas de aplicação da tecnologia de tratamento, bem como definir suas limitações. Obteve-se, assim, um protocolo orientador simplificado e validado de tratamento de solos contaminados no biorreator piloto.

A despeito da importância de se tratar solos, devolvendo sua capacidade de suporte à vida, ainda não há no país um nível de conscientização que estimule a prática do reuso, como acontece, por exemplo, em países como a Alemanha e Holanda, nos quais essa prática se constitui em realidade lucrativa. Assim, torna-se evidente que, hoje,



Figura 2 - Implantação e operação do biorreator na REDUC

no Brasil, a recuperação de solos ainda não é sinônimo de receita, realidade essa que impacta fortemente a viabilidade de aplicação de tecnologias como a proposta neste projeto.

Considerando-se o cenário atual em nosso país, o tratamento de solos em biorreatores só se viabiliza economicamente em situações muito particulares, nas quais a oferta de tecnologias é pequena e o mercado de tratamento de resíduos é pouco competitivo (ex.: estado do Amazonas). Ainda há necessidade, no entanto, de realização de testes complementares no sistema de tratamento que aproximem a tecnologia

proposta desse mercado para o qual sua aplicação se mostra mais viável. Por esse motivo, encontra-se em andamento, no presente momento, uma análise do desempenho do biorreator para diferentes cenários de contaminação (contaminação recente ou antiga, tipo de contaminante, tipo de solo) e de oferta tecnológica (disponibilidade de tecnologias de tratamento, distância do local da contaminação, dentre outras).

Resultados

Além do já mencionado, cabe ressaltar como importantes resultados:

- a validação da tecnologia de tratamento de solos contaminados em biorreator;
- a implantação do equipamento piloto móvel e automatizado em Unidade da PETROBRAS;
- a disponibilização de tecnologia para a redução dos resíduos acumulados, indicador indispensável à obtenção da excelência na gestão de segurança, meio-ambiente e saúde, meta corporativa explicitada no Plano Estratégico da PETROBRAS (2007-2015).

Este projeto gerou a patente PI 0502090-5A, publicada em 2007 com o título “Biorreator horizontal e processo de biorremediação de solos argilosos utilizando dito biorreator”, tendo a PETROBRAS como depositante e, como inventores, membros da equipe do projeto. O trabalho foi também ganhador do Prêmio “Inventor de 2006”, concedido pela PETROBRAS.

O equipamento piloto, especialmente desenvolvido para o tratamento de solos tropicais, comporta 800 kg de solo, apresenta elevada eficiência de remoção de contaminantes quando comparado a outros sistemas biológicos de tratamento (eficiência variável com o tipo de solo, características e teor de contaminantes), exige baixa incorporação de água (≈ 100 L/mês) e reduzido consumo energético mensal (90 kWh).

Benefícios do Projeto

O biorreator desenvolvido, equipamento móvel e automatizado, é um símbolo de inovação tecnológica, pois representa uma alternativa tecnicamente adequada e economicamente viável ao tratamento de solos tropicais contaminados por hidrocarbonetos de petróleo e/ou derivados (“resíduos de poluição”). Por suas características de fácil operação e mobilidade, certamente poderá contribuir para a redução dos passivos ambientais da PETROBRAS.

O equipamento e a tecnologia poderão ser utilizados especialmente em áreas remotas, em que a oferta de alternativas de remediação de solos é ainda mais limitada. Destaca-se, no entanto, que a posterior utilização do biorreator em escala industrial, só poderá ser considerada mediante realização de estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE), seguida de processo de nova ampliação de escala.







Novo Milênio



Recuperação ambiental de áreas mineradas: tecnologia inovadora aplicada à indústria carbonífera

janeiro/2000 a dezembro/2003

Parcerias entre órgãos governamentais e o setor privado viabilizaram o Plano Diretor para Recuperação Ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense, com implantação dos sistemas de gestão ambiental em mineradoras de carvão e com treinamento de suas equipes técnicas, não só induzindo modificações nos processos de beneficiamento mineral e disposição de resíduos, mas ainda trazendo soluções inovadoras para a previsão, prevenção e mitigação da geração de drenagem ácida de mina.

Problema / Desafio

A execução de projetos ambientais, integrados, para recuperação de áreas mineradas, é uma prática relativamente recente em todo o mundo. Internacionalmente, os projetos dessa natureza iniciaram-se, em maior escala, na década de 60. Os primeiros trabalhos de recuperação, no Brasil, ocorreram em meados da década de 1970. Desde então e até final da década de 1980, a recuperação de áreas mineradas consistiu, principalmente, da recomposição paisagística e recuperação da cobertura vegetal.

A partir da década de 1990 ganhou expressão internacional o conceito de que um projeto de recuperação ambiental de áreas mineradas é uma tarefa multidisciplinar e deve incorporar, necessariamente, o aprimoramento dos métodos de planejamento de lavra, beneficiamento mineral e disposição de rejeitos e estéreis, muitas vezes implicando em uma mudança radical na maneira de planejar o empreendimento mineiro. Apenas a partir do final dessa década, foi definitivamente reconhecida a importância de planejar, implementar e revisar os projetos de recuperação de áreas mineradas ao longo de todo o ciclo de vida, desde o planejamento até o fechamento do empreendimento mineiro.

No Brasil, já foram dados os primeiros passos nesse sentido, mas há ainda um longo caminho a ser percorrido na implantação de tecnologias para a mitigação das consequências ambientais das atividades da indústria mineral. Entre essas consequências, a drenagem ácida é uma das maiores enfrentadas pela indústria minero-metalúrgica em diversas partes do mundo. Ela ocorre em áreas nas quais o mineral a ser extraído

encontra-se sob a forma de sulfetos ou quando sulfetos de ferro estão presentes na rocha encaixante. Os resíduos de minas (estéreis e rejeitos provenientes do beneficiamento), ricos em sulfetos de ferro, ao ficarem expostos à penetração de água e ar, oxidam-se produzindo íons sulfato e acidez.

Dois aspectos assumem grande importância quando da avaliação dos impactos ambientais causados pela geração de drenagem ácida: (1) o fato de que o impacto não fica restrito à área minerada, influenciando, através da contaminação dos cursos d'água superficiais e subterrâneos, áreas circunvizinhas ao empreendimento e (2) a reação química envolvida no processo é lenta, o que implica que o fenômeno pode ocorrer durante anos, mesmo depois de esgotado o depósito mineral. Alia-se a esses o fato de que a acidez e contaminação da água com metais dissolvidos inviabiliza seu uso para fins recreativos, agrícolas e de consumo.

A probabilidade de geração de drenagem ácida, quando avaliada na fase de planejamento do empreendimento mineiro, permite melhor gerenciamento da disposição dos resíduos, bem como a adoção de alternativas para a apropriada mitigação e controle. Essas medidas, além de minimizarem os impactos ambientais ao longo da vida útil da mina, facilitam as operações de recuperação de áreas mineradas, por ocasião do encerramento das atividades. Mesmo após o início da geração de drenagem ácida é tecnicamente possível minimizar seus efeitos e recuperar as áreas atingidas. As soluções técnicas, no entanto, não são sempre de baixo custo ou de efeito imediato, embora sejam possíveis, se baseadas em um planejamento equilibrado que leve em conta o conhecimento técnico-científico, o estudo de experiências anteriores e as boas práticas de engenharia, aliadas a um orçamento e cronograma adequados.

Em resposta à demanda do Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina (SIECESC) e em conjunto com o *Canada Centre for Mineral and Energy Technology* (CANMET) e o Núcleo de Análise de Sistemas Ambientais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NASA/UFRJ), o CETEM desenvolveu trabalhos pioneiros no país, que envolveram: (i) elementos de diagnóstico ambiental; (ii) proposição de soluções de engenharia inovadoras e (iii) treinamento de equipes técnicas na recuperação ambiental de áreas mineradas, onde ocorre a drenagem ácida de mina.

Responsáveis pelas Informações

Paulo Sergio Moreira Soares
(CETEM)

Cleber José Baldoni Gomes
(SIECESC)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Flavia Maria de Fátima Nascimento

Juliano Peres Barbosa
(*in memoriam*)

Laura de Simoni Borma

Maria Dionísia Costa dos Santos

Mario Valente Possa

Paulo Sergio Moreira Soares
(*Coordenação Técnica*)

Roberto de Barros Emery Trindade

Rose Mary Gondim Mendonça

Vicente Paulo de Souza

Zuleica Carmen Castilhos

CPRM

Antonio Silvio Jornada Krebs

CANMET

Errol van Huyssteen (*in memoriam*)

SIECESC

Cleber Jose Baldo Gomes

Fernando Luiz Zancan

Luiz Carlos Gomes Franca

NASA/UFRJ

Gustavo Henrique de Sousa Araujo

Josimar Ribeiro de Almeida

Lais Alencar de Aguiar

Estratégia de Desenvolvimento

O projeto foi conduzido em três fases, a saber:

Fase 1: em parceria com o CANMET e a CPRM, o CETEM desenvolveu o projeto conceitual para recuperação ambiental da Bacia Carbonífera Sul Catarinense que teve o caráter de um plano diretor. As dez empresas de mineração, então ativas no sul do estado de Santa Catarina, operavam mais de vinte instalações de lavra e beneficiamento de carvão, às margens dos rios das bacias do Araranguá, Urussanga e Tubarão.

Como resultado, foi elaborado um diagnóstico sobre o desempenho ambiental das instalações de mineração, na região, e apresentadas recomendações para melhorar esse desempenho. Os documentos contendo informações e sugestões técnicas para a gestão das águas, efluentes e rejeitos sólidos em cada uma das mineradoras foram produzidos ainda em 2000.

Foram, também, realizadas sessões de treinamento técnico em Criciúma (SC) e no Rio de Janeiro (RJ), dirigidas aos profissionais das empresas de mineração, do DNPM e da CPRM, com a presença de especialistas canadenses e brasileiros. Os temas tratados foram, entre outros, a hidrogeologia para a mineração e a gestão ambiental em empreendimentos minerais. Essa fase foi fundamental para as fases subsequentes da recuperação ambiental da região carbonífera sul catarinense.

Fase 2: iniciada em 2001, cada uma das dez empresas mineradoras escolheu uma de suas áreas para que fossem aprofundados os estudos de diagnóstico ambiental sugeridos na primeira fase. Foram elaborados, pelo CETEM, dez relatórios contendo

recomendações técnicas específicas para cada empresa englobando, além dos aspectos ambientais, sugestões para o aprimoramento do desempenho das instalações de beneficiamento de carvão. Muitas dessas recomendações foram implantadas nas instalações diagnosticadas.

Fase 3: o CETEM elaborou um projeto conceitual para instalações envolvendo processos convencionais e processos passivos de tratamento de efluentes da mineração e prestou assessoria às empresas mineradoras de carvão da região no processo de implantação de sistemas de gestão ambiental, com base na norma ISO 14001. Como resultado, todas as empresas carboníferas possuem, atualmente, certificação ambiental que atende à norma ISO 14001.

Resultados

Foram estimuladas e exercitadas parcerias interinstitucionais entre órgãos governamentais, (nacionais e internacionais) e o setor privado. Os trabalhos conjuntos, além da implantação dos sistemas de gestão ambiental, com treinamento de equipes técnicas, induziram transformações nas práticas dos processos de beneficiamento mineral e disposição de resíduos nas empresas da região carbonífera do sul catarinense.

Benefícios do Projeto

Os trabalhos realizados pelo CETEM e instituições parceiras contribuíram para o aperfeiçoamento do desempenho ambiental e de processos de beneficiamento mineral da indústria carbonífera nacional, por meio da indicação e implantação de soluções técnicas inovadoras para a previsão, prevenção e mitigação da geração de drenagem ácida de mina.

A parceria com setor privado propiciou, ainda, a transferência de tecnologia de ponta para recuperação ambiental de áreas mineradas e o treinamento de equipes técnicas de unidades mineiras influenciou, positivamente, nas práticas de gestão ambiental e de processos da indústria mineral.

As atividades para recuperação ambiental das áreas mineradas para carvão, no estado de Santa Catarina, já demonstraram consequências positivas e, certamente, trarão maiores frutos no futuro, uma vez que está, em curso, a realização de um programa coordenado de ações conjuntas, de maior envergadura, envolvendo todas as partes interessadas. É, sem dúvida, uma iniciativa multidimensional, em que os aspectos técnicos e ambientais associam-se fortemente aos econômicos e sociais.

A escolha das melhores alternativas técnicas deve levar em conta as necessidades das empresas, das agências ambientais e reguladoras, dos comitês gestores da Bacia Carbonífera e da comunidade, cada qual com o papel que lhe cabe.



Preparação de beta-cetoésteres superiores por transesterificação com argilas naturais, reutilizáveis como catalisadores e álcoois

setembro/2000 a outubro/2001

Comunhão da síntese orgânica com a tecnologia mineral resultou na utilização de argilas naturais brasileiras, como catalisadores eficazes e reutilizáveis, em processos de transesterificação de derivados de carboidratos, apresentando potencial aplicabilidade em reações com biodiesel.

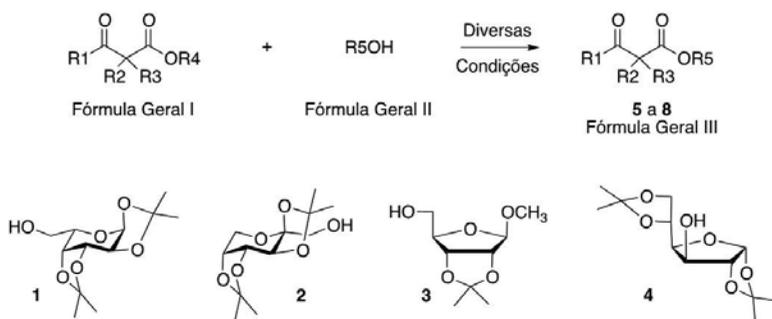
Problema / Desafio

A reação de transesterificação é um processo de transformação de um éster em outro éster, catalisada por ácidos ou bases. Vários catalisadores são relatados na literatura para esta reação, como por exemplo, dimetilaminopiridina, triflato de difenilamônio, amberlist-15, hexametilenotetramina. Tendo em vista aspectos relativos à demanda ambiental atual, vários grupos iniciaram estudos com catalisadores sólidos inorgânicos para reações orgânicas, como por exemplo, zeólitas, óxidos metálicos e argilas. Assim, é grande o interesse em muitas áreas da química orgânica por catalisadores eficientes, de baixo custo, não tóxicos, utilizáveis em condições reacionais brandas, que sejam de fácil recuperação e reutilizáveis. Estes catalisadores são ditos ambientalmente recomendáveis, como são por exemplo, argilas modificadas como caolinitas (montmorilonitas K-10), alumina, sílica e hidrocalcitas usadas como catalisadores em reações de transesterificação.

O desafio deste trabalho foi demonstrar que argilas naturais brasileiras podem ser utilizadas, eficientemente, para a reação de transesterificação de β -cetoésteres com carboidratos.

Estratégia de Desenvolvimento

Inicialmente, preparou-se os acetonídeos dos carboidratos (**1 - 4**, Fórmula Geral II, Esquema 1) que foram obtidos diretamente a partir dos seus respectivos monossacarídeos por métodos já descritos na literatura.

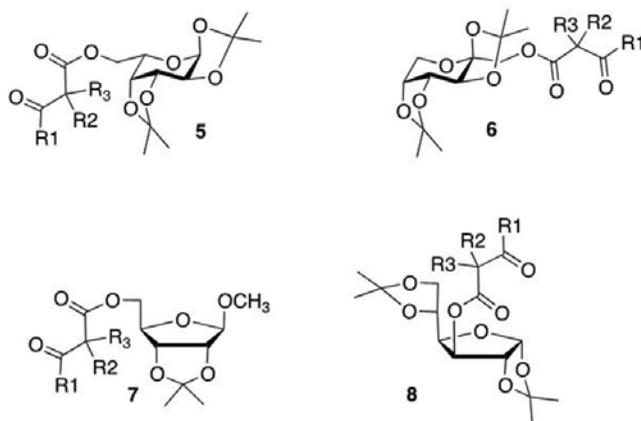
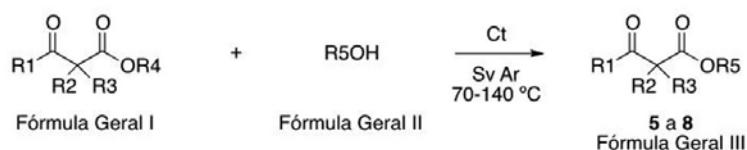


Esquema 1 - Obtenção dos carboidratos transesterificados

Uma vez obtidos os alcoóis quirais derivados de carboidratos **1 - 4**, foram efetuadas as reações de transesterificação com os β-cetoésteres etílicos (Fórmula Geral I, Esquema 1).

Os acetonídeos foram dissolvidos em tolueno (20 mL/g de acetonídeo) e, em seguida, foram misturados com 1,5 equivalentes de β-cetoésteres etílicos (Fórmula Geral I, Esquema 1), adicionando-se ao meio a argila apropriada (Esquema 2).

Foram utilizados três tipos de argilas naturais das classes montmorilonita K-10, esmectita, atapulgita e vermiculita e o catalisador químico dimetilaminopiridina, que se mostraram catalisadores eficientes e reutilizáveis, em condições térmicas (tolueno em refluxo).



Esquema 2 - utilizado nas reações de transesterificação catalisadas por argilas

Responsável pelas Informações

Fernando de Carvalho da Silva

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Roberto Cerrini Villas Bôas

(Coordenação Técnica)

Wilma de Carvalho Pereira

UFF

Fernando de Carvalho da Silva

Renata de Souza Rianelli

Vitor Francisco Ferreira

O sistema foi aquecido por 48 horas e os rendimentos das reações variaram entre 22 e 98 %. Por fim, após as reações, foi efetuada filtração e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O óleo resultante foi purificado por cromatografia em coluna de silicagel do tipo “flash” eluindo-se com uma mistura de hexano/acetato de etila (9:1) como gradiente. Cabe ressaltar que as argilas utilizadas neste trabalho têm sido alvo de diversas pesquisas tanto sob o ponto de vista das suas propriedades físico-químicas, como o de sua utilização como catalisadores em reações de transferência de diazo.

Resultados

Analisando-se a Tabela 1 pode-se observar que a vermiculita e a atapulgita foram as argilas de melhor desempenho. Em uma análise geral, pode-se dizer que a vermiculita foi a argila mais eficiente dentre as estudadas. Isto pode ser explicado pela sua maior área superficial 119,67 m²/g em relação à esmectita, com área superficial de 68,88 m²/g e à atapulgita, com área superficial de 49,30 m²/g. Adicionalmente, as reações foram mais eficientes para álcoois primários do que secundários, e seus rendimentos químicos são dependentes da estrutura do carboidrato. Deve-se ressaltar que as

argilas foram reutilizadas nas diversas reações efetuadas, mantendo sua eficiência.

Benefícios do Projeto

A obtenção de β-cetoésteres derivados de carboidratos, via reações de transesterificação com álcoois derivados de acetonídeos de carboidratos, promovidas por aquecimento convencional, utilizando-se argilas dos tipos esmectita, atapulgita e vermiculita como catalisadores, mostrou-se bastante eficiente e produziu os β-cetoésteres em bons rendimentos de até 98%. Em outubro/2001 foi depositado o pedido de patente junto ao INPI tendo sido concedida, em 2013, a carta-patente PI 0110309-1 para o “Processo de preparação de beta-cetoésteres superiores por transesterificação com argilas naturais reusáveis, como catalisadores e álcoois”, cujos inventores são os membros da equipe deste projeto.

Em continuidade, o estudo dessas reações com as argilas recuperadas e reutilizáveis mostrou-se bastante eficaz, evidenciando que estes catalisadores são ambientalmente recomendáveis. Tal metodologia pode vir a ser interessante na transesterificação de biodiesel e triacilglicerídeos.



Tabela 1 - Resultados obtidos nas reações de transesterificação

Catalisador	R5 = 1	R5 = 2	R5 = 3	R5 = 4
Esmectita	R1=CH3; 76% R1=Ph; 89%	R1=CH3; 93%, 98%, 95% R1=Ph; 91%	R1=CH3; 73% R1=Ph; 72%	R1=CH3; 50% R1=Ph; 78%
Atapulgita	R1=CH3; 86% R1=Ph; 82%	R1=CH3; 99%, 98%, 99% R1=Ph; 87%	R1=CH3; 93% R1=Ph; 75%	R1=CH3; 50% R1=Ph; 80%
Montmorilonita K-10	R1=CH3; 86%	R1=CH3; 50%	R1=CH3; 36%	-----
DMAP	R1=CH3; 86% R1=Ph; 89%	R1=CH3; 99% R1=Ph; 30%	R1=CH3; 62% R1=Ph; 47%	R1=CH3; 81% R1=Ph; 22%
Vermiculita	R1=CH3; 98% R1=Ph; 82%	R1=CH3; 93%, 98%, 94% R1=Ph; 98%	R1=CH3; 93% R1=Ph; 76%	R1=CH3; 51% R1=Ph; 82%

Efeito da aplicação “in situ” de corretivos fosfatados na mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados

dezembro/2000 a fevereiro/2001

Problema / Desafio

A acumulação de metais pesados em solos e seu transporte através da matriz do solo, resultando em contaminação da água subterrânea, são ameaças potenciais à saúde humana. Nesse âmbito, bio-disponibilidade e mobilidade constituem-se em duas preocupações concorrentes, porém distintas. Dentre as tecnologias de remediação disponíveis para sítios contaminados, a aplicação de corretivos fosfatados foi identificada como umas das técnicas potencialmente mais eficientes para remediação “in situ”, por ter um custo-benefício favorável.

Esses corretivos, disponíveis em várias formas, são ambientalmente amigáveis e simples de serem utilizados. Os mecanismos envolvendo a imobilização de metais pesados pela aplicação de corretivos fosfatados são a complexação à superfície e a precipitação química, decrescendo a lixiviação de metais pesados e a bio-disponibilidade. Estudos reportados na literatura demonstraram que: (a) o Pb reage com o P em solução, formando um mineral piromorfito estável, e por conseguinte, a solubilidade do fosfato de rocha dita a sua própria eficiência em imobilizar o Pb, inferindo um mecanismo de precipitação química; (b) em adição a outras propriedades físico-químicas do sistema, enquanto que a precipitação química depende de produtos de solubilidade, a sorção de metais pesados envolve a adsorção (que inclui complexação à superfície de esfera externa ou interna), precipitação ou co-precipitação à superfície, e difusão intra-partícula, ocorrendo concorrentemente ou simultaneamente; (c) no pH natural da rocha fosfática (pH 8,7), a concentração de íons fosfato

Com custo-benefício favorável, foi testada e registrada, pela primeira vez, a imobilização de chumbo e outros metais pesados pela aplicação “in situ” de corretivos fosfatados em local altamente contaminado, a noroeste da cidade de Jacksonville (EUA).

em solução é baixa e a imobilização de Pb é relativamente lenta, mas eficiente, refletindo mecanismos de complexação à superfície e nucleação; (d) em valores de pH baixos (3,7), a rocha fosfática dissolve e a imobilização de Pb é instantânea com formação de mineral piromorfítico; (e) em valores de pH intermediário (5,7), a eficiência da rocha fosfática para imobilizar Pb é relativamente mais baixa devido à transição entre precipitação química e complexação à superfície.

Embora já existisse bastante informação sobre os mecanismos e requisitos envolvidos na imobilização de metais pesados utilizando corretivos fosfatados, não se tinha registrada sua implementação “in situ”.

Financiado pelo Instituto de Pesquisa do Fosfato da Flórida (EUA) e conduzido em colaboração entre o CETEM e o Departamento de Ciência do Solo e Água/Universidade da Flórida, o trabalho teve como desafio avaliar a eficácia da aplicação de corretivos fosfatados “in situ” em sítio altamente contaminado com chumbo e outros metais pesados.

Estratégia de Desenvolvimento

O sítio estudado, com uma área de aproximadamente 4.100 m², localizava-se a noroeste da cidade de Jacksonville, num local topograficamente plano com um ligeiro escoamento superficial de oeste para sudoeste. Havia sido exposto à contaminação de Pb e outros metais pesados pela sua proximidade a um posto de gasolina nos anos 30 e por ter sido usado para reciclagem de baterias e descarte de óleo nos anos 40. Os níveis de Pb total eram elevados, mas restritos à superfície, enquanto que as análises da água subterrânea indicavam que o Pb não havia sido lixiviado. O nível da água subterrânea variava entre 1 e 2 m abaixo da superfície devido a flutuações das chuvas, e uma camada argilosa entre 2 e 4 m restringia o movimento vertical da água para o aquífero mais profundo. O sítio era dominado por solo urbano sem estrutura (Spodosolo arenoso, silícico, ligeiramente alcalino, com alta porcentagem de matéria orgânica e uma grande variabilidade na concentração de elementos na camada de 0-10 cm). A caracterização mineralógica por difração de raios X revelou a presença de CaCO₃ e PbCO₃ (cerussita) na fração do solo mais grosseira (>1000 µm), o que se revelava consistente com sua alcalinidade. A concentração total dos principais poluentes excedia o nível (7.500 mg/kg) regulamentado pela EPA-*Environmental Protection Agency* (EUA) e os níveis

**Responsáveis pelas Informações
e Equipe do Projeto**

CETEM

Ricardo Melamed

Universidade da Flórida (EUA)

Lena Q. Ma

de TCLP-Pb (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*), que correspondem à bio-disponibilidade do chumbo, estavam bem acima do nível máximo recomendado (5 mg/L).

Os tratamentos foram estabelecidos nas zonas mais contaminadas do sítio, em unidades circulares com aproximadamente 4 m² de área. Os corretivos fosfatados foram aplicados a cada unidade experimental, a uma taxa solo/massa de 1,5 Pb/P (aproximadamente 3.000 mg P/kg solo para uma concentração média de 5.080 mg/kg solo), com base em testes de laboratório. Metade da quantidade de P foi aplicada na forma de H₃PO₄ a todas as unidades, misturando o referido ácido a 25 L de água, pulverizando a solução uniformemente na área e cobrindo com plástico para manutenção da umidade nas camadas superficiais. Aproximadamente 37 dias após a primeira aplicação, a segunda metade do corretivo foi aplicada em 3 tratamentos: na forma de H₃PO₄ em **T1**, na forma de Ca(H₂PO₄) em **T2**, e na forma de rocha fosfática a 5% misturada à profundidade de 20cm em **T3**.

Poços de monitoramento (MW1, MW2 e MW3) foram instalados no centro de cada unidade e outros poços (MW 4 a MW 10) foram também instalados em pontos diferenciados, no mesmo sítio. Os poços consistiam de tubos de PVC com 1,9 cm de diâmetro interno e 2 m de comprimento. Dois poços já existiam no sítio desde 1998.

As concentrações de Pb na superfície do solo quando da aplicação dos corretivos fosfatados são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de Pb na superfície do solo no local de controle e sob os poços de monitoramento

Poços de Monitoramento	Concentração de Chumbo (mg de Pb / kg de solo)
Controle (T0)	9,635
MW1-T1	4,594
MW2-T2	20,628
MW3-T3	5,027
MW4	3,314
MW5	3,037
MW6	5,483
MW7	6,916
MW8	5,842

Três amostras de solo foram coletadas, com a utilização de uma sonda, em 6 camadas (0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60 e 60-80 cm) das 3 unidades tratadas e da unidade controle (**T0**). Amostras de água subterrânea foram coletadas com uma bomba de sucção de cada um dos 10 poços de monitoramento, antes (dia 0), a 7, 15, 30, 37, 120, 210, 330 dias após início da aplicação dos corretivos fosfatados. A técnica de extração sequencial foi utilizada para avaliação do efeito dos corretivos fosfatados na distribuição de metais em várias fases (troçável, carbonática, óxidos de Fe, orgânica e residual). O fracionamento químico foi conduzido para compreensão dos mecanismos da aplicação dos corretivos e consequentes transformações no comportamento dos metais pesados no solo. O fracionamento (extrações em tubos centrífugos de 40 mL) foi conduzido nas amostras coletadas de cada tratamento a 6 camadas, aproximadamente 210 dias após aplicação dos corretivos.

A TCLP, estabelecida pela EPA em 1990, para determinar a mobilidade de fases orgânicas e inorgânicas de um dado metal pesado em rejeitos multifásicos, foi utilizada para avaliar a eficiência do corretivo fosfatado na bio-disponibilidade do chumbo.

Resultados

As concentrações de chumbo, após um ano à imposição dos tratamentos com fosfato eram mais elevadas na segunda camada de solo, de 10-20cm, do que na primeira camada, e atingiram concentrações de 31, 17, 22 e 12 g/kg de solo, nos tratamentos T0, T1, T2 e T3, respectivamente (Figura 1).

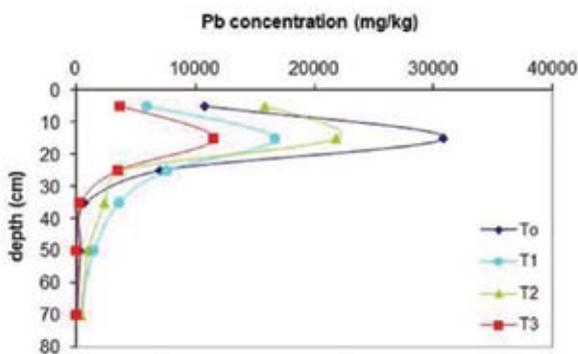


Figura 1 - Concentrações de Pb no perfil do solo: no controle T0 e nos 3 tratamentos que receberam corretivos fosfatados T1, T2 e T3

A aplicação de corretivos fosfatados teve o impacto esperado no pH do solo arenoso com baixo poder tamponante. Dentre todos os tratamentos, T1 promoveu o maior decréscimo no pH do solo à superfície, enquanto o T3 promoveu o mínimo decréscimo. A faixa de valores de pH à superfície do solo, durante todo o período amostrado variou de 6,5-7,0 em T0 a 4,4-5,0 em T1, 5,0-5,5 em T2, e 5,5-5,7 em T3. Essas variações, a camadas mais profundas, foram atribuídas a vários fatores em adição às fontes de corretivos fosfatados,

tais como, condições de oxi-redução, flutuações na água subterrânea, níveis mais baixos de CO_3 , em comparação à superfície e possivelmente os efeitos de sorção-dessorção de metais durante a lixiviação.

Os resultados do fracionamento químico e dos testes de TCLP-Pb são mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

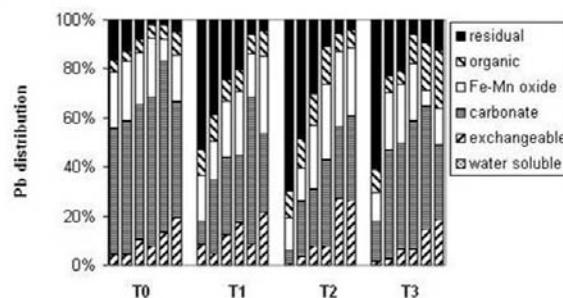


Figura 2 - Distribuição de Pb nos solos em diferentes profundidades

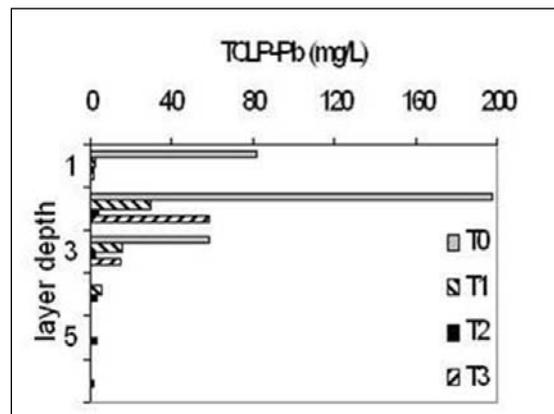
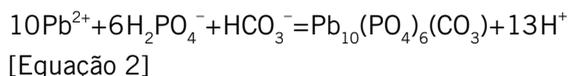
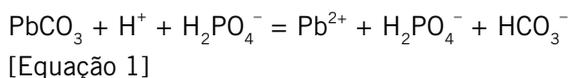


Figura 3 - TCLP-Pb nos solos em diferentes profundidades

Os resultados indicaram que em T0, o chumbo estava principalmente associado com a fração carbonato em todo o perfil do solo (50-70%). As imagens de MEV (microscopia eletrônica de varredura) e respectivos DEX (dispersão de elétrons por raios-X) de T0 na camada de 0-10 cm do

solo, confirmaram a presença de cerussita. À superfície, todos os tratamentos com P foram capazes de modificar a partição de Pb da fase não-residual/potencialmente bio-disponível para a fase residual/indisponível. Nesse âmbito, a principal transformação foi o decréscimo do Pb associado com a fase carbonato até 40%, enquanto que a fase residual foi acrescida de até 60%, consistente com a estratégia planejada de dissolver a cerussita com ácido fosfórico, permitindo assim a precipitação geoquímica da piromorfita, de acordo com as reações 1 e 2, já descritas na literatura.



A microscopia e o mapeamento de elementos mostraram a presença de piromorfita e a associação de Pb e P na camada de 0-10 cm de solo em T3. A TCLP-Pb, nessa camada, ficou abaixo do nível regulamentado pela EPA (5 mg/L), em todas as unidades experimentais tratadas com corretivos fosfatados. Esses resultados foram de grande importância com respeito ao parâmetro bio-disponibilidade, pois a superfície do solo é a principal camada de contato com os animais e o homem.

O teor do chumbo associado aos óxidos de ferro e manganês foi reduzido em cerca de 10% na superfície, com aplicação dos corretivos fosfatados. A redução de Pb nesta fase geoquímica pode ser atribuída à dessorção do metal da superfície oxidada, como consequência da redução no pH do sistema devido às adições de ácido fosfórico e devido à precipitação de P com o Pb solúvel (equações 1

e 2) e/ou à formação direta de piromorfita via Pb adsorvido na superfície oxidada.

A eficiência dos corretivos na imobilização de Pb decresceu à profundidade, refletido pela redução progressiva da fase residual, embora essa fase ficou ainda aumentada de até 20%, à camada de 30-40 cm, em comparação com o controle. Os níveis de Pb foram bastante superiores na camada de solo de 10-20 cm em todos os tratamentos. Portanto, o consumo de P à primeira camada, parece ter suprimido a disponibilidade de P para eficiência de imobilização continuada na segunda camada. De fato, os níveis de P eram mais altos à superfície do que na camada de 10-20 cm. Em consonância com a distribuição de Pb no fracionamento químico, os níveis de TCLP-Pb aumentaram à camada de 10-20 cm de solo das unidades tratadas. No entanto, o TCLP-Pb das amostras coletadas em T2 permaneceram abaixo do nível regulamentar, mesmo na segunda camada.

O Pb associado às fases trocável e óxidos de Fe-Mn aumentaram na camada mais profunda de solo. Esse aumento correspondeu de 5% na superfície a 20% na última camada, em todos os tratamentos. O Pb associado aos óxidos de Fe-Mn aumentaram de aproximadamente 15% na superfície a 30% na última camada, enquanto que em T0, o Pb nessa fase na verdade foi aumentado de aproximadamente 5%. Em geral, essas transformações poderiam ser resultado do decréscimo do pH nas unidades tratadas, promovendo a lixiviação do Pb enquanto o P ficou retido pela complexação de esfera interna devido às diferenças de padrão de transporte entre Pb e P em baixo valor de pH e, portanto, baixa eficiência na imobilização de Pb em camadas inferiores. Embora haja evidências para essa hipótese,

a complexidade do sistema não permite comprovação definitiva da mesma baseando-se nos dados de campo.

Os valores de pH da água subterrânea (Tabela 2) indicam que o pH decresceu de 5,06 a 4,35, 5,25 a 3,99 e de 4,77 a 4,34 no MW1, MW2 e MW3, respectivamente, após 7 dias da aplicação do ácido fosfórico.

A importância do pH pode ser ilustrada pela distribuição de zinco no perfil de solo (Figura 4).

O Zn associado ao carbonato decresceu enquanto que o Zn trocável nas unidades tratadas aumentou (T1>T2>T3), nas várias camadas de perfil do solo. Este acréscimo no Zn trocável paralela a diminuição em pH na superfície do solo e, de forma geral, o pH da água subterrânea que também consubstancia o papel do decréscimo de pH na lixiviação de metais, associado ao tratamento com ácido fosfórico. Como resultado, a análise da água subterrânea mostra (Tabela 3)

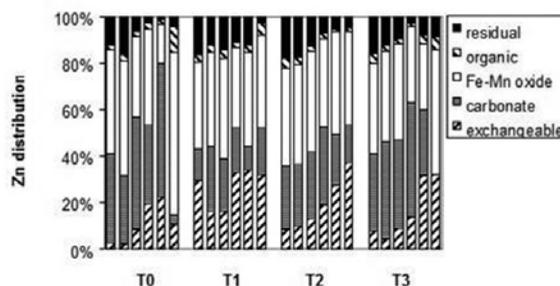


Figura 4 - Distribuição de Zn nos solos tratados com rochas fosfáticas em diferentes profundidades

concentrações de Zn e Cd mais elevadas em MW1/T1 do que em MW2/T2 e do que em MW3/T3, enquanto que a concentração de metais nos outros poços são relativamente baixas, exceto em MW8 e MW4. As flutuações observadas na concentração de Cd, Cu e Zn (Tabela 3) e Pb (Tabela 4) foram paralelas, em geral, às flutuações de pH.

A flutuação em metais pesados, durante o período amostrado, foi também observada no poços MW4 e MW8 com altos níveis

Tabela 2 - pH da água subterrânea nos 10 poços antes (dia 0) e após aplicação dos fosfatos

Poço	pH				
	Dias após tratamento				
	0	7	120	210	330
MW1-T1	5,06	4,35	5,38	4,04	3,63
MW2-T2	5,25	3,99	5,29	3,97	3,59
MW3-T3	4,77	4,34	5,11	4,88	3,89
MW4	-	5,66	6,01	5,56	6,43
MW5	4,99	5,90	5,88	5,72	5,68
MW6	-	6,05	5,91	6,27	5,55
MW7	6,19	6,58	6,72	6,58	6,4
MW8	5,69	4,62	5,65	5,55	5,01
MW9	5,34	5,00	6,08	5,62	5,88
MW10	5,96	5,81	5,95	6,18	5,7

Tabela 3 - Concentrações de Cd, Cu e Zn na água subterrânea nos poços de monitoramento (Dia 0 - aplicação de ácido fosfórico e Dia 37 - aplicação dos outros fosfatos)

Poço	Cd (µg/L)							Cu (mg/L)			Zn (mg/L)		
	Dias após aplicação												
	0	7	22	37	44	127	217	0	7	330	0	7	330
MW1-T1	44,2	48,0	25,0	15,0	12,0	5,3	90,0	0,1	1,0	1,1	0,9	1,2	3,6
MW2-T2	21,1	20,2	4,0	20,0	1,0	1,2	32,0	0,4	1,1	2,3	0,6	1,0	1,5
MW3-T3	26,1	28,7	25,0	48,0	35,0	11,7	4,7	0,3	1,3	1,9	1,2	0,9	1,6
MW4	-	0,8	34,0	45,0	70,0	0,1	10,9	nd	0,0	0,1	nd	0,4	0,7
MW5	0,2	1,5	-	-	-	0,3	1,6	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,3
MW6	-	0,3	-	-	-	0,1	0,4	nd	0,0	0,0	nd	0,1	0,2
MW7	0,6	0,1	-	-	-	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
MW8	1,4	39,0	-	-	-	36,2	26,4	3,6	6,0	0,7	2,9	3,9	2,5
MW9	2,9	2,6	-	-	-	5,0	4,7	0,2	0,2	0,0	0,4	0,8	0,6
MW10	0,8	5,2	-	-	-	0,5	3,5	0,1	0,2	0,2	0,4	0,4	0,9

Tabela 4 - Concentração de Pb na água subterrânea nos poços de monitoramento (Dia 0 - aplicação de ácido fosfórico e dia 37 - aplicação dos outros fosfatos)

Poço	Pb (µg/L)								
	Dias após aplicação								
	0	7	22	37	44	127	217	330	
MW1-T1	45,9	44,0	230,0	10,0	30,0	11,6	35,4	11,1	
MW2-T2	44,1	57,6	155,0	20,0	25,0	7,6	28,4	39,4	
MW3-T3	22,3	41,5	250,0	120,0	60,0	26,9	21,3	48,9	
MW4	-	1,3	30,0	60,0	50,0	2,8	4,0	1,7	
MW5	1,0	0,5	-	-	-	5,4	-	6,4	
MW6	-	0,6	-	-	-	13,0	-	10,6	
MW7	0,2	0,3	-	-	-	-	-	3,0	
MW8	29,1	24,8	-	-	-	2,7	14,4	16,8	
MW9	4,6	0,7	-	-	-	1,9	5,3	2,5	
MW10	2,2	1,6	-	-	-	14,9	0,2	-	

de Pb e de Cd. Essa alta concentração de metais pesados nos poços que não receberam corretivos pode estar associada ao fluxo de água subterrânea, pois esses poços estão localizados numa declividade próxima às unidades tratadas, ou à alta concentração de metais pesados nos solos onde esses poços estão localizados. Portanto, embora os dados acima sejam bastante sugestivos sobre a indução dos corretivos com P em lixiviar metais pesados, dados de monitoramento por um período mais longo, antes da aplicação dos corretivos, seriam necessários para conclusões mais definitivas, especialmente porque os tratamentos foram impostos nas zonas mais contaminadas do sítio.

Benefícios do Projeto

No sítio estudado, altamente contaminado, os corretivos fosfatados foram eficazes em transformar Pb bio-disponível numa forma indisponível. Embora o H_3PO_4 tenha sido necessário para catalisar a dissolução de cerussita que é semi-estável, tornando o Pb disponível para reações de imobilização com produção de piromorfita, seu uso deve ser sempre racionalizado devido ao efeito no pH do solo e da água subterrânea, e na lixiviação de metais pesados. Uma mistura de H_3PO_4 e fosfato de cálcio ou rocha fosfática produziram ótimos resultados quanto à imobilização, minimizando os decréscimos em pH.

A eficiência da aplicação “in situ” de corretivos fosfatados para imobilização de metais pesados depende primeiramente da natureza e extensão da contaminação e ao tipo de solo. O tipo de corretivo fosfatado e a taxa de aplicação e o manejo apropriado de aplicação requerem uma escolha cuidadosa. Estudos preliminares no laboratório são de suma importância para avaliação dos mecanismos envolvidos e para estabelecer a eficiência dos tratamentos. Ressalta-se aqui o favorável custo-benefício da aplicação de tecnologias de imobilização “in situ” e a importância de se distinguir bio-disponibilidade de transporte. A melhor tecnologia deve contemplar ambos.



Coprocessamento do resíduo da produção da liga ferro-nióbio pela CBMM

janeiro/2002 a fevereiro/2003

Problema / Desafio

Desde a década de 1990 os preceitos de sustentabilidade estão sendo cada vez mais aplicados pelas indústrias extrativas mineiras, numa busca contínua de melhoria dos seus resultados, quanto à preservação da integridade das comunidades vizinhas e à minimização dos impactos ao meio ambiente.

Foi nessa sintonia que a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) contratou o CETEM para avaliar, preliminarmente, a viabilidade técnica e depois desenvolver, em escala de bancada, o reaproveitamento e/ou destinação alternativa de um resíduo industrial decorrente da produção da liga ferro-nióbio.

Dessa forma buscar-se-ia reduzir o passivo ambiental, diminuindo a demanda pela instalação de novos aterros industriais controlados, identificando oportunidades para o reaproveitamento de alguns dos elementos que compunham esse resíduo industrial.

Estratégia de Desenvolvimento

Uma vez fornecida, pela empresa, uma amostra do resíduo, dita como representativa, o material foi submetido a um conjunto de ensaios exploratórios de britagem, cominuição e lixiviação, concomitantemente, com uma etapa de caracterização físico-química.

Foi determinada a composição química global da amostra, identificada como sendo uma alíquota da escória resultante do processo aluminotérmico da produção da liga ferro-nióbio. Como compostos principais, em termos de óxidos, foi identificada a

Viabilidade técnica e econômica de processo hidrometalúrgico, com lixiviação sequencial, comprovam agregação de valor ao resíduo industrial, mediante o coprocessamento da escória, obtenção de produtos de alta pureza e, ainda, recuperação de nióbio e redução do passivo ambiental.

presença de cerca de 55% de Al_2O_3 , 10% de CaO e BaO , mas também teores da ordem de 4% para TiO_2 , 20% para Nb_2O_5 e, ainda, 4,5% de óxidos totais de terras raras (OTR), enquanto o teor de ThO_2 e de U_3O_8 , correspondia, respectivamente, a cerca de 2,6 e 0,14%. Os resultados de análises instrumentais, usando as técnicas de MEV/EDS e DRX, realizadas em diferentes faixas granulométricas, não mostraram diferenças significativas da composição química acima mencionada.

Em seguida à caracterização física e química da escória, foram executados os testes exploratórios, em duplicata, de lixiviação isolada usando ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Foi testada uma rota de lixiviação sequencial empregando NaOH , HCl e HNO_3 , como agentes de solubilização. Os melhores resultados de solubilização foram obtidos com a lixiviação sequencial alcalina (NaOH) - ácida (HCl). A partir desses resultados foi possível perceber que, embora as amostras fossem homogêneas quanto à composição química, do ponto de vista textural apresentavam algumas diferenças, as quais foram relevantes para a continuidade da pesquisa. A metodologia utilizada para os ensaios sistemáticos de lixiviação sequencial está ilustrada no diagrama de blocos (Figura 1).

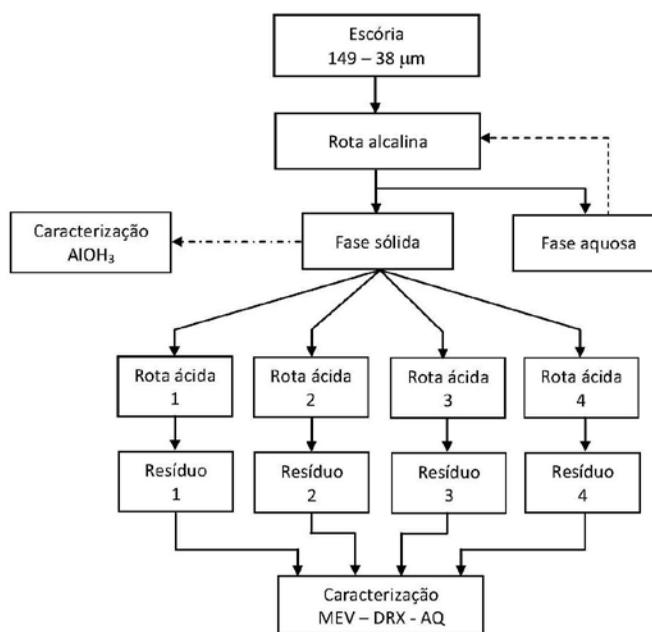


Figura 1 - Diagrama de blocos para os ensaios sistemáticos de lixiviação sequencial

Significado das Siglas: MEV – microscopia eletrônica de varredura; DRX – difração de raios-x; AQ – análise química por absorção atômica com plasma induzido acoplado

Responsável pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Byron Rosemberg

Francisco Lapido-Loureiro
(*in memoriam*)

Luis Gonzaga Santos Sobral

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica*)

A amostra foi cominuída, resultando numa distribuição de materiais particulados de tamanhos variando entre 149 e 38 μm . A concentração alcalina de NaOH foi ajustada para 1 e 2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. A relação massa de escória:volume de solução alcalina correspondeu a 200 kg/m^3 , enquanto o tempo de reação foi estipulado em 8 horas. A velocidade de agitação foi mantida constante em 200 rpm. A temperatura dos ensaios correspondeu à do ambiente (20 a 26°C).

Uma nova amostra foi enviada ao CETEM, tendo sido submetida à outra etapa de caracterização. Foi constatado, então, que a nova amostra de escória, usada nos testes sistemáticos, tinha um grau de cristalinidade significativamente menos

acentuado do que a da amostra usada nos testes exploratórios. Uma nova análise química foi efetuada, confirmando que a composição ficou praticamente inalterada em relação à amostra inicialmente recebida.

As amostras dessa nova remessa foram mais friáveis, facilitando as etapas de britagem e cominuição. Essa diferença textural e de cristalinidade favoreceu, da mesma forma, as etapas de lixiviação sequencial, aumentando, portanto, a solubilização do alumínio e demais componentes da escória. Esses ganhos podem ser observados na Tabela abaixo, quando fica evidente o aumento da extração do alumínio, em termos de solubilização, usando a amostra de menor cristalinidade.

Amostra cristalina			
	Percentual de Extração (%)	Composição escória tratada-lixiviação alcalina (1000 kg)	Composição escória tratada-lixiviação alcalina e ácida (1000 kg)
Massa	66,66	-	-
Al ₂ O ₃	84,87	374,8	170,1
Nb ₂ O ₅	59,92	26,6	31,97
TR ₂ O ₃	76,98	55,6	38,39
Th ₂ O ₂	79,19	33,5	20,90
U ₃ O ₈	82,00	1,8	0,95
Outros	-	507,1	734,85
Total	-	1.000	1.000
Amostra amorfa			
	Percentual de Extração (%)	Composição escória tratada-lixiviação alcalina e ácida (1000 kg)	
Massa	78,35	-	
Al ₂ O ₃	91,59	170,1	
Nb ₂ O ₅	59,92	31,97	
TR ₂ O ₃	76,98	38,39	
Th ₂ O ₂	79,19	20,90	
U ₃ O ₈	82,00	0,95	
Outros	-	734,85	
Total	-	1.000	

Resultados

Os testes sistemáticos permitiram concluir que:

- o uso de um processo hidrometalúrgico, baseado na lixiviação sequencial, usando NaOH a 2 mol.dm^{-3} e HCl a 6 mol.dm^{-3} , é capaz de solubilizar significativamente a escória do processo aluminotérmico, sem que seja necessário usar fonte adicional de energia para que a reação se efetive, desde que as partículas estejam, preferencialmente, numa faixa entre 149 e $38 \mu\text{m}$;
- o processo permitiu a solubilização preferencial de alumínio, entre 90 e 95%, enquanto a solubilização dos demais elementos de interesse correspondeu a cerca de 80% para urânio, tório e terras raras;
- o alumínio, que representa em torno de 55% de massa na escória, pode ser recuperado após a primeira etapa de lixiviação, sob a forma de Al(OH)_3 , mediante ajuste de pH;
- os demais elementos podem ser recuperados após a segunda etapa de solubilização, preferencialmente, tório e urânio, por meio de ajuste de pH, enquanto as terras raras podem ser recuperadas por precipitação com ácido oxálico;
- estudos preliminares de viabilidade econômica mostraram haver possibilidade de agregação de valor ao resíduo, mediante o coprocessamento da escória, possibilitando a obtenção de Al(OH)_3 , de pureza controlada (min. 95%), assim como de uma mistura de oxalatos e/ou óxidos de terras raras, de pureza acima de 90% e, ainda, a recuperação de nióbio e da liga ferro-nióbio, que podem retornar ao processo de redução;

- foi confirmada a possibilidade de diminuir a massa e o volume dos resíduos estocados, diminuindo os custos relacionados com a manutenção e construção dos depósitos controlados.

Benefícios do Projeto

Foi demonstrada a viabilidade técnica e econômica de reaproveitamento do resíduo, anteriormente disposto em aterro controlado da empresa, havendo, ainda, um indicativo de que seria possível agregar-lhe valor, mediante o seu coprocessamento.



Aplicação de resíduos de rochas ornamentais na geração de pavimentos asfálticos

janeiro/2002 a dezembro/2006

Problema / Desafio

Alguns países, como o Brasil, que dispõem de importantes recursos de rochas para fins ornamentais e de revestimento, enfrentam sérios problemas com os resíduos provenientes da sua extração e do seu beneficiamento. As Figuras 1 e 2 ilustram o processo de corte de blocos de rochas ornamentais por meio de tear convencional e com multifios, respectivamente. Em ambos os casos há geração de resíduos finos, da ordem de 30 a 40%, em massa, que podem contaminar diretamente cursos de água, poluir visualmente o ambiente e acarretar doenças na população, tornando-se um desafio estudar métodos de aproveitamento desses resíduos. Em alguns casos, além dos finos de rocha moída, essa lama contém cal e granalha (adicionadas ao processo de corte), dificultando ainda mais o aproveitamento dos resíduos.

No que tange, especificamente, à etapa de serragem de rochas ornamentais em Santo Antônio de Pádua (RJ), não se observou a utilização de cal nem de granalha, uma vez que eram utilizados equipamentos de talha-bloco com disco diamantado, o que facilitaria o estudo de aplicação dos resíduos finos. Nas serrarias dessa localidade havia, entretanto, uma quantidade significativa de resíduos grosseiros, gerados pela quebra das peças durante o corte (Figura 3) que se acumulam no entorno das serrarias, e resíduos finos que apareciam na forma de lama durante o corte e o beneficiamento das rochas. Essa lama, após a evaporação da água, resultava em um pó, que se espalhava, podendo contaminar o ar e os recursos hídricos, sendo em alguns casos canalizada

Solução ambiental inteligente com a utilização dos resíduos grossos e finos, oriundos da lavra e do beneficiamento das rochas gnássicas da região de Santo Antônio de Pádua (RJ), como agregados minerais alternativos na geração de pavimentos asfálticos — a estrada entre as cidades de Pádua e Pirapitinga foi asfaltada utilizando 100% dos resíduos de rochas da região.

Figura 1 - Corte em tear convencional



Figura 2 - Detalhamento do corte com multifio



Responsável pelas Informações

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antionietta Middea
Antonio Rodrigues de Campos
Julio Cesar Guedes Correia
Leonardo Ferreira Mendes
Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
(*Coordenação Técnica*)

CENPES/PETROBRAS

Leni Figueiredo Matias Leite

EQ/UFRJ

Peter Rudolf Seidl

diretamente para os rios e lagos. No entanto, após intervenções do CETEM para instalação de tanques de decantação, dimensionados durante o desenvolvimento do Arranjo Produtivo Local daquela localidade, os resíduos passaram a ser estocados nas serrarias e, posteriormente, encaminhados a aterros e/ou empresas que consomem tais resíduos (ex.: para fabricação de argamassas) e a água recircula no processo. A Figura 4 mostra que a quantidade de lama gerada durante o corte em uma serraria, em poucos meses, já ultrapassava a altura do muro da casa ao fundo.



Figura 3 - Descarte de resíduos grossos

Não lançar os resíduos no meio ambiente não significava o fim dos problemas, pois os mesmos continuavam a se empilhar nas pedreiras, serrarias e aterros, tornando-se necessária a realização de estudos para a sua aplicação. Já era sabido que o setor de pavimentação consumia toneladas de agregados minerais a cada quilômetro construído. Nesse contexto, o CETEM iniciou um detalhado estudo para verificação da possibilidade de utilização dos resíduos grossos e finos como agregados minerais alternativos na confecção de um pavimento asfáltico.

Estratégia de Desenvolvimento

O aproveitamento dos resíduos de rochas para aplicação em pavimentação foi dividido em duas etapas.

Primeira Etapa: foram visitadas várias serrarias de Santo Antônio de Pádua (RJ), para coleta de amostras de resíduos. Em sequência, esses resíduos foram caracterizados por meio de ensaios preconizados pelo setor de pavimentação, incluindo determinações de: densidade, absorção de água, porosidade, massa específica, distribuição granulométrica, índice de forma e abrasão Los Angeles.



Figura 4 - Descarte de lama abrasiva

Segunda Etapa: foram realizados estudos de interação físico-química entre o ligante asfáltico e o resíduo de rochas, bem como todo o processo de engenharia para geração do pavimento dentro das especificações estabelecidas pelo antigo Departamento de Estradas e Rodagem (DEER). Foi desenvolvida uma metodologia alternativa, objeto de um pedido de patente, para avaliação precisa, rápida e de baixo custo da interação entre o ligante asfáltico e cada mineral do agregado. Podem ser destacadas, como principais fases desta etapa, as seguintes determinações:

- do teor ótimo de resíduo a ser empregado no pavimento;
- da quantidade de resíduo a ser usado nas camadas de leito e sub-leito;
- da resistência mecânica do pavimento.

Para avaliar a resistência mecânica, antes do preparo de uma estrada experimental, foram gerados 150 corpos de prova pré-confeccionados, que foram divididos em 3 lotes. O primeiro lote de 50 corpos de prova foi avaliado quanto à resistência à compressão diametral sem nenhum tipo de condicionamento. Os outros dois lotes, com 50 corpos

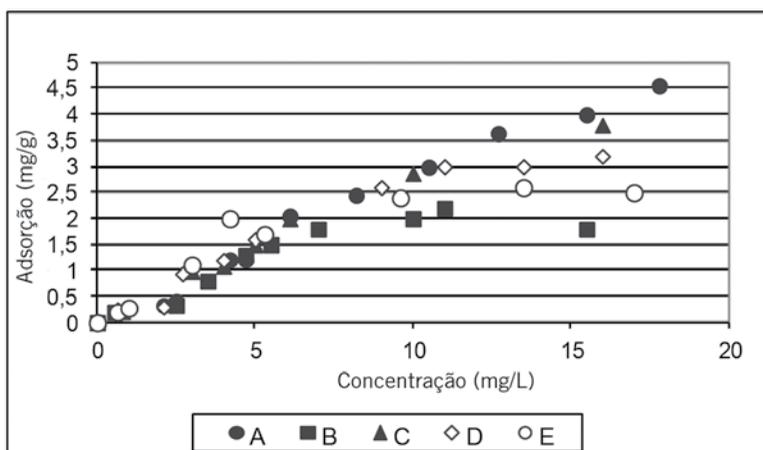


Figura 5 - Adsorção de diferentes ligantes asfálticos na superfície do resíduo de rocha

de prova cada, foram sujeitos a um processo de condicionamento especificado no método AASHTO T 283/89, simulando a ação do intemperismo nos corpos de prova. Para tal, os corpos de prova imersos em água, foram submetidos a uma pressão de vácuo de 25,4 cm a 66 cm de coluna de mercúrio por um período de cinco a dez minutos, para aumento do grau de saturação. O corpo de prova saturado foi revestido com filme plástico e colocado em sacos plásticos contendo aproximadamente 10 mL de água.

As amostras foram resfriadas à temperatura de $-18 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 16 horas. Em seguida, foram retiradas da refrigeração, sendo uma analisada imediatamente quanto à resistência à tração por compressão diametral. A outra amostra, após o período de congelamento, foi imersa em banho à temperatura de $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ por 24 horas; posteriormente, foi removida para outro banho com temperatura de $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por um período de $2 \pm 0,1$ horas e então submetida ao ensaio de resistência à tração por compressão diametral.

O resultado de cada ensaio de resistência mecânica, expresso em percentual, corresponde à relação entre a média dos

valores de resistência à tração dos corpos de prova submetidos previamente ao condicionamento (RC) e a resistência dos corpos de prova sem condicionamento (RSC), conforme a equação:

$$\text{Razão de Resistência (\%)} = \text{RC/RSC} \times 100$$

Valores maiores ou iguais a 80% são considerados adequados para pavimentação.

Resultados

A colaboração entre o CETEM, a EQ/UFRJ e o CENPES permitiu o desenvolvimento do trabalho visando encontrar a melhor solução para aplicar o processo de pavimentação utilizando resíduos de rochas em uma estrada de grande circulação. O gráfico (Figura 5) expressa o processo de adsorção de cinco diferentes ligantes asfálticos oriundos de refinarias brasileiras na superfície do resíduo de rocha de Santo Antônio de Pádua e mostra que o aumento da concentração do ligante gera um aumento de adsorção até se atingir um ponto de saturação da superfície mineral. Utilizando-se essa metodologia, foi possível selecionar os ligantes A e C como os de melhor interação com o resíduo, sendo os mais indicados para a pavimentação.

Além disso, observou-se que a adsorção dos ligantes ocorria preferencialmente na superfície de feldspatos do que na de quartzos, quando esse mesmo ensaio foi aplicado a esses minerais isolados do resíduo.

Foram obtidos os seguintes valores de resistência à tração do pavimento gerado com o resíduo de rochas e cada um dos 5 ligantes: A (114,46%); B (69,49%); C (104,64%); D (74,54%); E (71,30%). Esses dados comprovaram os resultados da adsorção, indicando também os ligantes A e C como os de maior resistência mecânica.

Estava confirmada a potencialidade técnica de aplicação dos resíduos oriundos da lavra e do beneficiamento das rochas gnásicas da região de Santo Antônio de Pádua para pavimentação, uma vez que o processo de interação entre os feldspatos, presentes nos resíduos de rochas, e os ligantes asfálticos era eficaz e estava diretamente relacionado com a elevada resistência mecânica do pavimento. Foi selecionada, como piloto, a estrada que liga as cidades de Pádua e Pirapitinga, a qual foi asfaltada utilizando 100% dos resíduos de rochas da região.

Benefícios do Projeto

Houve a diminuição do impacto ambiental causado pelos resíduos de rochas e a geração de pavimentos asfálticos de elevada qualidade técnica, contendo os resíduos como agregados e permitindo a melhoria das estradas e das condições de transporte na região de Santo Antônio de Pádua.

Em 03/12/2003, foram depositados, pelo CETEM, dois pedidos de privilégio de invenção, junto ao INPI, tendo como autores/inventores os membros da equipe deste projeto:

- PI 0305457-8 (carta-patente concedida em junho/2013): “Processo para avaliar a

adsorção de asfaltenos, maltenos e cimentos asfálticos em superfícies minerais na formação do asfalto”;

- PI-0305456-0 (carta-patente concedida em fevereiro/2013): “Processo de utilização de finos de granito na composição do asfalto”.

Além disso, o projeto gerou uma dissertação de mestrado intitulada “Estudo da interação asfalto-brita” e uma tese de doutorado intitulada “Relação da interação asfalto-brita e a resistência mecânica do pavimento”, ambas com orientação em parceria entre a Escola de Química da UFRJ e o CETEM.



Especiação de nitrogênio em rocha reservatório de petróleo empregando ultrassom e cromatografia de íons

Fase I: fevereiro/2002 a agosto/2004

Fase II: fevereiro/2006 a junho/2008

Desenvolvimento de novos métodos analíticos mais rápidos, sensíveis e precisos atenderam à demanda da PETROBRAS para quantificar nitrogênio total e suas espécies em rochas sedimentares e em solos, visto que danos causados aos reservatórios nos processos de recuperação de petróleo por injeção de água do mar poderão ser evitados com a elucidação de mecanismos de reação entre os metabólitos produzidos pelas bactérias redutoras de sulfato e os nutrientes presentes na rocha.

Problema / Desafio

O nitrogênio é um elemento essencial para a vida e está presente em solos e rochas sob diferentes formas, quais sejam: NH_3 , NH_4^+ , NO_x ou ligado quimicamente a moléculas orgânicas ou inorgânicas. As espécies envolvidas no equilíbrio dependem de inúmeros fatores que regulam o ciclo biológico do nitrogênio. A determinação dessas espécies presentes em solos é utilizada em estudos de fertilidade, enquanto que em rochas, tem muitas aplicações em estudos geoquímicos, especialmente na indústria petrolífera.

Altas concentrações de amônio fixo (NH_4^+ fixo) em rochas sedimentares podem ser indicadores de geração de óleo, devido à migração de NH_4^+ dissolvido, proveniente de reações com a matéria orgânica, e sua incorporação nas estruturas dos minerais argilosos dos arenitos. A determinação da concentração de nitrato (NO_3^-) em águas associadas aos petróleos (água de formação) é também importante para elucidar mecanismos de reação entre os metabólitos produzidos pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) e os componentes das rochas de reservatórios petrolíferos. Os nitratos podem ser utilizados como aceptores de elétrons por algumas dessas bactérias. O crescimento bacteriano descontrolado pode acarretar efeitos negativos, tais como a produção de gás sulfídrico (H_2S) gerado pela redução do sulfato (SO_4^{2-}) presente na água de injeção em processos de recuperação de petróleo, biocorrosão e entupimento dos poros da rocha reservatório, com consequente diminuição da produção de óleo e/ou gás.

Os métodos mais utilizados para a determinação de nitrogênio total (N_{total}) são: *Kjeldahl* (TKN), uma técnica de oxidação

úmida e *Dumas*, uma técnica de oxidação seca (combustão). O método TKN consiste de duas etapas: (i) digestão da amostra para converter $N_{\text{orgânico}}$, NO_3^- e NO_2^- a íon amônio (NH_4^+) e (ii) determinação de NH_4^+ , obtido em meio ácido, após destilação da amônia (NH_3) com arraste de vapor. A amônia é obtida por alcalinização do digerido com KOH. O método *Kjeldahl* é simples, menos dispendioso e mais sensível que o método de *Dumas*; entretanto, ele é um método demorado. Também, quando a determinação de amônio (NH_4^+) é realizada por colorimetria, apresenta altos coeficientes de variação quando as concentrações de nitrogênio são $\leq 25 \mu\text{g g}^{-1}$. O método de *Dumas* é adequado para a determinação de nitrogênio em solos, somente em concentrações maiores que $200 \mu\text{g g}^{-1}$. A determinação dos íons inorgânicos trocáveis de nitrogênio (NH_4^+ trocável, NO_3^- , NO_2^-) geralmente é realizada em três etapas: extração dos íons em fase aquosa, seguida de destilação com arraste de vapor e finalmente determinação de NH_4^+ . Na destilação, a conversão de todas as espécies trocáveis de nitrogênio em NH_3 é realizada em presença de MgO + liga de Devarda. Quando as espécies trocáveis são individualmente determinadas, MgO e liga de Devarda são adicionados sequencialmente para a quantificação de NH_4^+ e ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$). Os métodos mais utilizados para a determinação de NH_4^+ baseiam-se em um pré-tratamento da amostra com KOH e aquecimento, seguido da extração de NH_4^+ com HF, destilação e finalmente determinação do íon NH_4^+ .

O método colorimétrico normalmente empregado para a determinação de traços de amônio é baseado na formação de um composto azul intenso de indofenol (reação de Berthelot), resultante da sua reação com um composto fenólico, na presença de um agente oxidante e de um catalisador. Entretanto, esse método apresenta inúmeras desvantagens: (i) o uso de um reagente carcinogênico (fenol); (ii) a precisão é raramente melhor que cerca de 10% em concentrações micromolares e (iii) as medidas do branco são tipicamente altas e apresentam grandes variações, devido à contaminação causada pelos vapores da capela de exaustão, da ventilação do laboratório e, também, da água da torneira que alimenta a caldeira do sistema de destilação com arraste de vapor.

Com o objetivo de quantificar nitrogênio total e suas espécies em rochas sedimentares (arenitos) utilizando métodos mais rápidos, sensíveis e precisos, a Fase I deste trabalho foi executada no âmbito do projeto intitulado “Desenvolvimento e

Responsável pelas Informações

Maria Inês Couto Monteiro

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Arnaldo Alcover Neto

Lílian Irene Dias da Silva

Manuel Castro Carneiro

Maria Inês Couto Monteiro
(Coordenação Técnica)

IBQM/UFRJ

Delmo Santiago Vaitsman

Fernanda Veronesi Marinho Pontes

implantação de metodologias para subsidiar projetos na área de ecologia de reservatórios”, no período de fevereiro/2002 a agosto/2004, aprovado pelo Fundo CT-PETRO, com o patrocínio da PETROBRAS e FINEP. A Fase II foi desenvolvida como projeto de uma tese de Doutorado, em parceria com o Instituto de Química da UFRJ.

Estratégia de Desenvolvimento

Na **Fase I**, foram modificados vários parâmetros experimentais envolvidos nos procedimentos de destilação com arraste de vapor, colorimetria/indofenol e extração de nitrogênio trocável, utilizando agitação mecânica da amostra com um extrator. A água da torneira que alimentava o banho termostatizado, acoplado ao destilador, foi substituída por água purificada, para evitar contaminação na determinação de NH_4^+ . Na determinação de NH_4^+ fixo, foi utilizado um tubo de destilação de polipropileno, para evitar ataque do vidro pelos extratos de HF. Nas destilações sequenciais de NH_4^+ e ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), foi utilizado um tubo de destilação modificado de vidro com um volume maior (300 mL) que o original (100 mL) e com uma válvula especial, para manter o sistema de destilação sempre fechado durante a adição da liga de Devarda. Para a extração das espécies trocáveis de nitrogênio, foram primeiramente testados três tempos de agitação mecânica ($t = \text{zero}$, $t = 30 \text{ min}$ e $t = 1 \text{ h}$) utilizando uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Com uma agitação de 30 minutos, foram otimizados os parâmetros: concentração do extrator ($0,2$ e $0,4 \text{ mol L}^{-1}$) e tipo de extrator (KCl ou NaCl, na concentração de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$).

Na **Fase II** foram modificados vários procedimentos. O método convencional de destilação foi substituído por um sistema de arraste imerso em um banho ultrassônico,

construído no CETEM, para a determinação de nitrogênio total e NH_4^+ fixo. Além disso, a extração das espécies trocáveis de nitrogênio (NH_4^+ trocável + $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$), utilizando agitação mecânica da amostra com solução de KCl, foi substituída por uma extração assistida por ultrassom, utilizando solução extratora de ácido acético ($\text{pH} = 4,0$). A determinação colorimétrica (método do indofenol) de NH_4^+ foi substituída por um método de cromatografia de íons (CI).

Resultados

A Tabela 1 apresenta os resultados das concentrações das espécies de nitrogênio, determinadas pelos procedimentos estabelecidos na Fase II, em um MRC (material de referência certificado NCS DC 73321) de solo e em uma amostra de arenito de reservatório petrolífero. Todos os resultados foram semelhantes àqueles obtidos pelos procedimentos convencionais (*teste t* de Student, 95% de confiabilidade). Apesar das concentrações de N_{total} no arenito e no MRC serem semelhantes, a concentração de N-NH_4^+ fixo e a relação N-NH_4^+ fixo/ N_{total} no arenito foram 3,4 a 3,6 vezes maiores que no MRC, indicando que os processos geológicos envolvidos na formação destes materiais foram diferentes. A análise de difração de raios-X da amostra de arenito (Figura 1) demonstrou a presença de alguns minerais como: muscovita, illita e microclínio, sugerindo que estas estruturas poderiam ser as responsáveis pela fixação de NH_4^+ na matriz da rocha sedimentar, através da troca catiônica com o K^+ no processo de diagênese.

Os resultados obtidos e métodos propostos na Fase I foram publicados no periódico *Química Nova* v. 29 nº1 (2006) p. 46-51, enquanto que aqueles obtidos na Fase II, foram publicados em três periódicos

Tabela 1 - Concentrações de nitrogênio total e de suas três espécies

Amostras e Métodos →	Arenito		MRC	
Concentrações ↓ (em $\mu\text{g g}^{-1}$)	Métodos		Métodos	
	Proposto	Convencional	Proposto	Convencional
N_{total}	624 ± 11	647 ± 13	663 ± 34	626 ± 21
$N_{\text{trocável total}}$	32,1 ± 1,9	29,4 ± 1,6	24,2 ± 0,4	23,8 ± 3,9
$N\text{-NH}_4^+$ fixo	365 ± 9	378 ± 14	104 ± 5	107 ± 2
$N_{\text{orgânico}}$	227 ± 18	240 ± 19	535 ± 34	495 ± 21
Relação $N\text{-NH}_4^+$ / N_{total}	58	58	16	17

MRC (material de referência certificado) - NCS DC 73321

internacionais: *Analytica Chimica Acta* v. 632 (2009), p. 284-288; *Journal of the Brazilian Chemical Society* v. 21 n°6 (2010) p. 1126-1128 e *Chemical Speciation and Bioavailability* v. 24 n°4 (2012), p.227-233.

Benefícios do Projeto

- Na **Fase I**: as modificações dos parâmetros experimentais resultaram em um aumento na segurança do analista, redução no tempo de análise, diminuição de 73% no valor do branco e uma análise sem perda de NH_3 . Foi obtida uma boa precisão (desvios padrão relativos $\leq 8\%$, $n = 3$) e melhor limite de detecção ($9 \mu\text{g g}^{-1} \text{N-NH}_4^+$) que aquele encontrado na literatura ($25 \mu\text{g g}^{-1} \text{N}$).

- Na **Fase II**: os métodos propostos apresentaram inúmeras vantagens quando comparados com os métodos convencionais: utilização de massas menores de amostra e reagentes, etapas menos laboriosas, limites de detecção menores e ausência de reagentes carcinogênicos. O limite de detecção obtido para a determinação de nitrogênio total foi de $9 \mu\text{g g}^{-1}$, idêntico àquele obtido na Fase I do projeto. Para as espécies de nitrogênio trocável (N-NO_3^- , N-NO_2^- , N-NH_4^+) e nitrogênio fixo (N-NH_4^+ fixo), os limites de detecção foram de 0,06; 0,08; 1,3 e $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente.

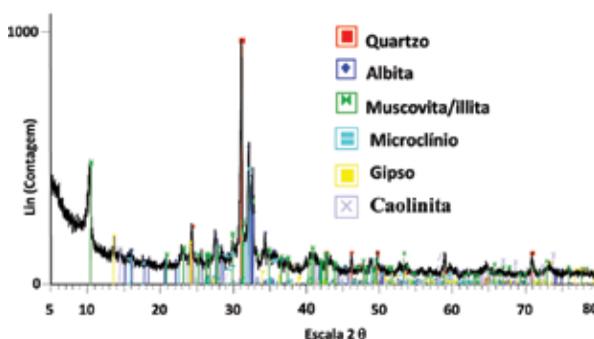


Figura 1 - Difratograma de raios-X da amostra de arenito

- Os novos métodos desenvolvidos poderão ser utilizados para a especiação de nitrogênio tanto em rochas como em solos. Na indústria petrolífera, eles poderão ser empregados na exploração e produção de petróleo. Os danos causados aos reservatórios nos processos de recuperação de petróleo por injeção de água do mar poderão ser evitados ou diminuídos com o auxílio da elucidação de mecanismos de reação entre os metabólitos produzidos pelas BRS (bactérias redutoras de sulfato) e os nutrientes presentes na rocha, entre eles as espécies de nitrogênio. A determinação de NH_4^+ fixo poderá indicar, também, a presença de petróleo em rochas sedimentares.

Minimização dos efeitos ambientais na produção de zinco eletrolítico

setembro/2002 a maio/2004

Nanofiltração para remoção de sulfatos permitiu reciclagem de efluentes do processo de produção de zinco eletrolítico, com minimização de resíduos sólidos contendo metais pesados, e impulsionou a Votorantim Metais a continuar trilhando na busca de soluções inovadoras para redução no consumo de água e na geração de efluentes industriais.

Problema / Desafio

Na usina da Votorantim Metais, localizada na cidade de Três Marias (MG) o processamento do zinco primário ocorre por uma rota hidrometalúrgica. Se, por um lado, essa rota apresenta baixo custo, baixo consumo de energia e etapas de processamento relativamente simples, quando comparada aos processos pirometalúrgicos, apresenta a desvantagem de gerar quantidades significativas de efluentes contendo metais pesados.

Na época da realização do projeto, o tratamento do efluente era realizado em duas etapas, empregando a rota da precipitação química. Num primeiro estágio ocorria a elevação do pH do efluente para 7,0 através da adição de suspensão de cal, visando a precipitação principalmente do zinco na forma de sulfato básico ($ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 4H_2O$). O sólido gerado na primeira etapa de neutralização, rico em zinco, era separado em espessadores, sendo o “underflow” direcionado para a planta de processamento de zinco com a finalidade de atuar como agente neutralizante da suspensão lixiviada. Essa operação permitia recuperar boa parte do zinco contido nos efluentes.

O “overflow” do espessador era enviado para uma etapa de tratamento final do efluente, onde eram adicionados sulfeto de sódio (Na_2S) e cal (CaO), com a finalidade de remover os metais remanescentes, principalmente o cádmio. O efluente era descartado no corpo receptor e a suspensão do “underflow” era estocada em bacia de contenção.

Apesar do tratamento descrito acima gerar um efluente que atendia às exigências do órgão de fiscalização ambiental,

a reutilização do efluente, assim tratado, se tornava inviável devida à elevada concentração de sulfatos.

Contatado pela Votorantim Metais, o CETEM aceitou o desafio de propor rotas tecnológicas para o tratamento dos efluentes gerados na Unidade de Três Marias, os quais continham elevadas concentrações de íons sulfatos (SO_4^{2-}), provenientes da unidade hidrometalúrgica de produção de zinco primário, de forma que possibilitasse a reciclagem dos efluentes, devidamente tratados, no processo industrial.

Estratégia de Desenvolvimento

Foram propostas rotas tecnológicas baseadas em técnicas de extração por solventes, de tratamento biológico com bactérias redutoras de enxofre, de troca iônica com resinas seletivas e de filtração através membranas, de forma a propiciar a reciclagem do maior volume possível de efluente e a minimização de resíduos sólidos contendo metais pesados.

Numa primeira fase foi discutido o fluxograma do processo e foram coletadas amostras de todos os fluxos dos efluentes gerados na produção de zinco eletrolítico, sendo analisadas as concentrações de cálcio, magnésio, zinco, cádmio e sulfato. Após análise dos resultados verificou-se que alguns fluxos poderiam ser reciclados diretamente, visto serem provenientes da condensação da linha de vapor.

Os efluentes que apresentavam concentrações de zinco superiores a 10 g/L foram submetidos ao processo de extração por solvente, que permitia remover o magnésio do extrato, além de concentrar o zinco a valores compatíveis com a solução de sulfato de zinco que alimentava a eletrólise. Nesses ensaios foi utilizada uma unidade patenteada pelo CETEM denominada SOLVENCET.

Para a etapa final de tratamento do efluente, foram testados os processos de nanofiltração e resina de troca iônica de forma a obter um produto com composição química similar à da água alimentada no processo industrial de produção de zinco primário.

Para realização dos ensaios em escala piloto empregando membranas filtrantes espirais, foi montada uma unidade de precipitação química composta de tanques de processo, espessador e filtro, com a finalidade de remover parte do sulfato de magnésio. O efluente gerado produzido nessa unidade era direcionado para uma unidade de nanofiltração com

Responsável pelas Informações

Ivan Ondino de Carvalho Masson

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Ana Lúcia Carielo

Flávio de Almeida Lemos

Ivan Ondino de Carvalho Masson
(Coordenação Técnica)

Jorge Antonio de Moura

Juliano Peres Barbosa
(in memoriam)

Roosevelt Ribeiro

capacidade de gerar 250 L/h de permeado. Ao final deste processo obteve-se um efluente com características físico-químicas similares à água empregada no processo produtivo.

Resultados

O estudo da geração de efluentes na unidade de produção de zinco eletrolítico demonstrou:

- que um melhor gerenciamento dos fluxos poderia reduzir o volume de efluente a ser tratado, visto que alguns fluxos de condensados gerados nas linhas de vapor poderiam ser reciclados diretamente ao processo.
- que o volume de efluente a ser tratado poderia ser reduzido adotando a técnica de extração por solvente para os efluentes contendo concentrações de zinco acima de 10 g/L.

Quanto aos resultados das várias técnicas testadas para remoção dos íons sulfatos do efluente, pode-se resumir que:

(i) a eficiência da extração por solvente (extratante comercial D2EHPA) foi superior a 90%, com baixo arraste de magnésio e outros íons nocivos ao processo de produção de zinco eletrolítico. Nessa rota foi obtida uma solução de sulfato de zinco que, em função da elevada concentração do metal, poderia ser adicionada diretamente ao circuito principal do processo de produção. A precipitação dos metais contidos na solução proveniente do refinado foi tratada com suspensão de óxido de cálcio, reduzindo significativamente a geração de resíduos sólidos.

(ii) as informações fornecidas por empresas especializadas em fabricação de resinas de

troca iônica, somadas aos testes realizados em escala de bancada, mostraram que a elevada concentração de sulfatos no efluente (acima de 9.000 mg/L) inviabilizava o emprego das resinas.

(iii) no caso da precipitação química com óxido de cálcio, a redução na concentração de sulfato só ocorreu em valores de pH acima de 12, acarretando elevado consumo de agente neutralizante e geração de volumes indesejáveis de lamas contendo teores significativos de metais pesados.

(iv) o tratamento biológico apresentou um baixo rendimento face às altas concentrações de sulfatos nos efluentes. Um dos grandes desafios dessa rota tecnológica é encontrar a relação ideal carbono/sulfato para o crescimento das bactérias redutoras de enxofre (BRS), além de não ter à disposição uma fonte de carbono de baixo custo próxima à região onde seria realizado o tratamento do efluente.

(v) o emprego de membranas filtrantes (nanofiltração) mostrou-se promissor, atingindo-se remoção de cerca de 95% do sulfato, possibilitando a reciclagem de 65% do efluente que poderia ser reutilizado, juntamente com a água industrial. Apesar de ser uma técnica já empregada no tratamento de águas residuais, ainda não se conhecia sua utilização em usinas de zinco primário, talvez por ainda apresentar um custo elevado para implantação e não ser vital, principalmente quando a indústria está localizada próxima a mananciais.

Benefícios do Projeto

O projeto demonstrou a viabilidade do emprego de outras rotas tecnológicas alternativas à precipitação química, permitindo reciclar volumes expressivos de efluente por meio da remoção dos íons sulfatos, deletérios na produção de zinco eletrolítico, bem como reduzir os volumes de lamas contendo metais pesados. Isso impulsionou a realização de estudos posteriores, pela Votorantim Metais, que propiciaram reduções expressivas tanto no consumo de água industrial como na geração de efluentes.



Otimização da cadeia produtiva do carvão para geração de energia elétrica e recuperação ambiental das áreas degradadas pela mineração

dezembro/2002 a agosto/2007

Suporte financeiro da FINEP e apoio empresarial, além de favorecer otimização do processo de beneficiamento do carvão para obtenção de produto com menores teores de cinzas e de enxofre total, permitiu construção de uma unidade piloto na Mina Verdinho, da Carbonífera Criciúma (CCSA), para gestão de resíduos da mineração e abatimento da drenagem ácida.

Problema / Desafio

A mineração de carvão em Santa Catarina data do final do século XIX. Até o término da Segunda Guerra Mundial, a produção era destinada para fins energéticos, particularmente para os setores ferroviário e de iluminação pública. No período de 1945 a 1990 e, principalmente a partir de 1970, ocorreu um aumento do consumo de carvão, não só da fração metalúrgica destinada à siderurgia, mas também de carvão energético que passou a ter aplicações em substituição ao óleo combustível. No entanto, a partir de 1990, com a desregulamentação promovida no governo Collor, o setor carbonífero de Santa Catarina perdeu o mercado de carvão metalúrgico, o que acarretou sérias dificuldades financeiras para as carboníferas. Essas dificuldades começaram a diminuir com a conclusão da fase 4 da Usina Termelétrica Jorge Lacerda, em 1997, pois o consumo de carvão energético foi gradativamente aumentando. Atualmente, a produção de carvão, comercializável, alcança cerca de 3,5 milhões de toneladas/ano.

A Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina possui uma área aproximada de 1.625 km², dos quais cerca de 490 km² estão diretamente impactados pela atividade carbonífera, afetando as bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga, que perfazem uma área total de aproximadamente 10.000 km².

Os rejeitos da mineração de carvão, produzidos nessa bacia carbonífera catarinense, em mais de 120 anos de extração, causaram e ainda causam impactos ambientais em 24 municípios, prejudicando uma população estimada em cerca

de 650 mil pessoas. O agravamento da questão, do ponto de vista ambiental, ocorreu na década de 70, com o aumento significativo da produção do carvão na região, conforme já mencionado. Mais de dez empresas atuam, no momento, nessa bacia carbonífera. Há também áreas inativas decorrentes da desativação de algumas companhias, cujos rejeitos de carvão continuam, até hoje, a poluir o meio ambiente.

Em julho de 2000, o CETEM e o Sindicato das Indústrias de Extração de Carvão de Santa Catarina (SIECESC) iniciaram atividades conjuntas que envolviam: (i) a assistência técnica do CETEM ao SIECESC, na produção de documentação técnica para instrumentalizar as empresas carboníferas da região em suas ações de recuperação ambiental e (ii) o treinamento de pessoal especializado do Sindicato e das empresas filiadas.

No final de 2002, em consequência das atividades já realizadas e para atender à crescente demanda de trabalhos técnicos destinados à mitigação de impactos ambientais e otimização de processos, o CETEM, com apoio financeiro da FINEP e em parceria com a Carbonífera Criciúma (CCSA) iniciou o desenvolvimento de um projeto para otimizar as atividades de mineração do carvão, em prol da melhoria da cadeia de geração de energia elétrica e da recuperação ambiental das áreas degradadas.

Estratégia de Desenvolvimento

Na busca do sucesso para os objetivos traçados, o projeto principal foi executado em quatro sub-projetos: (a) estudo geológico-hidrogeológico da lavra subterrânea; (b) otimização do processo produtivo da usina de beneficiamento; (c) gestão de resíduos (abatimento da drenagem ácida) e (d) desenvolvimento de um sistema de gestão ambiental. As estratégias adotadas são apresentadas, a seguir, para cada um dos sub-projetos.

Estudo geológico-hidrogeológico da lavra subterrânea: constituiu-se em importante instrumento de gestão e de gerenciamento da lavra, com ênfase no uso da água. Para tanto, foram elaborados mapas hidroquímicos dos dois aquíferos sob influência da Mina Verdinho, foi feita a classificação das águas e verificada a possibilidade de utilização das águas desses aquíferos na irrigação.

Foram realizadas duas campanhas de amostragem nos dois aquíferos (Leques Aluviais e Rio Bonito), seguidas de

Responsável pelas Informações

Mario Valente Possa

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Anderson Borghetti Soares
Antônio Silvio Jornada Krebs
Claudio Luiz Schneider
Laura de Simone Borma
Maria Dionisia Costa dos Santos
Mariluce de Oliveira Ubaldo
Mario Valente Possa
Marise Costa de Mello
Paulo Sergio Moreira Soares
(*Coordenação Técnica*)
Roberto de Barros Emery Trindade
Rose Mary Gondim Mendonça
Vicente Paulo de Souza

CCSA

Carlos Henrique Schneider
Lisiane Beatriz Dalmina

NASA/UFRJ

Gustavo Henrique de Araújo
Josimar Ribeiro de Almeida
Laís Alencar Aguiar

UERJ

Ana Valéria Bertolino

análises físico-químicas. O aquífero Rio Bonito foi amostrado em pontos na área de lavra (subsolo) e o aquífero Leques Aluviais, na rede de 11 piezômetros existentes na época. Com os resultados de análises químicas nos pontos amostrados e utilizando o software Qualigraf, foram elaborados os diagramas de Piper (classificação das águas quanto aos íons dominantes – assinatura geoquímica), os gráficos de Stiff (classificação em detalhe), os gráficos de risco de salinidade dos solos, determinados pela relação de adsorção em sódio (RAS) e os gráficos dos sólidos dissolvidos, que classificam as águas em doces, salobras e salgadas.

Otimização do processo produtivo na usina de beneficiamento: na primeira fase, foram executados ensaios no concentrador centrífugo contínuo Knelson, modelo KC-CVD6, com o objetivo de avaliar seu desempenho na obtenção de um produto com menores teores de cinzas e de enxofre total, em amostras de concentrado de flotação fino (passante na peneira 0,15 mm). Na segunda fase do projeto, foi realizada uma avaliação preliminar do desempenho dos circuitos de grossos e de finos do lavador por meio de simulações, empregando o programa de computador MODSIM. Posteriormente, foram apresentadas recomendações, a partir de simulações, visando a otimização do processo de beneficiamento como um todo.

Gestão de resíduos e abatimento da drenagem ácida: objetivou a construção de uma unidade piloto na Mina Verdinho (da empresa CCSA), de modo a se poder avaliar, por um longo prazo, o desempenho de diferentes configurações de materiais na cobertura de rejeitos de carvão, para com isso, mitigar a geração de drenagem ácida. A metodologia

adotada compreendeu três fases: (i) programa de amostragem, ensaios de campo e em laboratório, para obtenção de parâmetros dos materiais a serem empregados nos sistemas de cobertura; (ii) modelagem numérica preliminar das coberturas, utilizando os parâmetros dos materiais obtidos na fase anterior e os dados climáticos da região; (iii) projeto e construção da unidade piloto.

Desenvolvimento de sistema de gestão ambiental: realizado pelo CETEM, em parceria com o NASA/UFRJ, seu objetivo foi assessorar a CCSA na implantação do Sistemas de Gestão Ambiental – SGA, de acordo com os requisitos requeridos pela NBR ISO 14001.

Resultados

Os resultados obtidos são também apresentados para cada um dos sub-projetos.

Estudo geológico-hidrogeológico da lavra subterrânea

- Todas as águas que chegam ao subsolo da mina (aquífero Rio Bonito) são “não ácidas”. É, por esse motivo, muito importante haver um eficiente gerenciamento para evitar que essas águas permaneçam no subsolo e gerem drenagem ácida.
- Na classificação das águas dos aquíferos, constatou-se que: no aquífero Rio Bonito, 53% foram classificadas como cloretada sódica, 20% como bicarbonatada sódica, 13% como sulfatada cloretada sódica e 7% como bicarbonatada cálcica e sulfatada sódica. Quanto ao aquífero Leques Aluviais, 64% como bicarbonatada cálcica, 18% como sulfatada e 9% como cloretada sódica e cloretada cálcica.

- As análises, visando à utilização das águas do aquífero Rio Bonito para irrigação, demonstraram que somente as águas de três pontos amostrados apresentaram salinidade média e baixo teor de sódio. O emprego das demais águas requereriam maiores precauções. Por outro lado, praticamente todas as águas do aquífero Leques Aluviais poderiam ser utilizadas para irrigação.

- Quanto à classificação das águas pelos sólidos dissolvidos, no aquífero Rio Bonito há uma maior quantidade de águas salgadas (47%) e 27% correspondem a águas salobras e doces. No aquífero Leques Aluviais todas as águas são classificadas como águas doces que, após tratamento simplificado ou convencional, poderiam ser destinadas ao consumo humano atendendo aos padrões de qualidade requeridos pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde e pela Resolução nº 357 do CONAMA.

- Os teores elevados de sulfato, sódio, cálcio, magnésio e cloretos, observados nas águas do aquífero Rio Bonito, podem ser atribuídos à sua origem marinha e não à contaminação por drenagem ácida gerada na superfície. Esta hipótese foi reforçada pelo fato do aquífero Leques Aluviais, situado mais próximo à superfície, ter apresentado águas de boa qualidade.

Otimização do processo produtivo na usina de beneficiamento

- O processo com o concentrador Knelson gerou resultados promissores, tendo sido obtido um produto leve (com teores de 15,8% de cinzas e 1,2% de enxofre total), o qual carreou 27,5% de cinzas e 31,3% do enxofre, quantidades originalmente

existentes no material alimentado nesse concentrador.

- Foi recomendada a realização de ensaios adicionais com o concentrador Knelson, com a introdução de uma etapa para limpeza do produto leve.

- Para otimizar a obtenção de um produto (carvão, com “top size” de 1 ¼”) foi recomendada a utilização de uma pilha pulmão, na britagem primária, e o fechamento do circuito de britagem secundária. Com isso, poder-se-ia obter produtos com maior uniformidade de tamanhos, haveria menor geração de finos e uma redução no consumo de energia de cerca de 40% para uma mesma alimentação de ROM.

- Para otimizar a operação de jigagem do circuito de grossos, foram realizadas simulações considerando-se os índices típicos de desempenho de jigues tipo BATAC para produção de carvão metalúrgico. Os resultados obtidos nas simulações mostraram recuperações de até 17,3% de carvão metalúrgico com 22% de cinzas.

- No circuito de finos, os hidrociclones (de cada conjunto de classificação) operavam em série e com isso, eram alimentados com pressões diferentes e polpas não uniformes. Para otimizar a operação, foi recomendado empregar baterias de ciclones do tipo “aranha”, para se obter polpas mais uniformes e pressões mais constantes na alimentação de cada ciclone.

Gestão de resíduos e abatimento da drenagem ácida

- Implantação, na Mina Verdinho (SC) da Estação Experimental “Juliano Peres

Barbosa”, inaugurada em outubro de 2007. A Estação ocupa uma área de 1.700 m² e é constituída por quatro células experimentais, um poço de coleta de amostras, um laboratório e uma estação meteorológica.

As células experimentais são quatro cavidades com volume aproximado de 110 m³ cada uma, construídas dentro de um aterro, nas quais foram instaladas diferentes tipos de coberturas. Cada célula é dotada de um lisímetro no interior da cavidade, projetado para a coleta de efluentes. As cavidades foram revestidas, internamente, com geomanta e, posteriormente, preenchidas com rejeito de carvão. As células diferiram no tipo de cobertura aplicada na parte superior. Na célula 1, constituída somente por rejeito grosso, não há qualquer tipo de cobertura e os resultados obtidos servem como referencial às demais. Na célula 2 foi colocada, sobre o rejeito grosso, uma cobertura de 30 cm de rejeito misturado compactado (rejeito grosso e rejeito fino). Na célula 3, sobre a camada de rejeito misturado, colocou-se uma camada de 30 cm de argila compactada e sobre esta, uma camada de 30 cm de solo vegetal, não compactado, para proteção à camada argilosa. No sistema de cobertura da célula 4 foi colocada, sobre a camada de rejeito misturado, uma camada de 30 cm de cinzas compactadas, uma camada de 30 cm de argila compactada, mais outra camada de 30 cm de cinzas compactadas e, sobre esta última, uma camada de 30 cm de solo vegetal.

Para determinar a variação, ao longo do tempo, da temperatura, umidade e sucção dos materiais contidos nas células, foram instalados 45 sensores eletrônicos (15 de temperatura, 15 de umidade e 15 de sucção) no interior dos materiais de cobertura e do rejeito. Os dados registrados por estes

sensores são armazenados em uma unidade central e transferidos ao laboratório, para serem interpretados.

A água da chuva que cai sobre as células é medida por pluviógrafos e um pluviômetro. Parte da água, a que não se infiltra e esco superficialmente, é coletada por um sistema de calhas e reservatórios, e seu volume é medido. A parte que infiltra é medida em reservatórios específicos para determinação do balanço hídrico. Num poço de coleta central, amostras do efluente de cada um dos lisímetros são coletadas para análises químicas e físico-químicas.

No laboratório, além das análises realizadas, são interpretados os dados recebidos da estação meteorológica, os quais permitem que se avalie a influência das condições climáticas sobre o desempenho dos diferentes sistemas de cobertura. A evaporação real é estimada a partir de modelos numéricos que utilizam os dados meteorológicos, também fornecidos pela estação meteorológica.

Desenvolvimento de sistema de gestão ambiental

- No planejamento, foram identificados os aspectos e impactos ambientais associados às atividades, produtos e serviços realizados pela CCSA; posteriormente, os impactos ambientais foram avaliados levando em consideração critérios (filtros e grau) de significância.
- Foi estabelecida a Política Ambiental da CCSA que assumiu princípios, de forma a garantir o desenvolvimento sustentável na mineração de carvão.

Benefícios do Projeto

Os trabalhos realizados pelo CETEM, com apoio da Carbonífera Criciúma S.A., propiciaram a disponibilização e a difusão da técnica de cobertura seca para a redução, prevenção e remediação de impactos ambientais associados à geração de drenagem ácida.

Foi recomendado, pelo CETEM, o eficiente gerenciamento para evitar que as águas do aquífero Rio Bonito permanecessem no subsolo, gerando drenagem ácida. Com o desenvolvimento do Sistema de Gestão Ambiental, foram disponibilizadas ferramentas para melhoria no desempenho ambiental da CCSA, possibilitando melhor identificação dos aspectos e impactos para o devido gerenciamento.

Além disso, o projeto tecnológico contribuiu para um melhor aproveitamento do carvão mineral (recurso não renovável) disponibilizando à CCSA as informações técnicas necessárias para otimização do processo produtivo de sua usina de beneficiamento. Serviu, ainda, de estímulo para que outras mineradoras da Bacia Carbonífera do Sul de Santa Catarina iniciassem a adoção da técnica para abatimento da drenagem ácida e seguissem as recomendações para um profícuo gerenciamento ambiental de suas atividades.



Utilização de cinzas da combustão de carvão mineral para o tratamento de efluentes líquidos

janeiro a dezembro/2003

Processo que submete efluentes industriais aquosos ao contato com cinzas, resíduos indesejáveis e resultantes da combustão do carvão mineral para geração de energia elétrica, apresenta solução ambiental inovadora para remoção de manganês e outros metais, e recebe carta-patente de invenção.

Problema / Desafio

Efluentes industriais como, por exemplo, a drenagem ácida de mina (DAM) ou o chorume gerado em aterros sanitários podem conter, tipicamente, de 5 a 10 ppm de manganês, mas valores superiores a 50 ppm não são incomuns. Os métodos tradicionalmente empregados para remoção de metais de efluentes aquosos, provenientes de atividades de mineração ou não, envolvem a neutralização, seguida de hidrólise e precipitação, com o uso de álcalis.

O manganês é um dos mais recalcitrantes elementos presentes em vários efluentes, por ser termodinamicamente estável em valores de pH superiores a 8,0 e em potenciais de 300 mV ou mais, conforme o valor do pH. A maior parte dos tratamentos baseia-se na elevação do valor de pH do efluente para cerca de 9,5 - 10,0 para precipitar o manganês como óxido (MnO_2) ou hidróxido ($Mn(OH)_2$). O descarte do efluente, porém, não pode ser feito se o valor do pH for superior a 9. Como auxiliares no tratamento de neutralização e precipitação, oxidantes são utilizados, pois podem transformar o manganês solúvel em óxidos insolúveis, em valores de pH compatíveis com o estabelecido pelo CONAMA. Outras possibilidades para eliminação ou diminuição da concentração de manganês incluem ainda o tratamento passivo (biológico ou não), a adsorção em superfícies com sítios ativos e a flotação iônica.

O chorume, líquido escuro contendo altos teores de matéria orgânica e inorgânica, é um efluente comum provindo de aterros sanitários em áreas urbanas. Seu potencial de impacto ambiental está relacionado com a concentração de matéria

orgânica, com sua reduzida biodegradabilidade e presença de metais pesados. A decomposição dos resíduos sólidos, depositados em aterros sanitários, é um processo dinâmico catalisado por microrganismos (bactérias, leveduras e/ou fungos filamentosos) capazes de degradar a matéria orgânica presente nesses resíduos. A decomposição pode ocorrer tanto em condições aeróbias quanto em anaerobiose. É muito comum a presença de cloretos e de magnésio, ferro e manganês no chorume. A concentração do manganês, por exemplo, pode ser superior a 100 ppm. O valor do pH varia com a idade do aterro e pode situar-se ente 4,5 e 10.

Outro efluente causador de impacto ambiental é a drenagem ácida de minas (DAM). Trata-se de uma solução ácida, gerada quando minerais sulfetados, presentes em resíduos de mineração (rejeitos ou estéreis), são oxidados em presença de água (vide equação abaixo). A solução age como um agente lixiviante dos minerais presentes no resíduo produzindo um percolado, rico em metais dissolvidos e em ácido sulfúrico. Caso o percolado alcance corpos hídricos próximos, pode ocorrer contaminação dessas águas tornando-as impróprias para uso por muito tempo, mesmo após cessadas as atividades de mineração.

água + oxigênio + sulfeto metálico = metal solúvel + sulfato + H⁺ (acidez)

Equação genérica ilustrativa da geração de drenagem ácida de minas (DAM)

A geração da DAM ocorre, mais comumente, em operações de extração de carvão, ouro, cobre, zinco e urânio. Para a prevenção e minimização da DAM, é fundamental evitar que rejeitos e/ou estéreis fiquem expostos às condições oxidantes, em presença de água. Além de ocorrerem em pilhas e depósitos (barragens) de resíduos, drenagens ácidas em instalações de mineração podem também se dar em galerias de minas subterrâneas, em pilhas de lixiviação, em pilhas de estoque de minério e em cavas de mina a céu aberto.

A matéria orgânica, eventualmente presente nos estéreis e rejeitos de mineração, tem também potencial para retardar a DAM. Além de competir com os sulfetos pelo consumo de oxigênio, a matéria orgânica, ao se oxidar, produz gás carbônico (CO₂), que tende a expulsar o oxigênio dos poros do resíduo. A reduzida precipitação pluviométrica é também um fator inibidor da DAM.

Responsável pelas Informações

Paulo Sergio Moreira Soares

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Jorge Antonio Pinto de Moura

Paulo Sergio Moreira Soares
(Coordenação Técnica)

Roberto de Barros Emery Trindade

Uma vez deflagrado o processo de geração da DAM, os efluentes ácidos produzidos podem ser tratados por métodos físico-químicos tradicionais, com o objetivo de diminuir o nível de poluentes no efluente. Os chamados sistemas passivos são geralmente escolhidos como um tratamento final, complementar, para garantir um efluente final apto a ser descartado, dentro das exigências legais. Os sistemas passivos caracterizam-se pela reduzida necessidade de manutenção, mínimo consumo de reagentes e de energia.

O tratamento dos efluentes citados, per se, justifica a busca de soluções mais eficientes e definitivas. As cinzas da combustão de carvão mineral, por outro lado, são um resíduo sólido cujo único destino atual é a indústria cimenteira ou a disposição em aterros industriais.

O desafio tecnológico enfrentado pelo CETEM foi, portanto, desenvolver um processo no qual o efluente é submetido ao contato com cinzas resultantes da combustão do carvão mineral, apresentando uma solução inovadora para o problema ambiental.

Estratégia de Desenvolvimento

O desenvolvimento de processos para aplicação em larga escala envolve, necessariamente, a experimentação inicial em laboratório, para identificar as variáveis influentes e estabelecer os níveis mais adequados dessas variáveis para alcançar o objetivo pretendido.

Foi, então, planejado e realizado um programa abrangente de ensaios, em escala de laboratório, para avaliar e quantificar as propriedades de adsorção de íons em fase aquosa, provenientes das cinzas resultantes da combustão de carvão mineral. Constatou-se que as propriedades superficiais das

cinzas conferem a elas um poder de adsorção que facilita a retenção de manganês e outros metais, presentes em concentrações de até 50 ppm (mg/L). A adsorção demonstrou ser eficiente em temperaturas acima de 20 °C, não havendo necessidade específica de controle desse parâmetro. Isso conduziu aos testes subsequentes, realizados com diferentes amostras de efluentes industriais.

Amostras de efluentes, contendo manganês e outros metais residuais, foram introduzidas em recipientes contendo as cinzas e submetidas à agitação por um tempo pré-determinado, ao fim do qual as cinzas foram separadas por filtração, restando as soluções aquosas, com pH entre 5 e 9 e baixa concentração de metais, que podem ser descartadas, sem oferecer riscos ao meio ambiente.

Com os resultados obtidos nos ensaios realizados foi possível constatar a aplicabilidade das cinzas como material sorvente de íons em solução e, portanto, como material candidato ao uso em instalações de tratamento de efluentes aquosos.

Resultados

As cinzas provenientes da queima de carvão mineral para geração de energia elétrica podem ser empregadas para o tratamento de efluentes aquosos, sem nenhum tratamento prévio, e a massa necessária não é superior a 5g para cada litro do efluente a ser tratado, o que é suficiente para reduzir a concentração de metais em solução e permitir o descarte do efluente, sem efeitos nocivos ao ambiente.

Foi concedida, pelo INPI ao CETEM, a Carta Patente de Invenção n° 0306080-2, sob o título “Processo para remoção de manganês e outros metais presentes em baixas concentrações em efluentes industriais”.

Benefício do Projeto

A aplicação do processo desenvolvido pelo CETEM pode levar a uma definitiva melhoria na qualidade do efluente final em instalações de tratamento de efluentes, particularmente nas últimas etapas do tratamento, denominadas etapas de polimento, quando a concentração de íons em solução é pequena e a eficiência de remoção desses íons por meio de processos convencionais é reduzida.



Ouro e sulfetos da Rio Paracatu Mineração: otimização da flotação

janeiro/2003 a dezembro/2006

Otimização na recuperação de pirita e arsenopirita e ajuste de parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos durante o processo de concentração de novo minério aurífero levaram a Kinross Gold Corporation a investir em projeto de expansão, elevando a capacidade de produção de 5 para 15 ton/ano de ouro, ampliando em mais de 30 anos o tempo de vida útil da mina de Paracatu (MG).

Problema / Desafio

A Rio Paracatu Mineração (RPM), então controlada pela *Rio Tinto Corporation* e, a partir de 2005, pela multinacional canadense *Kinross Gold Corporation*, decidiu ampliar o projeto de expansão da produção de ouro na mina situada em Paracatu, no noroeste de Minas Gerais. Com as expectativas de valorização do ouro pela sua alta no mercado, a empresa resolveu rever os investimentos no local, mesmo com a mina de Paracatu tendo um dos menores teores de ouro do mundo (0,4 gramas de ouro por tonelada de minério). As recuperações de ouro também não eram eficazes (41,2 - 51,5%), face às perdas pela baixa recuperação dos sulfetos associados ao metal nobre. Pesquisas geológicas constataram, no entanto, novas reservas de um tipo diferente de minério contendo ouro e sulfeto. Com a possibilidade de maior aproveitamento das reservas pelo tratamento desse novo minério, a mina poderia continuar a operar por mais tempo. Certamente o maior desafio residia na necessidade de processar, anualmente, 60 milhões de toneladas do novo minério para se chegar a 15 toneladas de ouro.

O novo minério (aurífero sulfetado + minério convencionalmente usado pela RPM) deveria alimentar a nova planta, no projeto de expansão e, em princípio, seriam adotados processos de concentração gravítica e flotação, para melhor recuperação do ouro. A empresa utilizaria sua antiga planta para adquirir experiência no tratamento desse novo minério. Era ainda esperada a oxidação indesejada dos sulfetos de ferro e arsênio (pirita e arsenopirita), a qual prejudicaria

significativamente a flotação. Qualquer progresso na flotação da arsenopirita representaria um aumento substancial na recuperação de ouro, como consequência. Esta foi a fundamentação adotada para a proposição e execução deste projeto pelo CETEM.

A RPM decidiu investir no projeto e, no início de 2003, foi formalizada a parceria entre a RPM e o CETEM, que teve como colaboradores a EPUSP, o *Ian Wark Research Institute* (UniSA, Austrália) e a *AMIRA International Ltd.* (uma associação independente de empresas de mineração para desenvolver, intermediar e facilitar projetos de pesquisa colaborativos).

Estratégia de Desenvolvimento

Ao CETEM coube averiguar a possibilidade de otimizar a recuperação da arsenopirita e da pirita pelo ajuste dos parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos durante o processo de concentração do ouro. Vários experimentos foram realizados na própria usina da RPM, inclusive amostragens e testes com novos sistemas de reagentes no circuito de flotação da antiga planta.

Os objetivos de longo prazo eram: (i) estabelecer uma base de referência para o comportamento típico da flotação do novo minério no laboratório e no circuito industrial; (ii) caracterizar o desempenho do circuito de flotação em termos dos parâmetros hidrodinâmicos e físico-químicos; (iii) aprimorar o desempenho da flotação; (iv) sugerir modificações no circuito industrial para melhor recuperação total do ouro.

Inicialmente, com base em amostragens no circuito industrial de flotação, foram realizados estudos cujos resultados (Figuras 1 e 2) auxiliaram o diagnóstico e a avaliação da recuperação do ouro e dos minerais de sulfeto por faixa de tamanho de partículas, além do tempo de residência e da recuperação mássica. As amostragens foram feitas a partir do “overflow” do hidrociclone, que alimentava o circuito industrial de flotação “rougher” de ouro. As alíquotas representativas de cada ponto do circuito foram submetidas às determinações de: pH; Eh; oxigênio dissolvido; temperatura; densidade; teor de sólidos; massa de sólidos e distribuição por faixa de tamanho. Esta etapa serviu, ainda, para obtenção de sub-amostras da alimentação do circuito industrial de flotação “rougher” para a realização de estudos de desempenho de reagentes.

Responsáveis pelas Informações

Marisa B. de Mello Monte (CETEM)
Getúlio Junior (Kinross Paracatu)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte
(Coordenação Técnica)

AMIRA

Stephen Grano

Ian Wark Research Institute (Austrália)

David Weedon
Massimiliano Zanin
Timothy Akroyd

USP

Laurindo Leal Filho (USP)

As recuperações mássica e metalúrgica, por faixa de tamanho de partículas, revelaram que a fração < 38 µm (coletada no produto da etapa de limpeza da flotação) equivalia a 60% do ouro contido na alimentação, enquanto a fração mais grossa representava apenas 10% do ouro, que foi recuperado na etapa de limpeza da flotação. Observou-se ainda que a recuperação de arsênio foi muito baixa (22%) e a recuperação do ouro era de apenas 43%. Os potenciais de oxirredução indicaram que a

polpa continha minerais de sulfetos oxidados superficialmente. A Figura 1 apresenta um gráfico sobre o comportamento de recuperação de três elementos (ouro, arsênio e enxofre total) analisados durante a amostragem no circuito "rougher" industrial da antiga planta, com o sistema de reagentes adotados à época.

A Figura 2 mostra as imagens obtidas, no Instituto Australiano Ian Wark, pela técnica de espectrometria de massa para análise da superfície das partículas

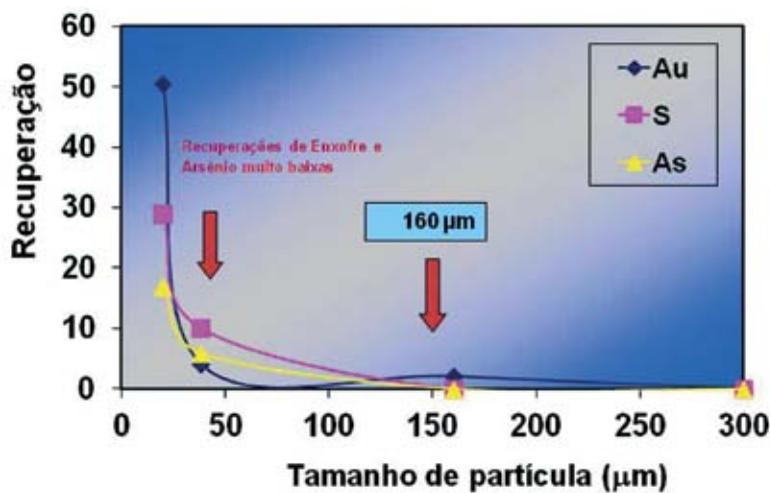


Figura 1 - Recuperação de ouro, arsênio e enxofre do novo minério, em função do tamanho da partícula

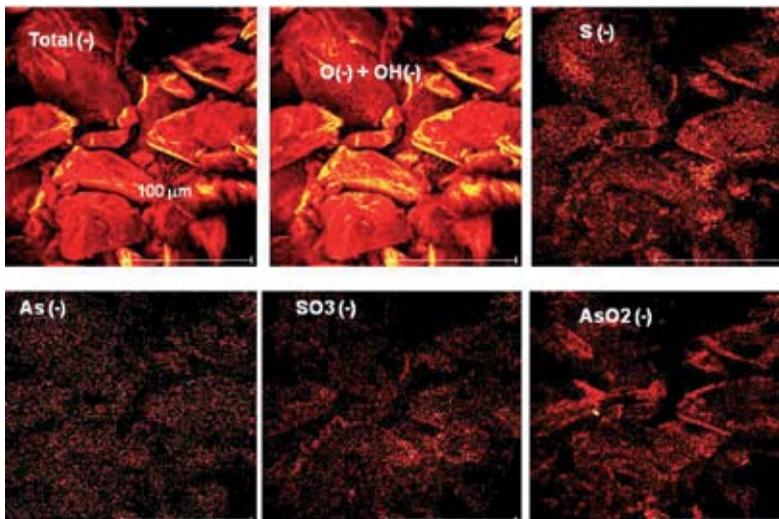


Figura 2 - Imagens, obtidas por ToF-SIMS, das amostras de arsenopirita, coletadas no circuito industrial da RPM

(ToF-SIMS - *Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) em amostras de arsenopirita, coletadas no circuito industrial da RPM. A eficiência de ionização é interpretada pelo maior rendimento dos íons na forma oxidada. Os fragmentos de AsO_2^- foram utilizados para melhor reconhecimento das espécies na superfície da arsenopirita uma vez que, com essa técnica, o mineral se transforma em uma espécie oxidada. A adição de coletores convencionais (amil xantato de potássio e ditiofosfato de potássio) não resultou no aumento esperado para os sinais ToF-SIMS, ou seja, não foram capazes de minimizar o efeito da oxidação.

O diagnóstico realizado no antigo circuito industrial, com a avaliação do seu desempenho frente ao novo minério, foi de extrema importância para a otimização e adequação da nova planta a um eficaz processamento do novo minério.

Resultados

O desempenho de alguns dos novos reagentes (Tabela 1) e o possível efeito sinérgico para aumentar a recuperação dos sulfetos associados ao ouro, presentes no novo minério, foi avaliado comparando-se com coletores convencionais (PAX-amil xantato de potássio e NaMBT-mercaptobenzotiazol de sódio) e outros sintetizados pela empresa CYTEC (dentre eles o AP3473, uma mistura de ditiocarbamatos, alcoóis primários e ditiofosfatos). Em alguns experimentos, um reagente à base de um polímero de silicone foi combinado com os coletores convencionais, para teste.

Foram testados diversos sistemas de reagentes, por meio de experimentos de flotação em escala de laboratório e piloto. Com base nesses ensaios de flotação, o valor recomendado para o pH da polpa industrial foi de 6,5.

Tabela 1 - Comparação da recuperação média de ouro, enxofre e arsênio para os diferentes sistemas de reagentes avaliados (nos ensaios em batelada e na antiga planta do circuito industrial)

Sistema de Reagentes	Ouro (%)	Enxofre (%)	Arsênio (%)	Peso (%)
Sem aditivo	34,34	23,49	5,51	2,03
NaMBT *	37,82	91,70	13,42	4,74
PAX	48,11	91,03	35,03	4,16
AP3473	56,33	71,69	23,08	9,22
NaMBT+ Silicone	49,39	96,52	35,81	3,36
PAX+Silicone	36,39	83,78	32,61	3,25

* Quando os experimentos foram conduzidos, o mercaptobenzotiazol de sódio (NaMBT) era o reagente convencional utilizado na usina.

O sistema de reagentes que apresentou o melhor desempenho (AP3473) foi, posteriormente, avaliado no circuito industrial, utilizando-se apenas uma das linhas do circuito. Os resultados do balanço global foram comparados com as outras linhas que

processavam o minério utilizando o sistema padrão. Foram confirmadas as recuperações do ouro, enxofre e arsênio (Tabela 2). O referido coletor proporcionou maior recuperação dos sulfetos (% S) e do ouro.

Tabela 2 - Recuperação global para o ouro, enxofre e arsênio, obtida durante uma avaliação no antigo circuito industrial de flotação e conduzida com o coletor AP3473

Balanço Global	Concentrado Cleaner
Au (g/t)	31,29
S (%)	35,41
As (g/t)	75,58
Au Recuperação (%)	95,00
S Recuperação (%)	44,60
As Recuperação (%)	84,01

Balanço Global	Concentrado Cleaner
Au (g/t)	20,93
S (%)	36,12
As (g/t)	49,23
Au Recuperação (%)	39,77
S Recuperação (%)	77,53
As Recuperação (%)	40,00

Benefícios do Projeto

Pautada nos ajustes de parâmetros físico-químicos no processo de flotação para melhor recuperação de ouro e de sulfetos, propostos pelo CETEM e colaboradores, a *Kinross Gold Corporation* consolidou, em agosto de 2006, seu projeto de expansão para elevar a capacidade de produção da mina de Paracatu de 5 para 15 toneladas anuais de ouro. A eficiência da concentração do ouro associado ao novo minério ampliará em mais de 30 anos o tempo de vida da mina - a mina, que atingiria a exaustão em 2016, terá sua vida útil estendida até 2040. Mais empregos, mais impostos recolhidos aos cofres públicos, novas perspectivas para as gerações futuras são algumas das consequências deste trabalho. Considerando o efeito-renda, metodologia aplicada pelo BNDES, o volume de empregos pode chegar a 10.840. Além disso, o projeto observa todos os cuidados ambientais necessários.

O volume de minério lavrado passa das atuais 17,2 milhões de toneladas por ano para uma capacidade nominal de 61 milhões de

toneladas ao ano. O investimento de US\$ 570 milhões pela *Kinross* inclui uma nova estrutura de beneficiamento e de hidrometalurgia, a re-potenciação da antiga planta, a construção de uma nova planta de flotação e de uma barragem de rejeitos, entre outras ações (Figura 3). Contempla, ainda, o plano de fechamento de mina, baseado nos princípios da sustentabilidade que norteiam as operações da empresa, prevendo a devolução adequada da área para o município de Paracatu.



Figura 3 - Circuito Industrial da RPM

Especação de mercúrio em petróleo utilizando técnicas espectroscópicas

janeiro/2004 a maio/2013

Problema / Desafio

O mercúrio pode ocorrer, naturalmente, em óleo cru e condensados gasosos, em concentrações que variam entre 0,1 a 20.000 ng g⁻¹ e 10 a 3.000 ng g⁻¹, respectivamente, dependendo da localização geológica do petróleo bruto. As formas químicas de mercúrio encontradas nessas matrizes são: mercúrio elementar dissolvido (Hg⁰), mercúrio orgânico dissolvido, compostos iônicos de mercúrio, complexos de mercúrio, compostos de mercúrio em suspensão e mercúrio adsorvido em suspensão. Sua presença nos hidrocarbonetos líquidos e gasosos pode causar vários problemas nas operações de refino e de petroquímica, tais como danos aos catalisadores, corrosão das ligas de alumínio, além dos impactos ambientais.

A especificação de mercúrio em hidrocarbonetos é importante porque fornece informações sobre a transformação das espécies nos processos de produção e transporte do óleo e gás natural, subsídios para o controle da contaminação ambiental e aumento da vida útil dos equipamentos e catalisadores, além de auxiliar na tomada de decisões sobre os tratamentos adequados para a remoção das espécies. Enquanto que os métodos utilizados para a determinação de mercúrio total (HgT) em hidrocarbonetos líquidos e gasosos são bem estabelecidos, os métodos para a especificação quantitativa dos diversos compostos de mercúrio em hidrocarbonetos líquidos são mais recentes e não suficientemente verificados. Além disso, não se tem conhecimento de serem rotineiramente utilizados no Brasil.

Os métodos de decomposição de amostras de hidrocarbonetos líquidos para a determinação de HgT incluem técnicas

Metodologia de quantificação de espécies de mercúrio auxilia a PETROBRAS na tomada de decisões sobre os tratamentos adequados para sua remoção, contribuindo para o controle da contaminação ambiental e o aumento da vida útil de equipamentos e catalisadores usados nos processos de produção e transporte do petróleo e do gás natural.

de decomposição térmica (pirólise) sem a adição de ácido(s) ou procedimentos por via úmida. Os procedimentos por via úmida envolvem sistemas fechados ou abertos. Os sistemas abertos são mais suscetíveis à contaminação e perda de analito quando comparados à decomposição em sistemas fechados. Por isso, têm sido utilizados sistemas envolvendo a condensação das espécies voláteis, tal como o sistema de dedo frio, para evitar a perda do analito por vaporização durante a decomposição por via úmida. Esse sistema apresenta vantagens tais como baixo custo e pré-tratamento simultâneo de muitas amostras.

Dentre as espécies de mercúrio, Hg^0 é tipicamente o componente presente em maior concentração em óleos crus. É uma espécie volátil e reativa, causando efeitos danosos na indústria petrolífera. Os métodos aplicados para a determinação de Hg^0 em óleos crus e derivados têm sido baseados na espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV-AAS), na espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV-AFS) ou na cromatografia a gás hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (GC-ICP-MS). Antes da detecção por CV-AAS ou CV-AFS, têm sido utilizadas armadilhas com metais nobres, tais como ouro ou ouro/platina para pré-concentrar o mercúrio através da amalgamação. Contudo, pode ocorrer perda de mercúrio ou redução na eficiência da amalgamação devido a efeitos de memória e envenenamento da armadilha com espécies concomitantes presentes na amostra. Também podem ocorrer interferências espectrais, causadas por emissão de carbono (247,857 nm) na linha de emissão do mercúrio (253,652 nm). O carbono é oriundo dos compostos orgânicos voláteis (p.ex. benzeno e tolueno) que são depositados na armadilha, quando as amostras analisadas contêm altas concentrações de hidrocarbonetos. Um procedimento alternativo para eliminar as interferências espectrais seria o uso de um corretor espectral baseado no efeito Zeeman, que é capaz de corrigir valores de absorvância não específica até 2; entretanto, essa aplicação não foi encontrada na literatura.

A cromatografia a gás (GC), acoplada a uma técnica de detecção específica de mercúrio, como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (GC-ICP-MS), é a ferramenta mais promissora para a especificação deste elemento em matrizes de hidrocarbonetos. Apresenta, como principal vantagem, uma transferência quantitativa de analitos a partir da coluna cromatográfica para o detector, evitando os

Responsável pelas Informações

Maria Inês Couto Monteiro

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Arnaldo Alcover Neto

Manuel Castro Carneiro
(Coordenação Técnica)

Maria Inês Couto Monteiro

IQ/UFRJ

Delmo Santiago Vaitsman

Fernanda Veronesi M. Pontes

problemas de perda inerentes à nebulização da amostra e, portanto, aumentando a sensibilidade do método. Além disso, ocorre uma redução notável do consumo (em volume) de solvente.

Para utilizar a técnica de GC, as espécies devem apresentar uma elevada volatilidade e estabilidade térmica. Os compostos dialquilmercúrio podem ser separados diretamente em colunas apolares, enquanto que os compostos polares, como Hg^{2+} e MeHg^+ , devem ser convertidos previamente em espécies apolares, utilizando reações de derivatização. A derivatização também separa o analito da matriz, conduzindo à diminuição ou até mesmo à eliminação das interferências no processo de atomização.

Os procedimentos de derivatização para a determinação de Hg^{2+} e MeHg^+ têm sido utilizados somente para condensados gasosos, que apresentam matrizes menos complexas que aquelas dos óleos crus. As reações de derivatização têm sido baseadas na alquilação com um reagente de Grignard (exemplo: cloreto de butilmagnésio – BuMgCl). O tempo necessário para a completa reação das espécies de mercúrio com BuMgCl depende do volume do reagente adicionado e dos constituintes da amostra que consomem o reagente, por exemplo, umidade e validade do reagente de Grignard. Além do tempo de reação, a temperatura e a ordem de adição do diluente da amostra (p. ex. tolueno) relacionado com a reação de Grignard, são parâmetros importantes que influenciam o rendimento da reação.

Com o objetivo de monitorar o mercúrio e suas espécies em petróleos e suas frações, a PETROBRAS/CENPES firmou um contrato de cooperação com o CETEM para o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, exatos e precisos.

Estratégia de Desenvolvimento

Foram propostos métodos para a determinação de HgT e das espécies de mercúrio utilizando diferentes técnicas espectroscópicas. HgT foi determinado em óleo cru, borra de petróleo, diesel e condensado gasoso. Frações (dissolvida e particulada) de amostras de óleo cru foram obtidas por filtração em membrana de nylon de $0,45 \mu\text{m}$. As espécies de mercúrio elementar (Hg^0), divalente (Hg^{2+} iônico e complexado), metil mercúrio (MeHg^+) e espécies de dialquilmercúrio (Me_2Hg , MeHgEt , MeHgPr , Et_2Hg , MeHgBu , Pr_2Hg , Bu_2Hg , MeHgPh e Ph_2Hg , onde Me=metil, Et=etil, Bu=butil e Ph=fenil) foram determinadas na fração dissolvida. Na fração particulada, foram determinados: HgT, Hg^0 , MeHg^+ e espécies de dialquilmercúrio. Na fração volátil foram determinados Hg^0 e espécies de dialquilmercúrio. Na Figura 1, o diagrama ilustra a complexidade da metodologia desenvolvida para a determinação das espécies de mercúrio nas frações de óleo cru.

Duas etapas foram necessárias para a determinação de HgT: decomposição da amostra e detecção por CV-AAS. Foram testados três métodos de decomposição: pirólise, HPA-S e sistema de dedo frio. Devido à natureza volátil das amostras testadas, foi estudada a influência do procedimento de sua pesagem na taxa de perda de massa da amostra. A espécie inorgânica de Hg^{2+} (iônico e complexado) foi extraída com uma solução de KCl e detectada por CV-AAS. Para a determinação de Hg^0 , foi desenvolvido um novo sistema de análise *online* com uma armadilha de ouro, pré-aquecida, acoplada à CV-AAS contendo um corretor espectral baseado no efeito *Zeeman*. Argônio foi utilizado como gás de transporte de Hg^0 da amostra até o detector do AAS. Foi proposto um método inovador para a determinação de MeHg^+ e também de

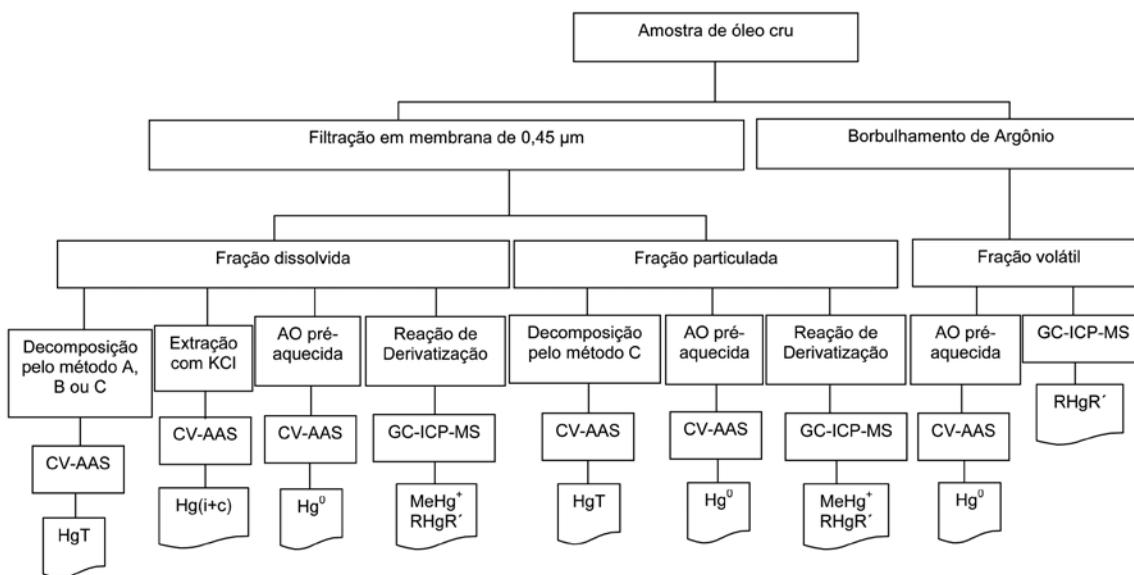


Figura 1 - Diagrama da análise para determinação das espécies de mercúrio nas frações de óleo cru

Significado das Siglas e Abreviações:

- método A (HPA-S: digestão da amostra a alta pressão)
- método B (sistema com dedo-frio)
- método C (pirólise)
- AO (armadilha de ouro)
- CV-AAS (espectrometria de absorção atômica com vapor frio)
- GC-ICP-MS (cromatografia a gás hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado)
- HgT (mercúrio total)
- Hg_(i+c) (Hg²⁺ iônico e complexo)
- RHgR' (espécies de dialquilmercúrio, como Me₂Hg, MeHgEt e outras)

Hg²⁺ (iônico + complexo) que consistiu na derivatização dessas espécies de mercúrio com um reagente de Grignard (BuMgCl), seguida de detecção por GC-ICP-MS.

Três materiais de referência certificados (MRCs): NIST 2722 e NIST 2721 (óleo cru) e NIST 2724b (óleo diesel) contendo HgT nas concentrações de 129 ± 13 ng kg⁻¹, 41,7 ± 5,7 ng kg⁻¹ e 34 ± 26 ng kg⁻¹, respectivamente, foram fortificados com diferentes formas de Hg para a validação dos métodos. Foram analisadas três amostras de petróleo (óleo cru: 1, 2 e 3), uma amostra de borra de óleo, uma amostra de diesel e uma de condensado gasoso, todas elas fornecidas pela PETROBRAS.

Resultados

A comparação dos resultados utilizando os três métodos de decomposição da amostra (pirólise, método HPA e sistema de dedo frio) conduziu a melhorias nos procedimentos de pesagem das amostras, que antecedem a determinação de HgT por CV-AAS. Na pirólise, que apresentava a maior taxa de perda de massa, foi introduzido um leito de alumina à barquinha de quartzo que propiciou

diminuições de 38 a 61% das taxas de perda de massas das amostras. Outras vantagens foram a redução do erro analítico na pesagem e facilidade de limpeza das barquinhas de quartzo.

No sistema de dedo frio, também foi introduzida uma modificação: como o frasco de decomposição era longo e pesado, e a transferência da amostra para outro frasco implicaria em grande perda de voláteis, a amostra foi pesada em uma cápsula de gel, fechada e inserida no frasco de decomposição.

Após as modificações, os três métodos de decomposição foram novamente comparados e apresentaram resultados semelhantes,

com recuperações, repetibilidade e reprodutibilidade satisfatórias. Os limites de quantificação (LQ) foram de 4,0; 29 e 11 ng g⁻¹ HgT para os métodos HPA, sistema de dedo frio e pirólise, respectivamente. Embora o sistema de dedo frio permita um pré-tratamento simultâneo de muitas amostras e seja de baixo custo, ele apresentou maior LQ, maior tempo (2 h) de decomposição e risco elevado de explosão devido à impossibilidade de controle dos parâmetros instrumentais.

A utilização de um corretor de *background* baseado no efeito *Zeeman*, associado ao pré-aquecimento da armadilha de ouro durante a amalgamação para a determinação de Hg⁰ em hidrocarbonetos, resultou na eliminação das interferências descritas na literatura. A Figura 2 apresenta os picos de absorção quando a armadilha de ouro, durante a amalgamação de Hg⁰, estava à temperatura ambiente e pré-aquecida a 120 °C. O pré-aquecimento evitou a formação de perfis distorcidos, obtidos quando a amalgamação de Hg⁰ foi realizada sem pré-aquecimento. As altas recuperações (126 a 135%) de Hg⁰ foram, também, corrigidas com o pré-aquecimento da armadilha (recuperações de 85-108%). O método proposto para a determinação de Hg⁰ é simples, rápido (4,5 min) e adequado (com limite de detecção de 0,06 µg L⁻¹) para a determinação deste elemento em óleo cru e poderá ser utilizado em outras matrizes (sólidas, líquidas ou gasosas) que contenham hidrocarbonetos voláteis.

Um método convencional e descrito na literatura para a especificação de mercúrio em amostras de condensados gasosos por GC-ICP-MS, foi adaptado para a determinação de Hg²⁺ e MeHg⁺ em amostras de óleo cru. As novas condições otimizadas foram: (i) modo de injeção *split* de 1:10; (ii) temperatura da linha de transferência e do injetor do plasma de 280 °C; (iii) volume de 1,0 mL

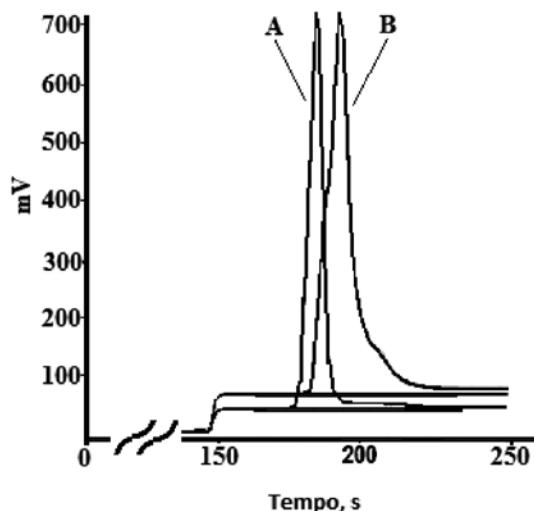


Figura 2 - Perfis de absorção de Hg⁰ em solução de tolueno saturada com Hg⁰, em diferentes temperaturas de amalgamação: A=120 °C e B= temperatura ambiente

de BuMgCl; (iv) diluição da amostra com tolueno na proporção de 1:19. Na reação de MeHg⁺ com BuMgCl, foi observado um processo de demetilação com a formação de Bu₂Hg em uma larga faixa de tempo (de 2 até 300 min). Apesar disso, foram obtidas recuperações de 83 a 90% de Hg²⁺ como MeBuHg, para a determinação de MeHg⁺ nas amostras estudadas, indicando a exatidão do método. Os limites de detecção e quantificação encontrados foram de 0,03 e 0,09 µg L⁻¹ de Hg²⁺, respectivamente. Foram alcançadas recuperações (acima de 90%) de Hg²⁺ como Me₂Hg, Et₂Hg, Pr₂Hg, Bu₂Hg para a determinação de mercúrio inorgânico (Hg²⁺) para todas as amostras, indicando que a reação de derivatização de mercúrio inorgânico pode ser realizada com diferentes reagentes de Grignard (MeMgCl, EtMgCl, PrMgCl ou BuMgCl).

A Figura 3 apresenta o cromatograma de uma solução de tolueno contendo as nove espécies organomercuriais estudadas, sob as seguintes condições experimentais:

- para a reação de derivatização: 4 mL de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} como HgCl_2 (ou 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} como MeHg^+ em tolueno); 0,5 mL do reagente de Grignard específico, tempo de reação de 5 min e temperatura ambiente.
- para a análise cromatográfica: coluna apolar HP-5; modo de injeção *Split* (1:10); volume de injeção de 3 μL e temperatura de injeção de 150 °C.

Como pode ser constatado, essas condições permitiram excelente separação das espécies. A adaptação do método favoreceu a determinação das espécies Me_2Hg , MeEtHg , Et_2Hg , Pr_2Hg e MePrHg por injeção direta no GC-ICP-MS, utilizando somente calibração externa com soluções padrão de Bu_2Hg , evitando a utilização de curvas analíticas preparadas com diferentes espécies de mercúrio, conforme o procedimento até então disseminado na literatura.

A especiação operacional mostrou que cerca de 35% de HgT no óleo cru 1 é mercúrio dissolvido e cerca de 70% do mercúrio é particulado, provavelmente HgS (Hg^{2+}). No óleo cru 2, 100% de HgT é mercúrio particulado. No óleo cru 3, cerca de 48% de HgT é dissolvido e 51% particulado. Foi observado também que praticamente todo mercúrio dissolvido nos óleos crus 1 e 3 foi extraído com uma solução salina, indicando que as espécies de mercúrio provavelmente estão presentes como Hg^{2+} (haletos de mercúrio e/

ou mercúrio complexado). A espécie Hg^0 estava abaixo do limite de detecção do método, provavelmente devido a perdas nos procedimentos de coleta e estocagem das amostras.

Os resultados e os procedimentos desenvolvidos para a determinação Hg^0 e HgT foram publicados no *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* v.27 (2012), p.1794-1798 e *Fuel Processing Technology* v. 106 (2013), p.122-126, ambos periódicos de reconhecimento internacional.

Benefícios do Projeto

Podem ser destacados, como principais benefícios deste trabalho:

- o desenvolvimento de novos procedimentos analíticos para a especiação de mercúrio em hidrocarbonetos;
- a capacitação de técnicos brasileiros em métodos de especiação utilizando reagentes de Grignard e a manipulação de agentes químicos com insalubridade de grau máximo, possibilitando a especiação de outros elementos em diferentes amostras ambientais;
- a geração de uma tese de Doutorado, em parceria com o Instituto de Química da UFRJ;
- a melhor compreensão da química do mercúrio em sistemas petrolíferos, com a finalidade de reduzir ou evitar os prejuízos que esse elemento tem causado à indústria do petróleo e ao meio ambiente.

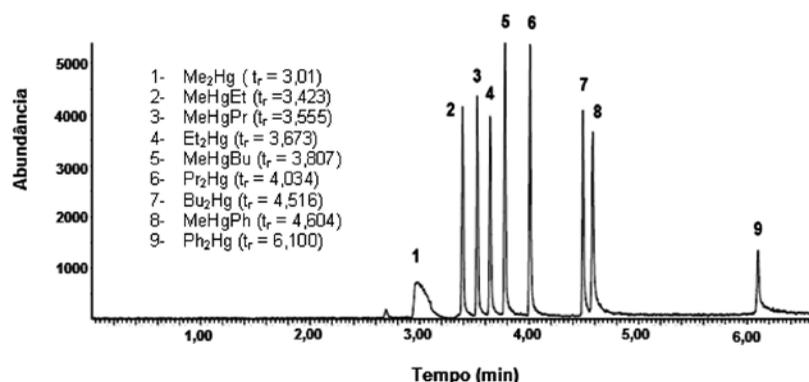


Figura 3 - Cromatograma de uma solução de tolueno contendo as nove espécies organomercuriais estudadas

Ações tecnológicas sustentáveis para melhoria da gestão ambiental da PAIQ

janeiro/2004 a fevereiro/2010

Problema / Desafio

A Pan Americana Indústrias Químicas (PAIQ) é a única produtora de cloro e álcalis do Rio de Janeiro. Abastece todas as estações de tratamento de água do Estado com cloro, mas também os mercados de potassa cáustica e de carbonato de potássio, incluindo alguns países da América do Sul. Instalou a sua unidade fabril, em 1948, no então distrito industrial de Fazenda Botafogo. Dentre os insumos que utiliza para produzir cloro e álcalis está o mercúrio, na sua forma metálica. Em razão dos riscos associados às suas atividades e, ainda, por conta do crescimento urbano desordenado no seu entorno iniciou, a partir de 2004 ações proativas no sentido de avaliar e remediar os impactos decorrentes de suas atividades fabris.

Em 2004, contratou o CETEM para coordenar e planejar um projeto de avaliação de impactos ambientais naquela área. O projeto previa, ainda, que ao final fossem implementadas ações de remediação e minimização dos riscos ao ambiente e à saúde humana. Em face da multidisciplinaridade do tema, o CETEM se consorciou com empresas especializadas e credenciadas junto ao órgão ambiental, para em acordo com os protocolos do Manual de Avaliação de Áreas Contaminadas da CETESB (2001), cumprir a tarefa que lhe foi solicitada.

Estratégia de Desenvolvimento

O projeto contemplou três etapas. Iniciou com uma avaliação preliminar das áreas do entorno da empresa possivelmente impactadas por mercúrio, considerando a possibilidade de contaminação atmosférica, do solo e da água subterrânea.

Projetos tecnológicos complexos, com participação do CETEM e instituições parceiras, envolvem análise de risco e remediação da contaminação da água subterrânea e do solo, proporcionam à Pan Americana Indústrias Químicas meios eficientes e seguros da gestão dos resíduos e efluentes gerados, e diminuem a possibilidade de poluição do rio adjacente à empresa.

Responsável pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO**CETEM**

José Ribeiro Aires (*Consultor*)

Luiz Gonzaga Santos Sobral

Luzia Alice Ferreira de Moraes

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica*)

**TERSETEC Projetos e Consultoria
Ambiental**

Alexandre Nogueira Travesedo

Carlos Antonio da Silva

Carlos Wagner de Mattos Martins

Gerson Caldas Soares

João Vitor Martins de Souza

Luis Sebastião da Silva Matheus

Paulo César Ribeiro Bernardo

Rafael Muniz de Azevedo

Ricardo da Silva Pinto

Tiago Affonso Pereira

**GEOMÉTRICA Consultoria
Geológica Ltda.**

Achiles Eduardo Gonçalves

Glauco Correa

Rômulo Gonçalves Luzio

**PAIQ - Pan Americana Indústrias
Químicas**

Carlos Augusto Castro

Claudemir Almeida Macedo

Jorge Monteiro

Uma segunda etapa contemplou, a partir dos resultados obtidos nessa avaliação preliminar, a execução de uma ação confirmatória. Essa fase previu a realização de avaliações geológica, hidrogeológica e geoquímica, usando, inclusive, métodos geofísicos, assim como ferramentas de geoprocessamento e sistemas de informações geográficas (SIG). A terceira e última etapa consistiu na proposição e na implantação de ações de remediação da contaminação do solo e da água subterrânea causada pelo mercúrio.

A primeira atividade consistiu na execução de oito furos de sondagem a trado, nos quais se procedeu à descrição litológica. Em cada um dos furos, a cada 0,50 m, foi retirada uma alíquota do solo para determinação da concentração de mercúrio total. Da mesma forma, foi feita a amostragem da água subterrânea o levantamento topográfico do interior da área da empresa, usando nível eletrônico a laser.

Após esse levantamento foi possível obter a caracterização do fluxo da água subterrânea no terreno. Com base nas medições dos níveis estáticos e dinâmicos da água, em cada um dos oito furos de trado, assim como na topografia do terreno, foi determinado o sentido preferencial da água subterrânea no interior da empresa. Juntando esses dados àqueles obtidos a partir de uma ortofoto da área, obtida no Instituto Pereira Passos (RJ) foi feito o recorte e a digitalização das instalações. Dessa forma, a Figura 1 mostra o mapa potenciométrico que orientou a escolha das novas áreas de investigação da etapa seguinte.

A Figura 2, por outro lado, mostra os perfis da sondagem e da litologia do terreno, nos quais se procedeu à pré-avaliação, indicando, ainda, os níveis da água subterrânea, em cada um dos furos.

Uma vez tendo sido cumpridas as ações pertinentes à avaliação preliminar foi iniciada a avaliação confirmatória. Essa fase contemplou, da mesma forma, o uso das ferramentas de geoprocessamento para subsidiar, respectivamente, as avaliações geológica, hidrogeológica e geoambiental, mediante a descrição das seções geológicas do terreno e a distribuição do mercúrio no solo e na água.

A avaliação hidrogeológica usou a mesma ortofoto e a digitalização das instalações e cercanias, para determinar a condutividade hidráulica dos aquíferos. Durante as etapas de coleta de amostras de solo e água, foram realizados os ensaios

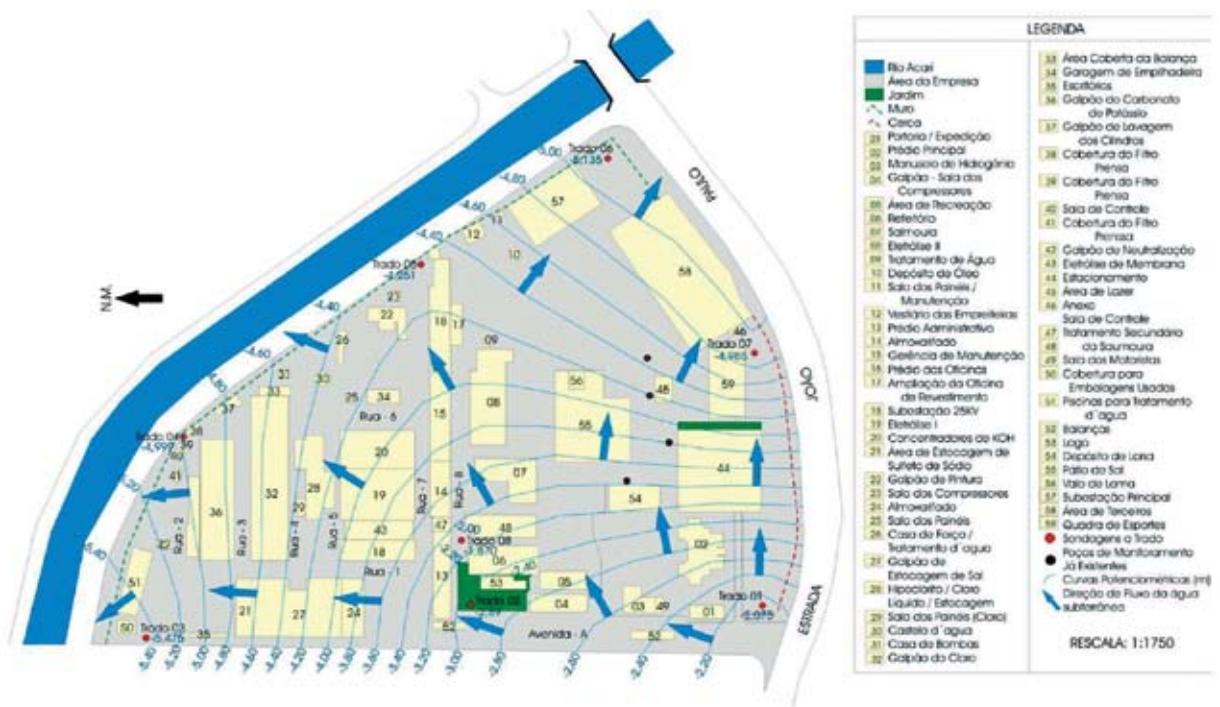
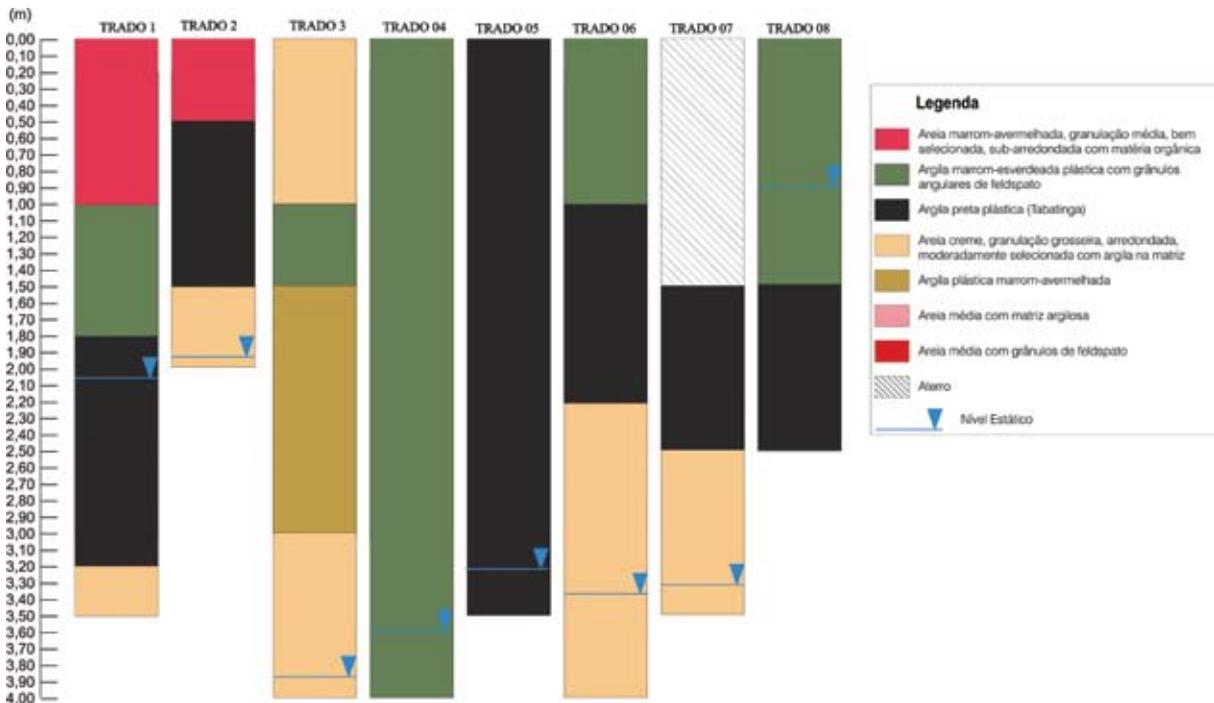


Figura 1 - Mapa potenciométrico resultante da etapa preliminar de sondagem

Figura 2 - Litologia das sondagens à trado efetuadas para planejamento do estudo geoambiental

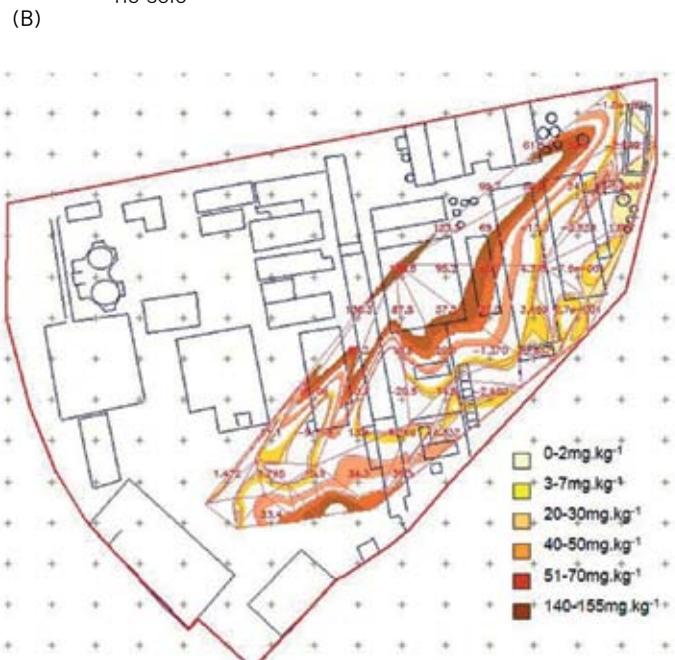
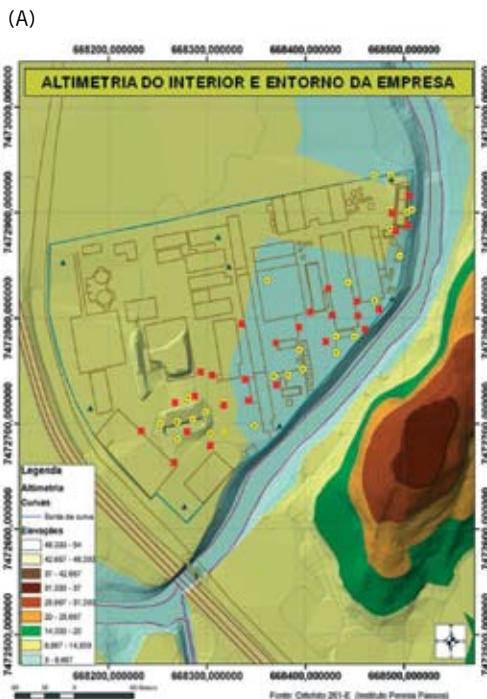


de permeabilidade. Foram identificados e georeferenciados os pontos de sondagem, de coleta de amostras e as áreas sob avaliação. O software de informações geográficas (SPRING 4.1) foi usado permitindo, a partir das concentrações de mercúrio no solo, em diferentes níveis de profundidade, delimitar as áreas contaminadas. Para a localização dos pontos no campo foi utilizada uma trena. A vetorização dos galpões da indústria, rios, estradas e pontos sondados foi realizada em tela de computador, usando a ortofoto e a planta da área escaneada como base.

A classificação da ortofoto da área no entorno da indústria mostrou que a mesma é densamente ocupada por ações antrópicas.

As sondagens da avaliação confirmatória contemplaram 27 novos poços. Os pontos de sondagem foram escolhidos, em acordo com o órgão ambiental, após apresentação dos resultados da avaliação preliminar. A operação de sondagem foi executada por empresa especializada, da mesma forma que a avaliação geofísica e hidrogeológica. A Figura 3 (A) mostra a altimetria no entorno e no interior da empresa, assim como os pontos de sondagem. A Figura 3 (B) mostra a contaminação da água subterrânea em função da contaminação do solo obtida a partir de modelamento usando o *software* ARCGIS 5.1.

Figura 3
 (A) Planta digitalizada e georeferenciada a partir de ortofoto do Instituto Pereira Passos, com altimetria do interior e entorno da PAIQ, destacando os pontos de sondagem (■) e (▲);
 (B) Modelo da distribuição da pluma da água subterrânea em função da concentração de mercúrio no solo



O material coletado foi preservado, ainda, no campo, sendo enviado para laboratório químico credenciado. As análises da água subterrânea, incluíram a determinação da concentração de mercúrio total e de mercúrio orgânico e inorgânico, assim como a determinação do pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, turbidez e potencial de oxi-redução. As análises de mercúrio no solo da indústria mostraram dois focos principais com concentrações mais altas até as profundidades de 1,0 m.

A partir do modelo numérico de terreno (MNT), foram gerados mapas hipsométricos e tridimensionais, mostrando as distribuições e perfis de mercúrio e cálculos de áreas contaminadas. A área da grade triangular amostrada foi calculada em 21.126,04 m², representando 28,21% da área da indústria. Na profundidade de 0,5 m, na camada de aterro, observa-se três focos com maiores teores de mercúrio, enquanto que, em 1,0 m, observa-se valores e distribuições de mercúrio no solo mais altos nas áreas vizinhas à dos tanques de estocagem de efluentes tratados. Ao atingir 1,5 m os teores de mercúrio decaem, permanecendo entre 0 e 35 ppm. A partir de 2,5 m o número de amostras foi insuficiente para a aplicação do MNT.

Por outro lado, dentre as 28 amostras coletadas de água subterrânea, foi verificado que somente uma delas esteve abaixo do limite de intervenção. Portanto, fez-se necessário apressar um plano de remediação dessa contaminação.

A partir dos resultados da análise confirmatória, foi feita a análise de risco à exposição humana e ao ambiente. Assim os projetos de remediação no solo e na água subterrânea buscaram diminuir, efetivamente, os riscos identificados em decorrência das atividades fabris da empresa.

Projeto Conceitual de Remediação da Água Subterrânea

O projeto trata da implantação de um sistema de extração de águas subterrâneas em pontos estratégicos (“hot spots”). Utiliza uma rede tubular de bombeamento continuamente monitorado, objetivando transferir o contaminante Hg (mercúrio) por uma rede hidráulica de transporte para a ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais), já existente na empresa.

O sistema consistiu da instalação de 09 (nove) poços de extração, com bombeamento contínuo e automático da água subterrânea contaminada, de forma individual em cada poço. A água subterrânea de cada poço de extração (PE) era transferida para duas elevatórias de recalque estrategicamente localizadas. Cada elevatória transfere a água retida, via *pipe rack*, diretamente para o tanque de recepção da ETDI da empresa.

Considerando que vários poços estão situados em aquícludes e ou aquítardees, ou seja, em seções geológicas de baixa permeabilidade e baixa capacidade de transferência de água, o projeto se baseou nas seguintes premissas:

Bombeamento de Baixa Vazão: consideramos o bombeamento de baixa vazão aplicável aos poços: PE 01; PE 02; PE 03; PE 08 e PE 09. Nestes casos o bombeamento foi feito por fluxo pulsante com bomba pneumática, com tomada de captação inferior para fase dissolvida, vazão ajustável em sistema de ciclo e pulsos pneumáticos através de um painel controlador digital. O sistema foi composto por uma bomba tubular de Ø 39 mm.

Bombeamento de Maior Vazão: considerando as características apresentadas nos testes de bombeamento dos poços, foi adotado

nos PEs 04, 05, 06 e 07 o bombeamento do fluido, de forma contínua e autônoma, com controle próprio de reposição de nível, usando de uma boia pré-existente no equipamento. A bomba pneumática foi alimentada exclusivamente por ar comprimido, dispensando o uso de painel controlador. O sistema foi ajustado para operar na melhor vazão de segurança do poço, tendo sido regulado automaticamente ao atingir o nível dinâmico (ND) estável.

Projeto Conceitual de Remediação do Solo

A remediação do solo contaminado foi feita em três frentes. A primeira contemplou a demarcação de um polígono de solo contaminado no interior da empresa, próximo à área de um antigo depósito de lamas de processo. Em seguida, foi feita a retirada de solo até a profundidade de 1,0 m. Em sequência se fez a reposição de solo de empréstimo com laudo comprovando a qualidade do solo.

A segunda frente consistiu na retirada da camada de solo subsuperficial, em área externa da empresa, entre o muro e o rio

Acari em uma extensão total de 163,7 m. A remoção dessa camada de solo cobriu duas faixas, as quais estavam afastadas, respectivamente, 0,30 m e 3,0 m do muro, até uma profundidade de 0,50 m, correspondendo à remoção de cerca de 350 m³ de solo contaminado. Da mesma forma que no caso anterior foi feita a reposição, usando solo de empréstimo para recompor a topografia.

A terceira frente consistiu no calçamento / impermeabilização de toda a área interna da empresa, compreendida entre a ETDI (Estação de Tratamento de Despejos Industriais) e a ETE (Estação de Tratamento de Efluentes). Estendeu-se ao longo do muro da empresa, na região norte e nordeste, estando localizada entre a área das cisternas e o filtro prensa (FP-3). O calçamento foi totalmente executado em concreto armado, contemplando, ainda, uma calha coletora que direcionava a água da chuva para a ETDI.

As Figuras 4 e 5 mostram, esquematicamente, as intervenções realizadas no solo do interior da PAIQ e na área além-muros da empresa.

Figura 4 - Vista geral da PAIQ com destaque para as áreas de intervenção interna (calçamento) e externa (substituição de solo) entre o muro da empresa e o rio Acari



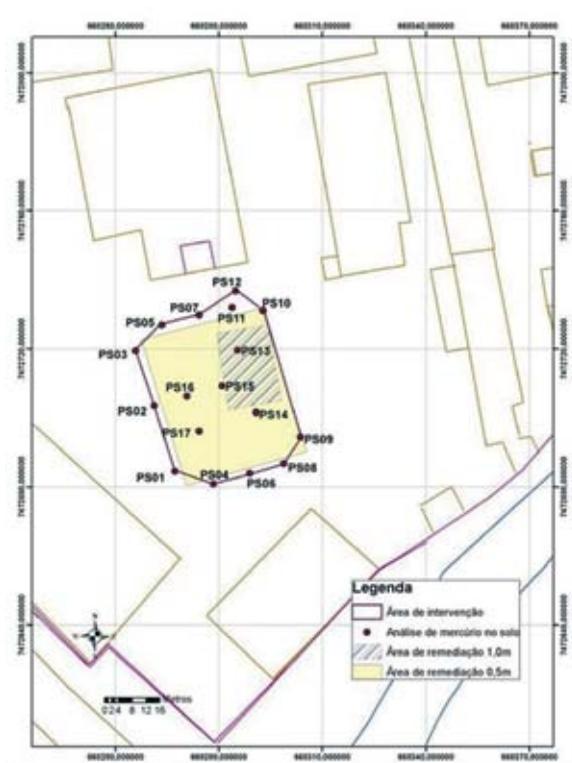


Figura 5 - Distribuição e localização dos pontos de amostragem de análise de mercúrio total na área de remediação dos antigos valos de lama, para fins de delimitação da área de intervenção

Resultados

- Os resultados das análises preliminares e confirmatória permitiram mapear as áreas contaminadas no interior e entorno da empresa, mediante a quantificação de mercúrio total no solo e na água subterrânea.
- As análises de especiação de mercúrio na água subterrânea confirmaram que não houve efeito de metilação.
- As áreas mais críticas de contaminação no solo e na água subterrânea foram identificadas, tendo sido implementadas ações de remediação efetivas para a diminuição do risco ocupacional e ambiental.

- A remoção total de solo contaminado nas áreas internas da empresa totalizou 945,1 toneladas, tendo sido todo o material imobilizado, mediante mistura de cal e cimento, sendo destinado, posteriormente, para aterro industrial.

- A remoção total de solo contaminado em área entre o muro da empresa e a margem esquerda do rio Acari totalizou o volume de 350 m³, o qual passou pelo mesmo processo de imobilização e destinação, tal como realizado nas áreas internas da empresa.

- A instalação do sistema de tratamento da água subterrânea, desde 2008, tratou e adequou aos níveis de descarte industrial ($\leq 10 \mu\text{g/litro}$), um volume da ordem de 1.630 m³ de água contaminada, até o mês de julho 2013.

Benefícios do Projeto

A execução de um projeto de longa duração, com foco na melhoria da gestão ambiental, proporcionou à empresa meios eficientes e seguros da gestão dos resíduos e efluentes gerados.

A inclusão do estudo da análise de risco, antes e após a execução das ações de remediação, foi suficiente para eliminar os riscos por conta da contaminação do solo e da água, assim como para identificar as metas que se deve atingir para diminuir o risco remanescente, qual seja o de inalação, nas áreas de eletrólise.

A remediação da contaminação do solo e da água, na Pan Americana Indústrias Químicas, diminuiu significativamente a possibilidade de que seus resíduos fossem uma fonte de contaminação adicional do rio que corre junto a seus muros.



Tecnologias limpas para a arte em pedra-sabão – o caso de Mata dos Palmitos, Ouro Preto (MG)

abril/2004 a dezembro/2011

Com apoio do “Programa PETROBRAS para Cidadania”, ações multidisciplinares e interinstitucionais coordenadas, com desenvolvimento de tecnologias sociais limpas, conscientizam artesãos e modificam hábitos, reduzindo os impactos da arte em pedra-sabão, danosos ao ambiente e à saúde do trabalhador, sem descaracterizar a marca cultural que a atividade artesanal imprime à comunidade de Mata dos Palmitos e de outras localidades próximas.

Problema / Desafio

O nome “pedra-sabão” foi conferido à rocha por artistas barrocos, dos quais o mais conhecido é Antônio Francisco Lisboa, o “Aleijadinho” que, sem dúvida alguma, contribuiu através de sua obra, para o reconhecimento internacional de Ouro Preto, culminando com a declaração, em 1980, pela UNESCO, de Patrimônio Histórico da Humanidade. Isto fez com que houvesse uma grande expansão do artesanato nas décadas seguintes, e pôs em destaque esta arte.

A pedra-sabão ou esteatita, abundante na região do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, é composta de vários minerais, dos quais destacam-se o talco, os anfibólios e o quartzo. Os anfibólios, formados de actinolita e tremolita, formam fibras, potencialmente cancerígenas quando inaladas.

Todas as etapas de produção do artesanato em pedra-sabão, embora de caráter manual e rudimentar, expõem os artesãos (em sua maioria mulheres) e o ambiente circundante a uma grande quantidade de poeira mineral. É uma atividade secular realizada naquela região, oriunda de cultura herdada dos índios do Vale do Itacolomi, que já empregavam a pedra-sabão na confecção de seus utensílios.

A comunidade de Mata dos Palmitos, localizada a 40 km do centro de Ouro Preto, possui cerca de 200 habitantes, sendo que a grande maioria se dedica ao artesanato em pedra-sabão, produzido em suas próprias residências. Uma parcela dessa população foi estudada por pesquisadores da Universidade de Ouro Preto (UFOP), e problemas dermatológicos e doenças pulmonares graves, possivelmente associados

à exposição contínua ao material particulado na atmosfera, foram identificados. Além disso, o trabalho manual com a rocha também envolve riscos físicos e ergonômicos. Igualmente comprometida encontra-se a saúde ambiental da localidade, pois, além dos rejeitos serem depositados nos leitos dos córregos causando assoreamento, o transporte do material particulado, via ação dos ventos, ocasiona sua deposição no solo e nas copas das árvores, causando um ciclo de contaminações e impactos ambientais para além das oficinas peri-domiciliares.

Em observação a essas questões, que não se limitam à problemática laboral e ambiental, mas abrangem aspectos socioeconômicos, o CETEM desenvolveu uma série de ações multidisciplinares e interinstitucionais que, interligadas, tiveram por objetivo a supressão dos impactos danosos oriundos da atividade artesanal, sem que, contudo, descaracterizassem a marca cultural que a atividade imprime à comunidade local.

O desafio de desenvolver uma rota alternativa, tecnológica e ambientalmente limpa, que viesse a substituir o processo utilizado para a fabricação de peças artesanais em pedra-sabão, pela comunidade artesã de Mata dos Palmitos, surgiu no ano de 2004, por iniciativa do CETEM, em parceria com outras instituições públicas (DNPM, Prefeitura Ouro Preto/Secretaria de Meio Ambiente, UnB, UFOP e CEFET-OP), com financiamento de uma agência estrangeira de fomento (*International Development Research Center - IDRC*) e do setor privado brasileiro (IBC - Instituto Brasileiro do Crisotila, SAMA Minerações Associadas e SAMARCO Mineração).

Estratégia de Desenvolvimento

Com recursos recebidos do IDRC, da SAMA e do IBC, a primeira e principal meta foi a aquisição e adaptação de 5 máquinas confeccionadas especialmente para atender a marcha produtiva do artesanato em pedra-sabão, modificando todo o processo antes realizado a seco, para via úmida, impedindo assim a dispersão ambiental da poeira mineral e de sua inalação pelos artesãos.

A segunda etapa foi a construção de uma Unidade de Referência em Artesanato Mineral com Tecnologias Sociais Limpas (URAM), na localidade, inaugurada em julho de 2010 e financiada com recursos da Prefeitura Municipal de Ouro

Responsáveis pelas Informações

Patrícia Correia de Araujo
Zuleica Carmen Castilhos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Odilon da Silva
Ary Caldas
Jacinto Frangella
Jéssica Leite
Patrícia C. de Araujo
Zuleica Carmen Castilhos
(*Coordenação Técnica*)

DNPM

Ivan Jorge Garcia

IME

Carlos Breno
Otto Carlos Lippmann

Prefeitura Ouro Preto / Secretaria de Meio Ambiente

Josefa Clara Lafuente Monteiro
Ronald de Carvalho Guerra

UFOP

Benedito Matozinhos Devêza
Fernando de Moraes
Paulo Assis

UnB

Maria da Conceição Freitas

Preto. A URAM foi concebida como um centro de difusão das novas tecnologias para um expressivo contingente de artesãos, não apenas para os de Mata dos Palmitos, mas também para os de outras comunidades que desenvolvem atividades congêneres. O projeto arquitetônico, com acessibilidade às pessoas com necessidades especiais, bem como com tratamento e recirculação da água do processo, possui, além de uma área específica para os equipamentos, duas salas: uma para as mulheres desenvolverem o artesanato manual, com exaustão adequada, e outra para treinamentos, cursos, encontros e reuniões dos artesãos.

A maior dificuldade encontrada por parte da equipe do CETEM foi vencer a resistência dos artesãos à aceitação de que o processo de produção artesanal apresentava problemas ambientais e de saúde e à introdução da inovação, uma vez que, culturalmente, o ofício é repassado há muitas gerações. A relação de confiança estabeleceu-se pela aproximação da equipe técnica do CETEM à comunidade durante alguns anos.

Resultados

Uma vez estabelecido o bom relacionamento com a comunidade local, o CETEM promoveu a capacitação profissional dos artesãos, por meio de um curso, distribuído em 3 módulos, com conhecimentos teóricos e conceituais, em linguagem adequada, sobre: saúde, higiene, segurança no trabalho, uso de equipamentos de proteção individual, lesões por esforço repetitivo, noções sobre arte e associativismo.

Também foi realizado o treinamento dos artesãos nos equipamentos instalados na URAM, com apoio da SAMA e do SENAI-GO, visando seu uso correto e obedecendo os procedimentos técnicos e de segurança.

Mais de 40 artesãos receberam certificado do Curso de “Formação de Artesãos em Tecnologias Sociais Limpas para Artesanato em Pedra-Sabão” expedido pelo CETEM e pela Prefeitura de Ouro Preto. O financiamento dessa fase foi obtido em projeto aprovado no Edital Social da SAMARCO.

O anseio da equipe envolvida neste projeto foi e continua sendo o de contribuir na manutenção da herança cultural que identifica a comunidade de Mata dos Palmitos, com o desenvolvimento de tecnologias sociais limpas para a arte em pedra-sabão, com vistas à melhoria ambiental, de saúde e da qualidade de vida da população de Mata dos Palmitos.

Benefícios do Projeto

A adesão da população à iniciativa foi expressiva e outros grupos de artesãos, de localidades próximas, manifestaram o desejo por melhorias em suas oficinas de trabalho, seguindo os mesmos moldes implantados pelo CETEM em Mata dos Palmitos.

A partir do sucesso das ações realizadas pela equipe deste projeto de cunho social, econômico e ambiental, a comunidade recebeu vários benefícios paralelos, como a reforma da igreja e da escola municipal, a construção de um campo de futebol e a melhoria do acesso rodoviário à localidade.

No ano de 2011 o projeto foi contemplado, com recursos financeiros, pelo Programa PETROBRAS para Cidadania e, em 2012, foi fundada a Associação dos Agricultores Familiares e de Produtores de Artesanato em Pedra Sabão de Mata dos Palmitos, com sede própria no subdistrito de Santa Rita (Município de Mata dos Palmitos), inscrita no CNPJ/MF sob o nº 16.628.959/0001-06.



Produção no CETEM de materiais de referência certificados (MRC): desafios e soluções inovadoras

julho/2004 até o presente (Programa permanente do CETEM)

Problema / Desafio

Materiais de referência certificados (MRC) são aqueles suficientemente homogêneos e estáveis em relação a uma ou mais propriedades especificadas, quando caracterizados por procedimentos metrologicamente válidos. São sempre acompanhados por um certificado que fornece o valor das propriedades certificadas (incluindo a incerteza associada) e uma declaração de rastreabilidade metrológica (ISO Guide 30:1992(E)/Amd.1:2008). Os MRC podem ser aplicados na validação de métodos e na calibração de equipamentos, para: (i) atribuir valores a outros materiais; (ii) controlar a qualidade de processos de medição. No âmbito normativo, o seu uso é um requisito estabelecido em normas como a ABNT NBR ISO/IEC 17025 e a ABNT NBR NM ISO 15189, sendo o *Committee on Reference Materials da International Organization for Standardization* (ISO REMCO) responsável por estabelecer diretrizes, elaborar e revisar as diretrizes internacionais para as atividades de produção e uso de materiais de referência.

Os MRC são peças-chave na constituição e manutenção de um sistema de medições universal e coerente, uma vez que possibilitam a transferência de um valor atribuído a uma dada propriedade, tornando-se essenciais para o estabelecimento da cadeia de rastreabilidade em um processo de medição e, em consequência, assegurando a qualidade de produtos e serviços.

A rastreabilidade é uma das exigências tecnológicas fundamentais nas transações comerciais, por estabelecer uma

Fruto de um trabalho inovador, o CETEM é a única instituição brasileira acreditada a produzir materiais de referência para minérios e minerais tendo empresas de mineração e laboratórios comerciais, no país e no exterior, como principais beneficiários.

relação entre os resultados de medições e os de padrões de valor metrológico, claramente definidos, dentro de critérios aceitos internacionalmente. Para conseguir comparabilidade de resultados, ao longo do tempo e em diferentes locais, é essencial relacionar os resultados de medição, bem como as etapas individuais, a uma mesma referência estável ou uma medição padrão.

A produção de MRC, com confiabilidade e rastreabilidade metrológica, é realizada por Institutos Nacionais de Metrologia (INM), instituições designadas ou instituições acreditadas em conformidade com a norma *ISO Guide 34*, que estabelece os requisitos técnicos e de gestão, para demonstração da competência necessária para o desenvolvimento e a certificação de materiais de referência. Para tanto, o produtor necessita de uma infraestrutura dedicada ao processamento e armazenamento do material. Destacam-se como sendo os principais produtores mundiais de MRC: NIST (EUA), LGC (Reino Unido), BAM (Alemanha), IRMM (Bélgica/ União Européia), NMIA (Austrália) e NRCan (Canadá).

No Brasil observa-se uma crescente demanda por MRC de amostras minerais para atender à execução de serviços e projetos com foco em desenvolvimento de tecnologia mineral, em função do aquecimento da economia nacional e mundial. A demanda, porém, é ainda reprimida face à escassez de disponibilidade desses materiais, no Brasil e no exterior, ocasionada, principalmente, pela diversificação de materiais-matrizes, componentes e concentrações. Como agravante, os MRC, disponíveis no exterior, nem sempre possuem as matrizes e níveis de concentração que atendam às necessidades do setor minero-metalúrgico brasileiro. Além disso, há obstáculos a serem vencidos quanto à importação que, por vezes, é demorada e com custo elevado.

O CETEM, em conformidade com seus Planos Diretores 2006-2010 e 2011-2015, assumiu o compromisso de oferecer soluções que contribuam para atender à demanda por MRC na área mineral, buscando estar entre os líderes nacionais na produção, com qualidade reconhecida, de materiais de referência certificados para amostras minerais.

Responsáveis pelas Informações

Maria Alice Cabral de Goes
(CETEM)

Eduardo Marchiori Escobar
(Votorantim Metais/Cia. Bras.
Alumínio)

Luiz Gobbo
(Rio Tinto Desenv. Minerais)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Claudio Marcio Andrade

Jorge Andrade Perreira

Lillian Maria Borges Domingos

Livia Gebara M.S. Cordeiro

Maria Alice Cabral de Goes
(Coordenação Técnica)

Marta Brandão Tozzi

Estratégia de Desenvolvimento

O Programa Brasileiro de Metrologia em Química (PBMQ) constituiu-se em um conjunto de ações direcionadas a apoiar o país na consolidação de uma base metrológica em química. Sua forma de gestão foi realizada por meio do estabelecimento de uma rede formada a partir da identificação da capacitação laboratorial, direcionada ao atendimento de segmentos industriais, da saúde e ambientais. Na Fase I do projeto PBMQ (1998 a 2003), procedeu-se à identificação preliminar das demandas na área metrológica em química e das capacitações existentes no país. O CETEM foi uma das instituições selecionadas para ingressar na sub-rede de produtores de MRC, uma vez que detinha conhecimento técnico e experiência na área, além de dispor da infraestrutura mínima necessária para o processamento dos materiais. Na Fase II (2004 a 2007) foi criada a sub-rede de produtores de MRC, incorporando laboratórios das seguintes instituições: CETEM, INT, IPEN e IPT. Os MRC selecionados objetivaram atender algumas necessidades específicas nas áreas de petróleo, mineração, alimentos e química.

A competência do CETEM, na preparação de materiais de referência e no tratamento estatístico de resultados de programas interlaboratoriais, foi consolidada por meio do treinamento de profissionais no *Canadian Center for Mineral and Energy Technology – CANMET* (Canadá, outubro/1986 a fevereiro/1987) e no *National Bureau of Standards – NBS* (EUA, março a junho/1987). Esse esforço de capacitação deu sustentação à realização das primeiras atividades do CETEM relacionadas à produção de materiais de referência, as quais incluíram o processamento de materiais e a coordenação

de programas interlaboratoriais para a caracterização de propriedades em amostras de carvão mineral (Projeto CETEM/DNPM – 1984 a 1986) e de minério de ouro (Projeto CETEM/FINEP – 1985 a 1987), com a participação de 25 laboratórios pertencentes a instituições de pesquisa e ao setor empresarial brasileiro. Esses projetos tiveram, como principal objetivo, o aperfeiçoamento dos processos de medição nos laboratórios participantes, por meio do intercâmbio de informações, para a solução de problemas relativos aos métodos analíticos adotados e à utilização dos materiais de referência produzidos como amostras-controle.

Na década de 90, o aumento das pressões comerciais e tecnológicas sobre as empresas de mineração e metalurgia resultaram na busca pela melhoria do processo analítico e consequente aumento da demanda por materiais de referência com matrizes semelhantes às amostras de rotina. Durante esse período, o CETEM desenvolveu projetos de produção de materiais de referência para atender às necessidades específicas das empresas-clientes. Nesses casos, a caracterização das propriedades dos materiais foi realizada por laboratórios comerciais e das próprias empresas de mineração (cadinhos de grafite – Casa da Moeda do Brasil, 1993; minério de ouro – VALE, 1993 e 1998; minério de ouro – São Bento Mineração, 1994).

Visando à institucionalização da produção de MRC, em 2005, os aspectos técnicos e de apoio envolvidos no processamento, certificação e emissão dos materiais de referência passaram a ser coordenados pelo Programa Materiais de Referência Certificados - PMRC. Um laboratório dedicado ao processamento de materiais de referência de amostras minerais foi construído

no CETEM. Atualmente, ocupando uma área de 140 m², nele estão instalados equipamentos de alta capacidade para processar grandes quantidades de material, incluindo um sistema industrial de captação de pó, com coletores móveis, que evita a contaminação cruzada entre matrizes e níveis de concentração.

Em decorrência de uma abordagem estratégica, foi implantado e implementado um sistema de gestão no CETEM, em conformidade com os requisitos da ABNT NBR ISO 9001 e ISO Guide 34. Como resultados, o CETEM obteve, em 2008, a certificação ISO 9001, concedida pelo *Bureau Veritas Certification* e, em 2011, a acreditação como produtor de material de referência, concedida pela Coordenação Geral de Acreditação (Cgcre) do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Esta última, demonstrada pelas avaliações realizadas, é um reconhecimento internacional da capacitação técnica da equipe do CETEM.

Resultados

Atualmente, o CETEM é a única instituição brasileira acreditada como produtor de materiais de referência para minérios e minerais. Esta é uma importante conquista que permite consolidar e ampliar a capacitação do CETEM para atuar no segmento minero-metalúrgico e cumprir, de forma consistente e demonstrável, a sua missão, proporcionando o aumento da visibilidade institucional.

Os MRC, produzidos pelo CETEM, são fruto de um trabalho inovador, no cenário nacional, tanto pelas suas características intrínsecas, quanto pela forma como são produzidos. O valor agregado é resultado do planejamento da produção, processamento da matéria-prima, avaliação da homogeneidade, avaliação da estabilidade, caracterização do lote, atribuição de valores de propriedades e certificação. A caracterização do lote de material é realizada por meio de um programa de medição interlaboratorial com a participação de laboratórios, localizados

Figura 1 - Várias composições de bauxita produzidas como MRC, no CETEM



no Brasil e no exterior, com reconhecida competência na área mineral.

Atualmente, o CETEM possui 13 MRC disponíveis para comercialização, sendo onze diferentes tipos de composições químicas de bauxita (Figura 1), um minério de sulfetos de cobre e um concentrado de sulfetos de cobre. Os principais beneficiários são empresas de mineração e laboratórios comerciais como, por exemplo, Mineração Paragominas S/A, Yamana Gold, Rio Tinto Desenvolvidos Minerais Ltda, Alcoa World Alumina (Jamaica), L.A. Teixeira, Intertek Mineral, Brammer Standard (EUA), Bureau of Analysed Samples (Reino Unido), PT-Geoservices (Indonésia).

O CETEM também desenvolve MRC customizados, a partir de material fornecido pelo cliente, para atender a uma necessidade de aplicação específica como, por exemplo, o MRC de bauxita para a Rio Tinto Desenvolvidos Minerais Ltda., produzido em 2012. Os procedimentos relativos à produção de materiais de referência estão implementados de forma a garantir a qualidade dos materiais e a proporcionar a satisfação dos clientes que os utilizam.

Benefícios do Programa

O desenvolvimento de MRC de amostras minerais constitui-se em inovação, tanto pelo seu processo de produção quanto pelo seu produto, com características específicas e originais, pois cada matriz é única. A disponibilização de tais materiais possibilita a agregação de valor aos bens minerais, do solo brasileiro, ao incorporarem os valores certificados de suas propriedades, incluindo suas incertezas.

Ainda existe carência de MRC nas áreas da exploração geológica, da mineração, do processamento de minérios e da transformação mineral, ocasionada principalmente pela diversificação de materiais-matrizes, componentes e concentrações. Na medida em que os materiais de referência certificados, com qualidade garantida, continuarem a ser produzidos no país, ampliando a diversificação da oferta de diferentes matrizes, o CETEM estará certamente contribuindo para a redução da vulnerabilidade externa, marcada pelas dificuldades e altos custos de importação, bem como pelo reduzido número de MRC que atendam às características específicas dos minerais brasileiros.



Produção de policloreto de alumínio, a partir de bauxita, para tratamento de águas

setembro/2004 a janeiro/2006

Policloreto de alumínio, floculante usado no tratamento de água potável e de águas industriais, tem processo patenteado para sua produção a partir de matérias-primas abundantes no Brasil, como a bauxita, com repasse da tecnologia ao Grupo Química Cataguases, reconhecido fabricante de compostos de alumínio.

Problema / Desafio

O tratamento de águas residuais na indústria química é particularmente importante para evitar que efluentes provoquem danos ao ambiente. Entre as técnicas de tratamento empregadas destacam-se os processos de floculação/coagulação.

Nos últimos anos, os sais de alumínio têm sido empregados, com sucesso, como coagulantes no tratamento de água. O sulfato de alumínio, apesar de ser mais utilizado, possui algumas desvantagens: (i) o aumento indesejado dos níveis de alumínio nas águas tratadas; (ii) a coagulação fica limitada a um pequeno intervalo de pH dependente principalmente da natureza do efluente; (iii) a necessidade de adição de outros reagentes para um aumento de alcalinidade e melhoria da coagulação.

O policloreto de alumínio (PAC), na maioria dos casos, revela-se um coagulante de eficiência superior ao sulfato de alumínio. Para a eliminação das substâncias coloidais, sua eficácia é de 1,5 a 2,5 vezes superior à dos outros sais de alumínio em igualdade de dosagem de Al^{3+} . Em função de sua reconhecida basicidade, o PAC libera, durante a hidrólise, uma quantidade de ácido consideravelmente menor do que o cloreto de alumínio e os coagulantes tradicionais como o sulfato de alumínio e o cloreto férrico. Isso provoca uma menor variação do pH do meio tratado e um menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor original.

O PAC pode ser produzido por adição de uma base a uma solução de cloreto de alumínio até que se alcance um composto químico com fórmula empírica de $Al(OH)_nCl_{3-n}$ (onde n

pode variar entre 1 e 2,5). Assim, uma variedade de espécies poliméricas pode ser formada quando soluções de PAC são adicionadas à água. O PAC é um polímero solúvel em água; no entanto, algumas formulações podem conter precipitados, como os de hidróxido de alumínio, que promovem uma cinética diferenciada de floculação na remoção da turbidez e adsorção de substâncias húmicas. Seus precipitados insolúveis de poli-hidróxidos de alumínio absorvem poluentes em suspensão, que podem ser removidos da água. Assim, o PAC é utilizado como floculante ou coagulante no tratamento de água potável e no tratamento de águas industriais, sem necessidade do constante ajuste do pH, dentre outras vantagens.

Levando em consideração as vantagens citadas e em atendimento a uma solicitação do Grupo Química Cataguases (GQC), empresa reconhecida nacionalmente pela produção de compostos de alumínio no estado de Minas Gerais, o CETEM iniciou estudos de síntese do PAC e o desenvolvimento de uma rota de produção a partir de matérias primas abundantes no Brasil como é o caso da bauxita.

Estratégia de Desenvolvimento

A primeira etapa do processo, desenvolvida na empresa, tratou da reação, em pressão atmosférica, entre a bauxita (matéria-prima contendo alumínio) e HCl, meio ácido oxidante para obtenção de uma solução contendo cloretos de alumínio e ferro. A solução foi então filtrada e preparada para purificação e síntese do PAC.

No CETEM, investigou-se uma rota de obtenção de PAC tendo, como material de partida, a solução obtida da lixiviação ácida da bauxita. Os trabalhos foram conduzidos em duas etapas: (a) purificação do licor pela técnica de extração por solventes, para produção de solução purificada de cloreto de alumínio; (b) desenvolvimento de metodologia de produção de PAC através da hidrólise básica da solução de hidróxido de alumínio.

Na etapa de purificação, a solução contendo Al e Fe passou por uma série de reatores-decantadores, em contato com um solvente orgânico capaz de extrair os dois íons. Em seguida, o solvente orgânico já carregado com os íons em questão foi então encaminhado para uma nova série de reatores-decantadores para separação do Fe e do Al por contato com soluções de HCl, em diferentes concentrações, o que permitiu a separação seletiva dos dois íons.

Responsável pelas Informações

Marisa Nascimento

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Flávio de Almeida Lemos

Ivan Ondino de Carvalho Masson
(*Coordenação Técnica*)

Marisa Nascimento

Roberta Gaidzinski

Grupo Química Cataguases

Luiz Sérgio Vieira

Consultores

Arthur Lakshvitz Junior

Eduardo da Gama Câmara

Na etapa da produção de PAC, a solução de cloreto de alumínio purificada foi enviada para um reator de polimerização, onde foi parcialmente hidrolisada mediante adição controlada de um reagente alcalinizante (ex.: NaOH). Nessa etapa foi essencial o controle de variáveis como temperatura, tempo, pH e agitação, para garantir a produção final do policloreto de alumínio.

Além disso, a análise química quantitativa do produto final, por meio do método de Ferron (colorimétrico), teve que ser adaptada às condições do processamento do PAC. O método de Ferron permite diferenciar espécies solúveis de alumínio nos sistemas aquosos. Baseado nas diferenças das cinéticas de reação entre o alumínio (nas diferentes espécies) e o reagente de Ferron (ácido 7-iodo,8-hidroxi quinolina sulfônico) foi possível quantificar grupos de espécies de alumínio em solução. As quantidades de espécies monoméricas, poliméricas e sólidas de hidróxido de alumínio puderam ser medidas usando esta técnica de especificação colorimétrica indireta, na qual a absorbância a um dado comprimento de onda está relacionada com a concentração de alumínio reativo na solução analisada.

Resultados

O processo inovador para produção de policloreto de alumínio a partir da bauxita, desenvolvido pelo CETEM, é capaz de produzir produtos com excelentes características técnicas. Teores para Al_2O_3 entre 10 e 20%, Cl^- entre 10 e 20%, ferro inferiores a 0,1%, basicidade entre 6 e 90% e pH entre 1,5 e 4,5 são características comuns nos produtos finais, o que amplia bastante sua aplicabilidade no tratamento de águas. O cloreto de ferro residual pode ser gerado como co-produto em níveis de pureza adequados para que possa ser utilizado, por exemplo, no tratamento de águas e esgotos ou na indústria de papel.

Além disso, as Indústrias Químicas Cataguases Ltda. depositaram, em 2006, um pedido de privilégio junto ao INPI, e em 2011 foi publicada a concessão da patente PI 0600232-3A tendo, como inventores, todos os membros da equipe do projeto.

Benefício do Projeto

O CETEM repassou a tecnologia para a fabricação de PAC à empresa que a está utilizando, industrialmente, para atender o mercado nacional de floculantes/coagulantes para o tratamento de água.



Aperfeiçoamento do processo de reciclagem da fração mineral dos resíduos de construção e demolição (RCD)

abril/2005 a junho/2009

Problema / Desafio

A cadeia da construção civil é uma das maiores consumidoras de bens minerais, principalmente os agregados naturais (brita e areia). No Brasil, a grande parte dos resíduos de construção e demolição (RCD) não é transformada em agregados reciclados. A principal dificuldade técnica no beneficiamento desses resíduos é a variabilidade das frações minerais neles presentes. Para que esses produtos se tornem homogêneos é necessário utilizar uma série de operações unitárias da área de tratamento de minérios no fluxograma de processamento.

No Brasil, a maioria dos resíduos é composta por uma mistura de concretos, argamassa, cerâmica (branca e vermelha), solo e materiais indesejáveis como gesso, dificultando sua separação. Os produtos da reciclagem são a bica corrida e o rachão, ou seja, materiais grosseiros de granulometria variável, usados como base e sub-base de pavimentação.

A gestão dos RCD nas economias maduras (EUA, Japão e países da Europa) disponibiliza, para as usinas, resíduos separados em fases distintas, como concretos e cerâmicas, facilitando a reciclagem e o reuso inclusive em concretos não estruturais. Os agregados reciclados, seja brita ou areia, produzidos nesses países, complementam uma parte da oferta total dos agregados para a cadeia da construção civil.

Os maiores desafios do projeto realizado pelo CETEM, com o suporte financeiro da FINEP (Edital Habitare), foram: (i) a amostragem da fração mineral dos RCD para a caracterização e os circuitos de processamento do entulho médio de três cidades selecionadas; (ii) a manipulação de grandes

Caracterização da fração mineral dos RCD, procedimentos e ensaios tecnológicos de tratamento, com manipulação de grandes volumes de material, e aperfeiçoamento do processo de reciclagem, fornecem subsídios para modelagem dinâmica da gestão desses resíduos e apresentam, para três cidades brasileiras, soluções de processamento dos entulhos médios e aproveitamento dos recursos minerais neles contidos como matéria prima para o mercado de agregados.

volumes dos RCD e (iii) a realização de centenas de procedimentos e ensaios de tratamento mineral, em escala piloto.

Estratégia de Desenvolvimento

Primeira Fase: a composição dos RCD de uma cidade ou de uma região significativa de uma cidade brasileira era, até então, desconhecida. Pela primeira vez no Brasil, um projeto de P&D realizou de maneira extensiva e em detalhes, com técnicas oriundas da indústria mineral, um registro do ciclo de vida dos resíduos da construção civil no momento do descarte final. Para este trabalho foram escolhidas as cidades de Macaé (RJ), Maceió (AL) e uma região de descarte na cidade de São Paulo (SP).

Cálculos, segundo a teoria de Pierre Gy, permitiram determinar que a amostra mínima representativa fosse de 150 toneladas (115 m³ ou 23 caçambas de 5 m³) para cada cidade. As amostras foram primeiramente colocadas em caçambas e, depois, transferidas para sacos de polipropileno (“big-bags”), cada um contendo de 500 a 1.000 kg de RCD. Ao todo, foram coletados 131 “big-bags”, que foram transportados para o CETEM e posteriormente processados em sua planta piloto. Considerando o ciclo de vida aproximado de 40 anos para a construção civil, a representatividade da amostragem de Macaé foi melhor que das outras cidades, pois era constituída de 50% de entulho histórico (aterros antigos, localizados fora da cidade) e 50% de entulho novo.

Segunda Fase: procedimentos e ensaios experimentais foram realizados com os RCD das três cidades para determinar:

- características desses RCD (granulometria, distribuição de densidade e balanço de massa dos materiais indesejáveis/contaminações);
- eficiências de descontaminação pelos procedimentos de catação testados;
- qualidade do agregado obtido pelos tipos de britadores avaliados (mandíbula ou impacto) com base no critério de distribuição de densidade;
- qualidade do agregado obtido pela separação em cone de meio denso, com base no critério de massa específica aparente e de absorção de água.

Terceira Fase: englobou a modelagem dinâmica da gestão dos RCD nas três cidades consideradas, tomando por base o conceito

Responsável pelas Informações

Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima (*Coordenação Técnica*)
Lauro Norbert Costa
Leonardo Silva Santos
Marcelo Correa de Andrade
Salvador Luiz Matos de Almeida

UFAL

Paulo Cesar Correa Gomes

USP/Depto. de Engenharia de Minas

Arthur Pinto Chaves

USP/Depto. de Engenharia Civil

Sérgio Cirelli Ângulo
Vanderley M. John

de “mineração urbana” – conjunto das ações e tecnologias utilizadas para recuperar os recursos minerais contidos nos resíduos provenientes da indústria da construção civil. No Brasil, a formação da mineração urbana está associada à mudança do tratamento dos RCD da esfera do saneamento básico para o âmbito do aproveitamento dos RCD como matéria prima para o mercado de agregados reciclados que se formou no marco regulatório da resolução CONAMA 307 de 2002.

Os modelos estáticos de custo-benefício e da viabilidade das plantas de reciclagem, até então utilizados, tornaram-se obsoletos. Foi necessário construir novos modelos dinâmicos para dar conta da complexidade na gestão dos RCD.

Resultados

O processamento dos 131 grandes volumes de RCD no CETEM permitiu extrair informações valiosas. Com relação à caracterização granulométrica e ao balanço de massa dos materiais indesejáveis, observou-se que: (i) 55% (média mássica) apresentava granulometria abaixo de 63 mm, significando a viabilidade do emprego direto, sem a necessidade de um britador, como material para

base e sub-base de pavimentação; (ii) 35% (média mássica) tinha granulometria abaixo de 25,4 mm, justificando sistema de escalpe, com o intuito de aumentar a capacidade de operação do britador.

Com base na caracterização da composição (Figura 1), ficou evidenciado que: (i) cerca de 50% da massa dos RCD pode conter teores excessivos de materiais indesejáveis (principalmente a madeira) e contaminantes (gesso e cimento amianto), como no caso das amostragens em Macaé e São Paulo; (ii) o RCD, classificado visualmente como RCD mineral (concreto, argamassas, cerâmicas, etc.) pode atingir alto grau de pureza para os materiais indesejáveis, mas não para contaminantes como o gesso, tornando a operação de catação algo fundamental para se atingir um agregado reciclado de qualidade aceitável.

Os resíduos mistos são os mais importantes, não só pela quantidade, mas também porque, inexistindo clientes com necessidades determinadas, esses resíduos são, em geral, utilizados na base e sub-base da pavimentação. Nas amostragens realizadas, foram caracterizadas as qualidades dos RCD, já que os níveis de porosidade dos agregados reciclados podem ser relacionados às

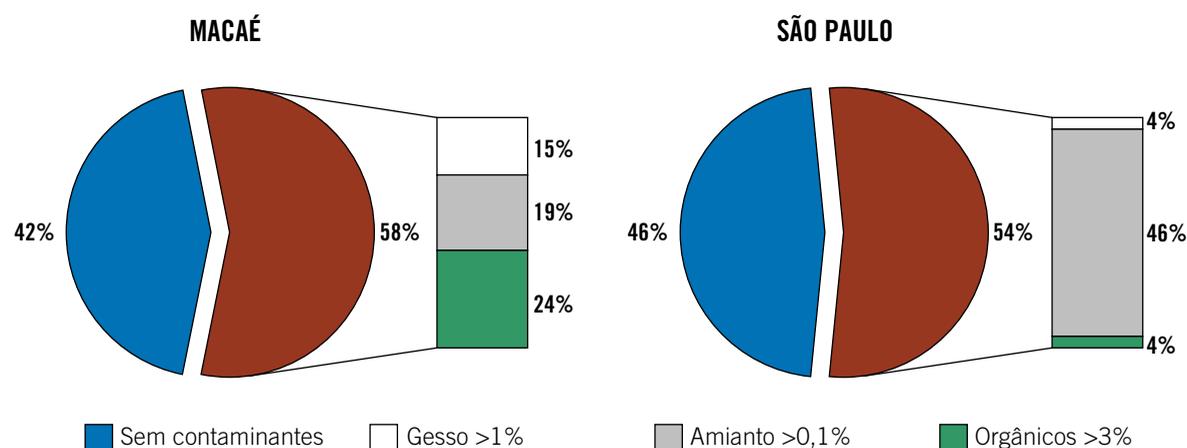


Figura 1 - Materiais indesejáveis e contaminantes no RCD de São Paulo e Macaé

densidades dos mesmos, por meio de ensaios de “sink and float” (Figura 2).

Na fração mineral dos RCD, foram estabelecidos três níveis de qualidade, correspondendo a três intervalos de massa específica (ou densidade, expressa em kg/dm^3): alta ($>2,2$), média (entre 1,9 e 2,2) e baixa qualidade ($<1,9$). A fração com densidade acima de $2,2 \text{ kg}/\text{dm}^3$ está associada à presença de resíduos de peças de concreto armado (vigas, pilares ou lajes) ou de rochas naturais. Classificar visualmente esse tipo de material é interessante, quando se pretende produzir agregado reciclado com qualidade superior e para o emprego no concreto. Sabe-se, no entanto, que o resíduo de melhor qualidade corresponde, em média, a apenas 23% da massa dos RCD. Este teor é provavelmente influenciado pela presença de demolições de obras de grande porte (industriais ou de infraestrutura) e edificações de múltiplos pavimentos, que implicam em peças de concreto armado, mais resistentes e com maiores dimensões.

Na Figura 3 observa-se que no RCD de Macaé, menos de um quarto de sua massa pode ser caracterizada como de alta qualidade e para a fabricação de concreto. Em São Paulo, como agregado para concreto, tem-se 49% da massa. Já o RCD de Maceió é muito pobre, apresentando quantidade desprezível



Figura 2 - Operação do cone de meio denso (“sink and float”) na usina piloto do CETEM

de material que pudesse ser aproveitado para essa finalidade. Os percentuais podem se modificar, no entanto, com a operação de cominuição, que favorece o descarte da maior parte da fração porosa (densidade $<1,9 \text{ g}/\text{dm}^3$), a qual tende a se concentrar nos superfinos, enquanto que o material cimentício (rocha + concreto) tende a se liberar. Isso faz com que, mesmo o RCD de Maceió que, em seu estado natural, grosseiro, não sugere a presença de resíduo de alta qualidade, após cominuído, talvez possa apresentar percentual razoável da fase cimentícia.

Com relação à qualidade do agregado obtido pelos britadores, foram testados os resíduos de alta qualidade das três cidades em relação a dois mecanismos diferentes



Figura 3 - Distribuição em massa específica das qualidades dos RCD das três cidades

Figura 6 - Relação custo-benefício do gerenciamento do RCD para as três cidades (1-Macaé, 2-São Paulo, 3-Maceió)

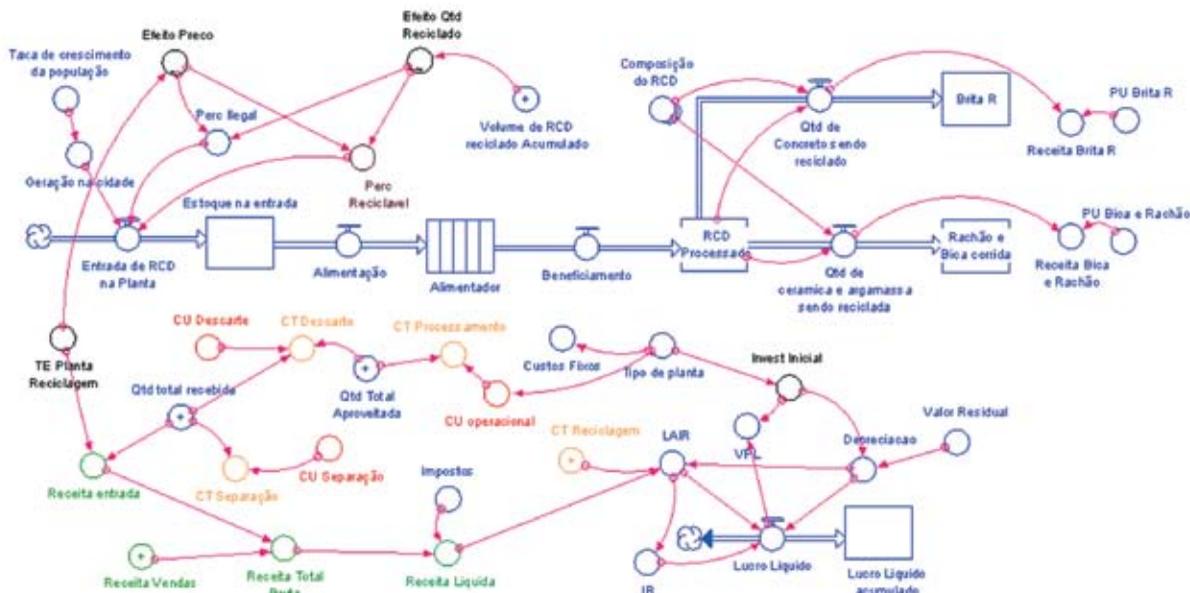
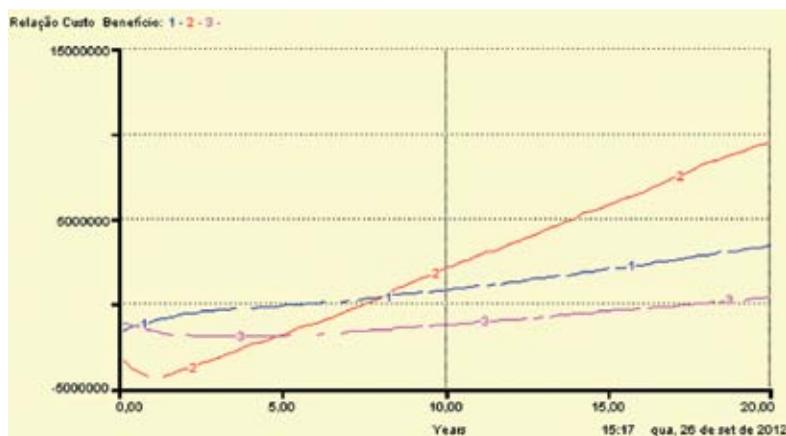


Figura 7 - Modelo dinâmico específico para análise de viabilidade econômica de usinas fixas e móveis para reciclagem de RCD na cidade de Macaé

A modelagem dinâmica propiciou a construção de vários cenários, com propostas de solução para viabilidade das plantas de reciclagem de RCD. Constatou-se que, nas três cidades estudadas, a existência das plantas e os esforços para estabelecer uma política de gerenciamento dos RCD trará, a longo prazo, mais benefícios do que custo. A cidade de Macaé é a primeira a apresentar uma relação custo-benefício positiva, após cinco anos. São Paulo, apesar do elevado investimento inicial de 16 milhões

(8 milhões de reais cada planta com capacidade 50t/h) e de só apresentar uma relação positiva após o sétimo ano, é a cidade que trará maior custo-benefício no longo prazo. Para Maceió, os investimentos são elevados, a curto prazo, e a relação custo-benefício somente será positiva após 17 anos de funcionamento da planta.

Foi construído um modelo de viabilidade econômica tendo por base o Valor Presente Líquido (VPL) para gestão do RCD de Macaé que considerasse plantas fixas e

Tabela 1 - Propostas de solução para a viabilidade das plantas de reciclagem de RCD em Macaé

Cenário	Tipo de Planta	Impostos	Valor do terreno (em R\$)	Valor Presente Líquido-VPL (em R\$)	Payback (em anos)
1	Fixa	15%	3 milhões	- 653.617,35	–
2	Fixa	10%	3 milhões	- 87.361,04	–
3	Fixa	5%	3 milhões	478.895,27	17,4
4	Fixa	20%	1,5 milhões	230.107,60	18,2
5	Móvel	15%	–	- 389.928,75	–
6	Móvel	10%	–	49.876,24	19,3

móveis para reciclagem (Figura 7). O modelo de gestão mostrou-se inviável economicamente nas condições de mercado vigentes para produção de agregados reciclados.

Foram então simuladas e analisadas possibilidades para tornar a reciclagem viável na cidade de Macaé, tendo sido considerados os seguintes subsídios: redução da carga tributária para esse tipo de negócio (que paga um total de 45% de imposto); redução do valor do terreno adquirido, considerado o maior componente dos custos iniciais; incentivos que estimulem ou exijam o uso dos agregados reciclados em construções futuras, aumentando o percentual reciclável e as receitas. Dentre essas medidas, as referentes ao valor do terreno, impostos e tipo de planta foram utilizadas na modelagem, simulando-se o impacto da diminuição do ICMS, PIS e COFINS na viabilidade das plantas, bem como a aquisição do terreno a 50% do valor original previsto, proporcionando um menor investimento inicial, como mostrado nos seis cenários considerados na Tabela 1 e na Figura 8.

O melhor desempenho financeiro foi para o cenário 3. Pode-se perceber que a viabilidade econômica é mais sensível: (i) ao valor do terreno nas plantas fixas;

(ii) quando os impostos são reduzidos ao valor de 5% para as plantas fixas e 10% para as plantas móveis. Uma combinação desses elementos pode ser também considerada, visto que alguns investidores podem não aceitar “paybacks” muito longos.

Com esses resultados, fica evidente a importância dos subsídios para o setor de reciclagem em plantas fixas e móveis de cidades com pouca geração de RCD e baixo estímulo à reciclagem. O custo do terreno pode representar até 80% do investimento inicial, principalmente neste momento de valorização imobiliária. O comodato de terrenos públicos, para empresas recicladoras, assume um papel importante para a viabilidade destes empreendimentos.

Benefícios do Projeto

Foram propostas soluções para viabilidade das plantas de reciclagem de RCD em Macaé, Maceió e São Paulo, e efetivamente implantada uma unidade móvel de processamento de RCD sem britagem, mostrada na Figura 9, em plena operação. Esta planta móvel foi concebida pelo CETEM e pela USP para operar em pequenas cidades após a constatação que, para a utilização dos RCD como

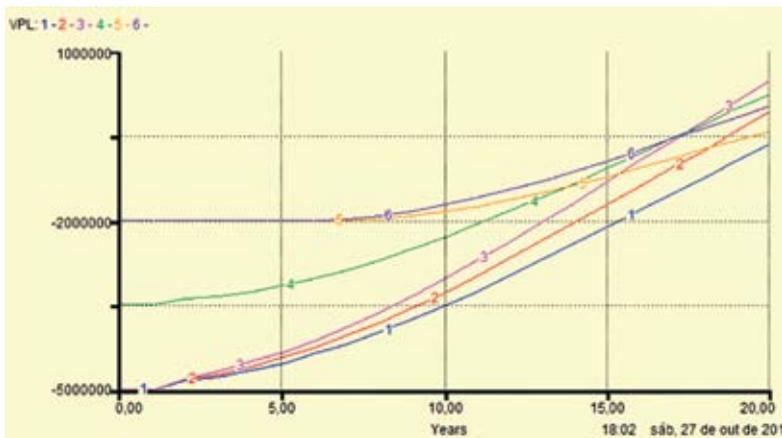


Figura 8 - Resultado do VPL simulado com redução de imposto e terreno para as plantas fixas e móveis em Macaé



Figura 9 - (A) Caçamba transportadora de RCD; (B) Unidade móvel de processamento de RCD

base e sub-base de pavimentação, bastava uma catação dos resíduos abaixo de 50 mm. Fundamentada nesta concepção, a usina móvel de reciclagem foi construída pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT), atendendo às solicitações de Prefeituras, de pequeno porte, do interior paulista.

Além disso, o trabalho gerou uma tese de Doutorado intitulada “A formação da mineração urbana no Brasil: reciclagem de resíduos de construção e demolição e a produção de agregados” e venceu a primeira edição do Prêmio Celso Ferraz de Economia Mineral, promovido pela revista Brasil Mineral / Signus Editora, com patrocínio da Cia. Brasileira de

Metalurgia e Mineração. A premiação, em setembro de 2013, durante o 15º Congresso Brasileiro de Mineração, foi concedida face a duas proposições inovadoras: (i) modelos dinâmicos para o gerenciamento dos resíduos de construção e demolição (RCD) em nível municipal, visando aumentar a sustentabilidade da indústria mineral e da construção civil; (ii) definição de conceitos para a indústria recicladora emergente, com a criação de um subsetor industrial distinto, pertencente à cadeia da construção civil.



Biolixiviação para extração de cobre de um concentrado de flotação da Mineração Caraíba

novembro/2005 a novembro/2006

Problema / Desafio

Naquela época, a Mineração Caraíba S.A. já produzia (e produz até os dias atuais) um concentrado de flotação de sulfetos de cobre para posterior extração desse metal por processamento pirometalúrgico (“flash smelt”), na unidade pirometalúrgica da subsidiária Caraíba Metais, em Camaçari (BA). Diante da possibilidade de venda da planta de pirometalurgia para outra empresa, a Mineração Caraíba iniciou uma busca por outras rotas tecnológicas de extração dos metais contidos nesse concentrado para que, em médio prazo, ela pudesse realizar a etapa de extração dentro de suas instalações.

O desafio proposto ao CETEM pela Mineração Caraíba foi o de analisar a viabilidade técnica da extração de cobre por biolixiviação, a partir do concentrado de flotação contendo calcopirita (CuFeS_2) e bornita (Cu_5FeS_4), provenientes de sua unidade de processamento mineral. A biolixiviação, ou lixiviação bio-assistida, é um processo natural de dissolução de sulfetos minerais, resultante da ação de grupos de micro-organismos que oxidam tais sulfetos disponibilizando os metais presentes em suas formas iônicas solúveis.

Este projeto marcou o início das atividades do CETEM em pesquisa e desenvolvimento de processos biohidrometalúrgicos.

Estratégia de Desenvolvimento

O que torna a técnica da biolixiviação uma alternativa muito interessante, na substituição dos processos convencionais, é a capacidade de certos micro-organismos oxidantes

Marco no início das atividades do CETEM em processos biohidrometalúrgicos, o projeto comprova à Mineração Caraíba a viabilidade tecnológica de extração de cobre por biolixiviação, com redução de custos operacionais de até 50%, como alternativa ao processo pirometalúrgico adotado pela subsidiária Caraíba Metais.

de ferro ou enxofre, como os dos gêneros *Acidithiobacillus* e *Leptospirillum*, crescerem em ambientes altamente ácidos e em presença de metais pesados. As características que fazem com que um micro-organismo seja atuante na lixiviação/oxidação de um mineral são: a possibilidade de atuação numa faixa expandida de temperatura (de 30 a 70 °C), faixa de pH ácido (1,8 a 2,2) e alta relação dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} . Além disso, o processo de biolixiviação permite uma redução de custos operacionais de até 50%, quando comparado ao processo pirometalúrgico convencional.

Durante o desenvolvimento do projeto, a lixiviação foi avaliada: (i) com relação à possibilidade da utilização da água ácida de mina como inóculo; (ii) empregando cultura pura de *Acidithiobacillus ferrooxidans* na escala de laboratório (in vitro); (iii) em coluna, empregando cultura pura de *Acidithiobacillus ferrooxidans*; (iv) em distintas condições operacionais (quantidade de concentrado de flotação de sulfetos de cobre, tempo de biolixiviação e velocidade de agitação orbital); (v) pelo monitoramento de diferentes variáveis, como pH, potencial redox (Eh), concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) e férricos (Fe^{3+}), concentração de ferro total e concentração de cobre. Outros relevantes aspectos abordados foram:

- a comparação do desempenho do processo bio-extrativo com a utilização de diferentes inóculos;
- a avaliação de recobrimento do minério oxidado de baixo teor em cobre com o concentrado de flotação para proceder a lixiviação em coluna;
- a avaliação da utilização do fertilizante comercial como fonte de nutrientes NPK no cultivo de *A. ferrooxidans*;
- o cultivo de microrganismos termofílicos;
- a avaliação da lixiviação do concentrado de flotação utilizando consórcio de micro-organismos mesofílicos (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* e *L. ferrooxidans*), bem como o consumo de ácido durante o processo.

O referido concentrado continha 35% de cobre, nas matrizes dos sulfetos constituintes, sendo composto por 30% de

Responsáveis pelas Informações

Luis Gonzaga Santos Sobral
(CETEM)

Paulo Medeiros
(Mineração Caraíba)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Débora Monteiro Oliveira
Diego Valentim Crescente

Isaiás Viana Junior

Judith Liliana S. Lemos

Luis Gonzaga Santos Sobral
(Coordenação Técnica)

Priscila Gonçalves Xavier

Renata de Barros Lima

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Vânia Mori



Figura 1 - Operação de recobrimento do minério oxidado com o concentrado de flotação

bornita e 70% de calcopirita. Primeiramente, foram realizados experimentos em frascos agitados e, posteriormente, em escala semipiloto, tendo sido utilizadas colunas de polipropileno preenchidas com pelotas de argila expandida, recobertas com uma polpa constituída por concentrado de flotação, solução ácida, nutrientes e micro-organismos.

A etapa semipiloto foi realizada em parceria com a empresa americana *GeoBiotics, LCC* a qual forneceu, para a Mineração Caraíba e para o grupo de pesquisa do CETEM, as informações necessárias para utilização da tecnologia *GEOCOAT®* que se baseia na incorporação da amostra mineral (concentrado de flotação) a uma rocha suporte (“support rock”), para posterior utilização no processo bio-extrativo. A Figura 1 ilustra a operação de recobrimento do minério oxidado, utilizado como rocha suporte, com o concentrado de flotação de sulfetos de cobre.

A unidade semipiloto utilizada nos testes de biolixiviação do concentrado de flotação de sulfetos de cobre é mostrada na Figura 2.



Figura 2 - Unidade semipiloto para biolixiviação do concentrado de flotação

Resultados

Com a utilização do micro-organismo *Acidithiobacillus ferrooxidans* foram alcançadas elevadas extrações de cobre (acima de 80%). Resultados semelhantes foram alcançados com a utilização de drenagens ácidas da mina de cobre em estudo, onde coexistem distintos micro-organismos acidófilos autotróficos. Com a continuidade do processo bio-extrativo, observou-se a necessidade da utilização de temperaturas mais elevadas para dissolução da calcopirita, sulfeto majoritário no referido concentrado. Isso significa que a geração de calor, na operação de uma pilha, deve ocorrer como resultado da oxidação de sulfetos mais facilmente oxidados, a exemplo da pirita e bornita, com elevação local da temperatura do corpo mineralizado atingindo, com isso, a temperatura de atuação dos micro-organismos termófilos moderados e termófilos extremos e, conseqüentemente, a dissolução da calcopirita.

Benefício do Projeto

O processo de biolixiviação para extração de cobre de minérios primários e secundários, contendo sulfetos minerais de cobre e de outros metais de base, mostrou-se bastante atraente do ponto de vista operacional e processual, sendo uma alternativa custo-efetiva aos processos extrativos convencionais (*i.e.* ustulação seguida de lixiviação ácida, extração por solvente e eletrorecuperação; lixiviação sob pressão, extração por solvente e eletrorecuperação).

Adicionalmente, por ser possível a construção de pilhas com dimensões expandidas, esse processo bio-extrativo se confunde com um processo contínuo com geração de grandes volumes de lixívias, na base horária e por extensos períodos operacionais, chegando, em alguns casos, a anos de geração de lixívias, sendo igualmente liberadas, de forma contínua, para serem purificadas e concentradas, pelo uso do processo de extração por solventes. Essas soluções

concentradas e purificadas são, em seguida, submetidas ao processo final de eletrorecuperação para a produção do metal puro.

Os resultados experimentais obtidos na primeira etapa do projeto, pela equipe do CETEM, segundo depoimento do representante da Mineração Caraíba, foram de vital importância para posterior ampliação de escala. Os testes de biolixiviação em escala piloto, realizados posteriormente e também nas dependências do CETEM, propiciaram a extração das informações complementares necessárias para a construção de uma pilha de demonstração, nas dependências da Mineração Caraíba, para o bio-processamento de 1.500 toneladas de concentrado de flotação de sulfetos minerais de cobre. A Figura 3 mostra a pilha de demonstração construída nas dependências da Mineração Caraíba, que operou, satisfatoriamente, por quase seis meses, alcançando extrações da ordem de 80% do cobre contido.



Figura 3 - Pilha de demonstração de biolixiviação de concentrado de flotação de sulfetos de cobre erguida na Caraíba Mineração



Prensas de rolos de alta pressão: desenvolvimento de um modelo para precisão da granulação do produto de um processo de moagem emergente

novembro/2005 a setembro/2008

Problema / Desafio

Prensas de rolos de alta pressão (“HPGR-High Pressure Grinding Rolls”) foram desenvolvidas na Alemanha, inicialmente com aplicações em processos de briquetagem. Durante os anos 80, surgiram os primeiros estudos com aplicações na área de moagem e, no início dos anos 90, as prensas de rolos de alta pressão apareceram na literatura como um processo de moagem até 40% mais eficaz que outras técnicas convencionais. Este ganho pode ser considerado um passo gigantesco na direção de processos mais eficientes e sustentáveis.

As primeiras aplicações de prensas de rolos como moinhos surgiram nas indústrias cimenteiras (para moagem de clínquer de cimento) e na produção de diamantes na África do Sul, já que este tipo de processo tende a preservar a integridade das gemas maiores. Em seguida surgiram outras aplicações, como por exemplo, a preparação de “pellet feed”, inclusive com várias prensas de rolos adquiridas para fábricas brasileiras. Durante vários anos estudou-se a possibilidade de aplicar este processo na moagem de rochas na mineração, em lugar de britadores e moinhos autógenos, porém as limitações tecnológicas, especialmente com respeito à durabilidade do revestimento dos rolos, sempre impediram este tipo de aplicação.

Com o desenvolvimento de novos revestimentos e com a melhoria do projeto mecânico das prensas, permitindo a troca de revestimentos em tempos adequados, e com estudos de aplicação em larga escala, surgiram as primeiras aplicações de prensas de rolos de alta pressão na indústria mineral

O modelo inovador de escalonamento de prensas de rolos de alta pressão satisfaz à demanda da VALE em obter alternativas de rotas de cominuição para seus novos projetos de mineração, podendo atender às necessidades de quaisquer outras empresas do setor mineral.

como alternativa aos processos convencionais de moagem. Finalmente, em 2007, a primeira planta de cominuição de minério de cobre em Cerro Verde no Peru começou a produzir, com prensas de rolos de alta pressão instaladas na etapa de britagem terciária, com um ganho real de 20% de consumo de energia sobre a rota com moagem autógena (rota normalmente empregada em grandes empreendimentos de processamento de minérios de cobre).

Já em 2005, a empresa VALE estava ciente de que deveria considerar rotas de cominuição com prensas de rolos de alta pressão em seus novos projetos de mineração; no entanto, além de testes em escala piloto, que somente poderiam ser realizados na Alemanha, não existiam modelos capazes de prever a granulação no produto e, portanto, que poderiam ser utilizados em simuladores de plantas de processamento de minérios. Assim, a VALE, em parceria com o CETEM, decidiu realizar um estudo para desenvolver um modelo adequado para prensas de rolos, juntamente com uma técnica de caracterização que poderia ser empregada para os diversos tipos de minérios explorados pela empresa.

Estratégia de Desenvolvimento

Os laboratórios da VALE, em Vitória (ES), contavam com uma prensa de rolos de bancada (LABWAL) da empresa alemã Polysius (Grupo ThyssenKrupp), com alguma instrumentação e uma prensa de rolos, semi-industrial, da empresa alemã KHD Humboldt Wedag.

A estratégia delineada para o projeto incluiu várias etapas: (i) uma série de ensaios na prensa de laboratório; (ii) o desenvolvimento de um modelo; (iii) o desenvolvimento de um aplicativo para determinação de parâmetros de moagem; (iv) a implantação de um modelo em um simulador de plantas de processamento (o MODSIM); (v) o desenvolvimento de uma técnica de escalonamento, a partir de ensaios semi-industriais.

Cabe aqui explicar, embora resumidamente, que o MODSIM é a marca registrada de um *software* para simulação de processos, de propriedade da empresa americana *Mineral Technologies, Inc.*, da qual o pesquisador-líder deste projeto é um dos sócios-fundadores. A simulação é iniciada com a definição de um fluxograma para o processo em estudo, que aparece como um desenho, na tela do computador, gerado por um editor gráfico, o qual contém uma vasta gama

Responsáveis pelas Informações

Claudio Luiz Schneider (CETEM)
Vladmir K. Alves (VALE)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Claudio Luiz Schneider
(Coordenação Técnica)

VALE

Michelle Marques
Vladmir K. Alves

de ícones gráficos representativos da maioria das operações unitárias empregadas no processamento de minérios (inclusive carvões), facilitando a modificação do fluxograma sempre que desejada (Figura 1).

Como o programa é baseado em modelos matemáticos, torna-se necessário alimentá-lo com os dados que melhor descrevam, por exemplo, as características do material a ser tratado, o rendimento esperado para o processo e os detalhes dos equipamentos utilizados em cada operação unitária. Existem vários modelos implantados no MODSIM, para cada operação unitária, e que podem ser facilmente comparados. Cada modelo inclui um conjunto de parâmetros básicos (“default”), que podem ser alterados ou mesmo descartados, para alimentação de novos parâmetros. Baseado no método estatístico de balanço populacional, o programa está estruturado para tratar e prever, com precisão, as plausíveis variações de parâmetros e propriedades

dos minérios (e.g. tamanho de partículas, densidade, composição elementar, textura mineralógica, suscetibilidade magnética, conteúdo energético e muitas outras) que podem ocorrer durante seu tratamento e ao serem submetidas aos vários equipamentos, nas etapas de processamento. A interface do *software* com o usuário é bastante amigável, pois as planilhas de alimentação de dados são relativamente fáceis de serem interpretadas e preenchidas (Figura 2). Os dados obtidos como resultado da simulação podem ser apresentados no formato de gráfico, tabela ou texto, facilmente exportáveis para outros programas de computador.

Apesar de todas as facilidades descritas, o desenvolvimento de um novo modelo a ser implementado no MODSIM, não é tarefa trivial, já que depende de um bom planejamento e da realização de experimentos confiáveis que permitam levantar as informações e os dados das etapas do processo inovador, cujo modelo será implantado.

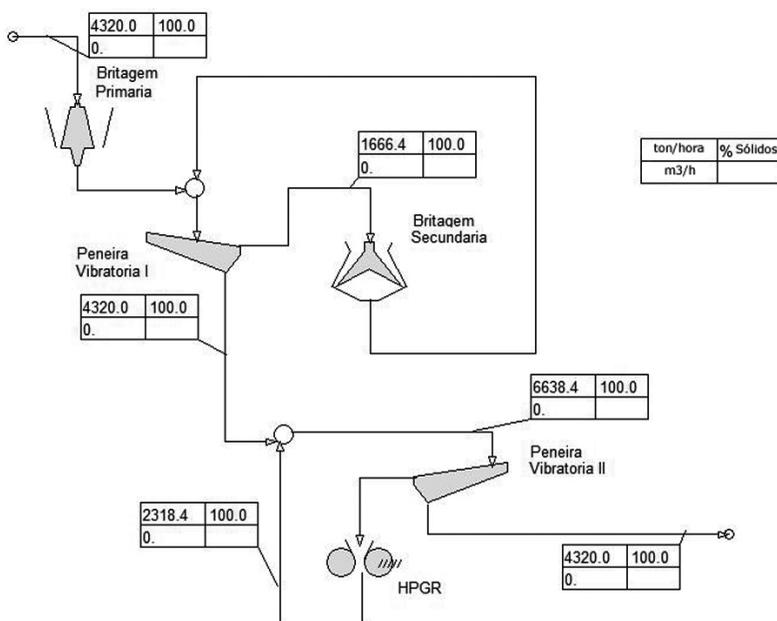


Figura 1 - Fluxograma, simulado no MODSIM, de um circuito onde a britagem terciária foi substituída por uma prensa de rolos de alta pressão (HPGR), em circuito fechado, com uma peneira vibratória - o modelo implementado escala a prensa e prevê a granulagem do produto

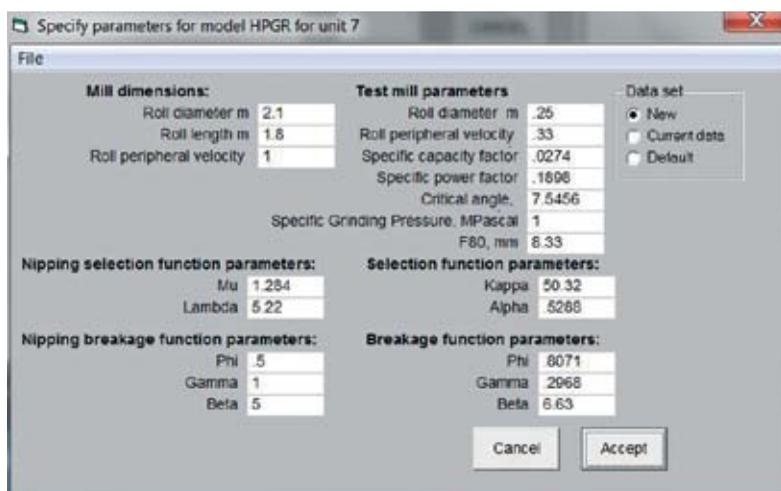


Figura 2 - Exemplo de uma das planilhas de interface do MODSIM, permitindo ao usuário a entrada de parâmetros do modelo da prensa de rolos de alta pressão (HPGR)

Assim, a programação das atividades planejadas, para o projeto, foi abrangente e de difícil execução, já que todos os ensaios deveriam ser necessariamente executados “in situ”, em Vitória (ES), além do fato da equipe da VALE não ter conhecimento algum nem prévia experiência em lidar com prensas de rolos da alta pressão. Concomitantemente com os primeiros ensaios na prensa de bancada e um árduo período de aprendizado, somados a uma detalhada revisão da literatura disponível até então, a equipe foi se especializando em prensas de rolos, culminando com o desenvolvimento do modelo requerido.

Resultados

Ao cabo de três conjuntos de ensaios na prensa de bancada e dois na prensa semi-industrial, conduzidos ao longo dos três anos de projeto, foram implementadas as primeiras rotinas de simulação, que permitiam prever a granulização da moagem industrial para qualquer pressão de moagem. A rotina de caracterização foi estabelecida e o modelo de escalonamento, obtido a partir dos resultados concomitantes da prensa de bancada e da prensa industrial, foi validado.

Benefícios do Projeto

O modelo de escalonamento de prensas de rolos de alta pressão está implantado no simulador de plantas MODSIM. A rotina de caracterização para determinação de parâmetros foi publicada em anais de congressos internacionais. Além de disponível para o mundo, a técnica desenvolvida é hoje utilizada pelos engenheiros da VALE.

O CETEM, com a recente aquisição e instalação de uma prensa de rolos de alta pressão (LABWAL) e com a experiência adquirida no trabalho conjunto com a VALE, está capacitado a caracterizar diversos minérios e desenvolver rotas de processamento, em escala de laboratório, para qualquer tipo de minério.

Além de satisfazer a demanda da VALE, o modelo inovador de escalonamento poderá atender às necessidades de outras empresas do setor mineral.

Desenvolvimento tecnológico para otimizar as condições de ustulação de concentrados de zinco

março/2006 a novembro/2009

Problema / Desafio

As operações unitárias em reator de leito fluidizado dependem, fundamentalmente, das faixas de vazão de fluidização. Da mesma forma é reconhecido que outros fatores associados às diferentes composições das cargas alimentadas ao forno, assim como a distribuição de tamanhos de partículas na alimentação, influenciam o rendimento e a eficiência dessas operações, especialmente, em escala industrial.

Considerando a variabilidade da composição dos concentrados de zinco processados na unidade de ustulação de Três Marias (MG), a Gerência de Projetos da Votorantim Metais Zinco contratou o CETEM, em 2006, para juntos desenvolverem um projeto, buscando: (i) determinar faixas de condições operacionais capazes de manter em equilíbrio essa operação, em níveis tais que não comprometessem as metas de produção; (ii) diminuir a reciclagem dos subprodutos resultantes da etapa de ustulação proporcionando, assim, condições operacionais mais estáveis.

Estratégia de Desenvolvimento

O desenvolvimento do projeto aconteceu em duas fases. Na primeira fase, o CETEM instalou uma unidade piloto de fluidização, em Três Marias, de modo que pudessem ser simuladas as operações praticadas no forno industrial. Nessa etapa foram usados *blends* de alimentação e condições operacionais de fluidização idênticas às da escala industrial. Buscando garantir a reprodutibilidade das condições, no tocante às vazões de fluidização, os testes em escala piloto utilizaram a

Definição de faixa granulométrica mais adequada para alimentação do forno e otimização das condições de fluidização, ampliando as possibilidades de blendagem dos concentrados de zinco, foram algumas das melhorias operacionais introduzidas para atingir as metas de produção da unidade de ustulação da Votorantim Metais e diminuir a reciclagem dos subprodutos resultantes.

variável espacial (vazão/unidade de área) como referência. Para observar o comportamento do leito fluidizado, em função da granulometria e da vazão, foi instalado um outro reator de leito transparente, no qual foram reproduzidas as condições operacionais usadas na escala industrial.

Como critério de decisão, foi definido que as melhores condições de fluidização seriam aquelas nas quais houvesse menos de 5% de arraste e/ou projeção de material para as paredes do simulador. Buscava-se, assim, encontrar uma condição mais equilibrada de fluidização, qual seja: com pouca pulsação, apresentando pouca ou nenhuma sedimentação e/ou, ainda, pouca ou nenhuma pulsação intermitente, seguindo trajetórias erráticas.

A unidade piloto operou em regime de alimentação contínua da carga, pela parte superior do reator de fluidização. A alimentação de ar foi feita pela parte inferior, através de um distribuidor de bicos. A unidade de fluidização, além do reator propriamente dito, incluía um forno de pré-aquecimento do ar, câmara de expansão e ciclones para a coleta de finos arrastados, câmara de descompressão, coluna de lavagem de gases e, ainda, controladores de vazão de ar e de pressão.

Os resultados obtidos nessa escala mostraram que a vazão operacional é fortemente dependente da distribuição de tamanho das partículas de alimentação, correspondendo, no equipamento usado, à faixa de 14 - 24 litros/minuto. A partir desse dado, a faixa da vazão/fluxo, na escala industrial, pode ser projetada. Assim, ficou demonstrado que a variabilidade excessiva da distribuição do tamanho das partículas na alimentação do forno exigia que fosse aplicada ao sistema uma ampla variação de fluxo/vazão de ar.

Reconhecendo que uma determinada faixa de tamanhos de partículas ($100\% < 2\text{mm}$), mostrava condições mais estáveis de fluidização, foi decidido que seriam feitos testes de longa duração, na escala industrial, buscando a confirmação dos resultados obtidos na escala piloto.

Cada teste, em escala industrial, previa utilizar 200 toneladas de carga para alimentar o reator de leito fluidizado, carga essa composta de material oriundo do forno, em associação com diferentes misturas de concentrado (“blends”) preparadas pela indústria.

Em virtude da exiguidade de espaço na planta e considerando os resultados obtidos em escala piloto, assim como

Responsável pelas Informações

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos
(*Coordenação Técnica*)

Roosevelt Almeida Ribeiro

VOTORANTIM Metais-Zinco

Adelson Dias de Souza
(*Coordenação Técnica*)

João Batista

Victor Silva

Warley Gomes

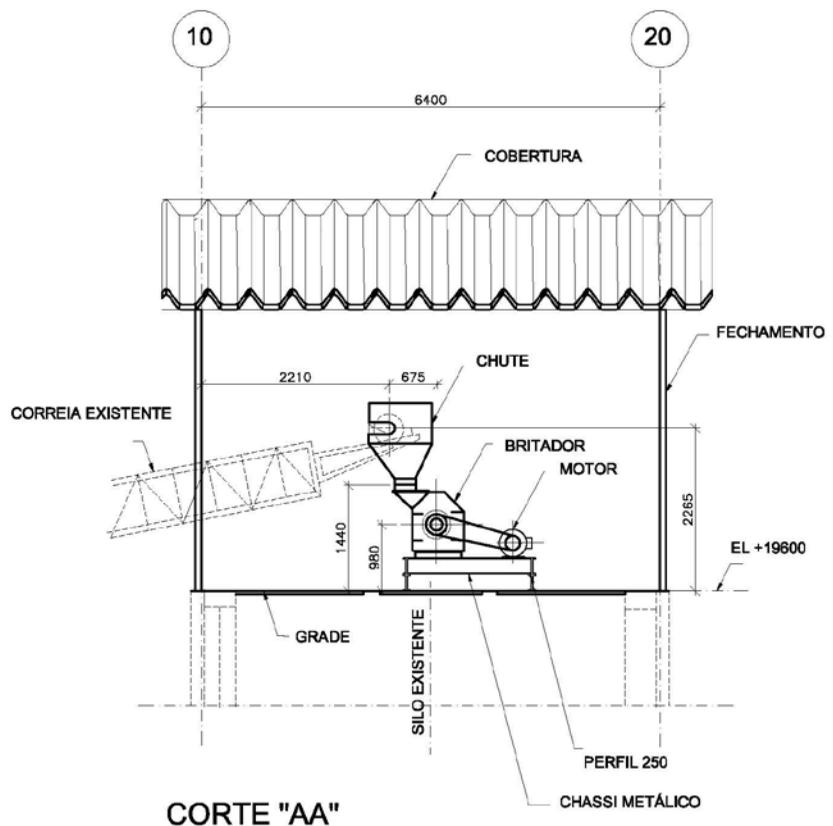


Figura 1 - *Layout* do local de instalação do equipamento na linha de produção da unidade industrial

as características dos materiais que compunham a alimentação, foi utilizado um único equipamento - um moinho de martelos com a finalidade principal de desagregar a carga alimentada. Assim era esperado obter o estreitamento da distribuição de tamanhos de partículas na alimentação do forno.

A instalação do equipamento foi feita em local acima do silo alimentador (Figura 1), estando imediatamente abaixo da correia transportadora. Foi apoiado, portanto, sobre

vigas do piso superior do silo de alimentação. Toda a estrutura foi montada sobre trilhos, de modo a permitir a movimentação, por meio do acionamento de uma catraca, sempre que necessário.

Os testes foram conduzidos com cargas constituídas por diferentes “blends”, conforme resumido no Quadro a seguir, dentro das especificações de tamanhos de partículas, de modo a permitir comparação dos resultados com aqueles anteriormente obtidos.

Lote	Cargas típicas da alimentação dos testes
1	Alimentação 100% concentrado (A) com 5% adicional de S elementar
2	<i>Blend</i> composto por concentrado (A), variando entre 70 e 58%, pelo concentrado (B), variando entre 18 e 23% e concentrado (C), variando entre 12 e 19%, com 5% adicional de S elementar
3	<i>Blend</i> composto por concentrado (A), entre 60 a 58%, pelo concentrado (B), variando entre 40 e 42%, com 5% adicional de S elementar
4	<i>Blend</i> composto por concentrado (A) (78%) e pelo concentrado (B) (22%), variando entre 9 a 13% adicional de S elementar

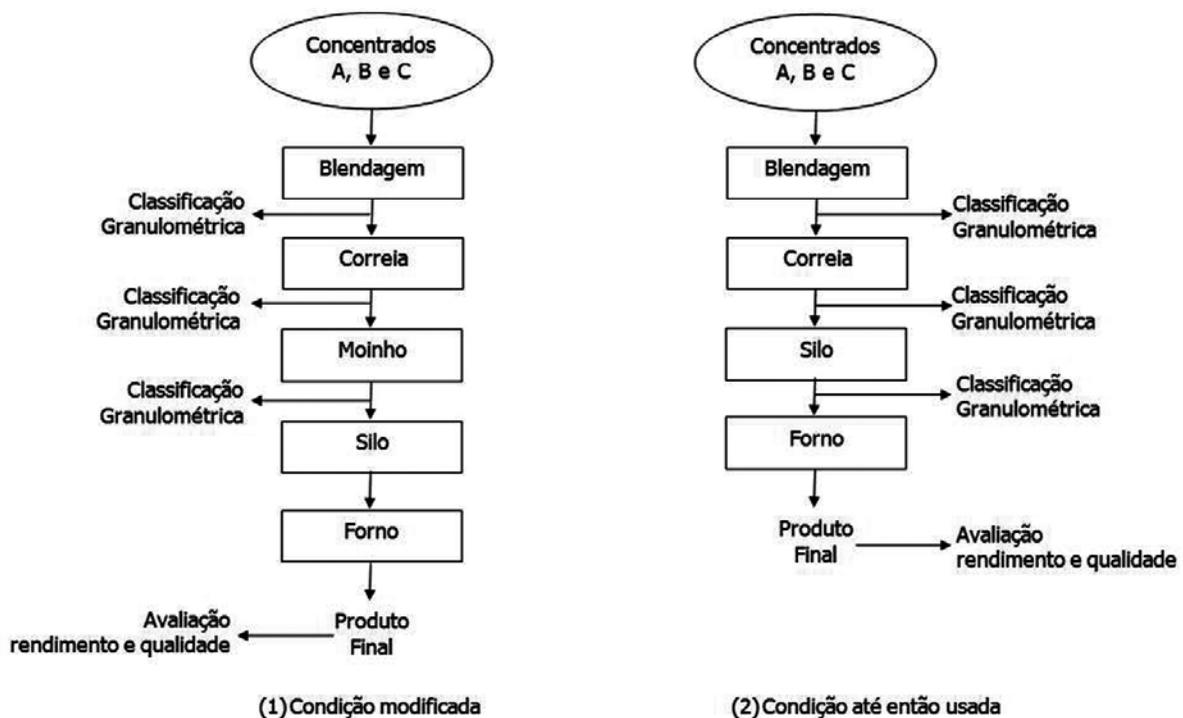


Figura 2 - Diagrama de blocos simplificado dos testes de adequação de granulometria de alimentação do forno em escala industrial

Os parâmetros de avaliação foram idênticos aos da operação industrial. Os critérios para uma tomada de decisão se apoiariam na avaliação do rendimento operacional, em relação à variação da granulometria e das diferentes composições da alimentação. Essas variáveis apresentavam limitações, tanto em termos de rendimento, quanto em termos de controle operacional, no tocante à temperatura, teor de SO_x na saída do reator, necessitando, ainda, paradas mais frequentes para manutenção, dentre outras dificuldades.

A Figura 2 mostra o diagrama simplificado das operações unitárias com e sem o moinho na linha de produção.

Resultados

Os resultados obtidos nos testes industriais foram comparados com os previstos na planilha de parâmetros de controle da Unidade

Geral Básica de Processos – UGB mostrando que os objetivos principais do desenvolvimento foram alcançados. Assim destacamos alguns que consideramos de maior relevância:

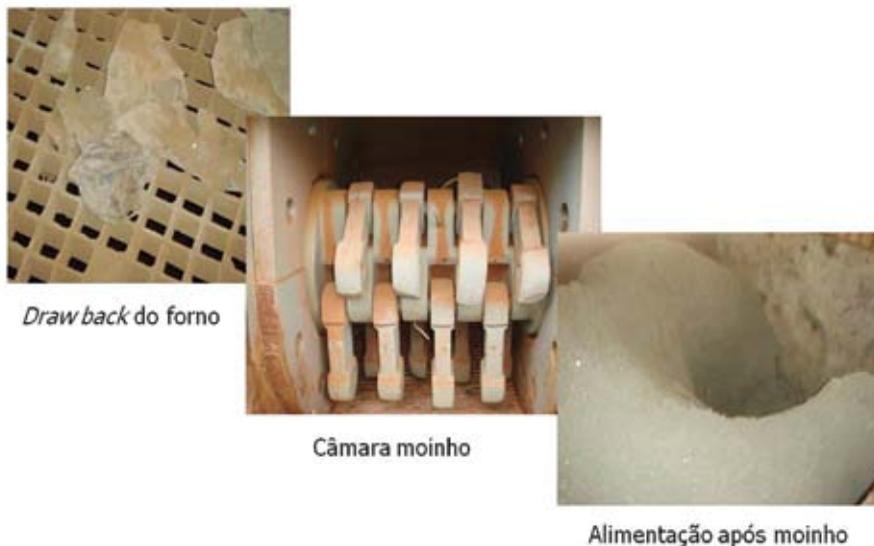
- a instalação do moinho de martelos foi eficiente e eficaz, no sentido de desagregar os matacões que se juntavam a diferentes misturas de concentrado (*blends*) na alimentação;
- foi alcançado o objetivo de processar 200 toneladas de misturas, quanto ao estreitamento da faixa granulométrica da alimentação ($100\% < 2\text{mm}$);
- a comparação dos rendimentos e das condições operacionais (controle de pressão, temperatura, vazão de ar e, ainda, volume de material / rejeito gerado), mostrou que quando se obteve o estreitamento da faixa

granulométrica, os resultados foram positivos em termos de rendimento e de melhoria de controle do forno de ustulação;

- os rendimentos calculados para a operação unitária de ustulação, quando se utilizou o moinho, variaram entre 99,73 e 99,71%, independentemente da composição da carga testada. Esse fato representou uma vantagem significativa, em relação às condições anteriormente usadas, quando existiam severas limitações para compor a

formulação da carga no forno, em função da composição dos concentrados.

- as curvas de controle mostraram que quando se alimentou o forno com diferentes cargas, porém com a distribuição pré-definida do tamanho das partículas ($100\% < 2\text{mm}$), a operação foi caracterizada como a de um regime "steady state", mediante a manutenção da estabilidade do leito em suspensão e de pequenas variações de pressão e temperatura ao longo do leito.



Benefícios do Projeto

A definição da faixa granulométrica ($100\% < 2\text{mm}$) para alimentação do forno de ustulação ampliou as possibilidades de blendagem e aumentou a flexibilidade operacional do forno. Assim, cargas consideradas inadequadas passaram a ser passíveis de ustulação.

Foram otimizadas as condições de fluidização, para melhor estabilidade operacional, permitindo menor consumo de ar,

diminuição de carga de reciclo, redução na frequência de manutenção e ganhos de tempo na retomada da operação do forno.

Foi confirmada a possibilidade de uso de alguns *blends*, anteriormente não utilizados, com aumento na capacidade e flexibilidade de processamento de diferentes concentrados, em virtude de um maior equilíbrio na operação de ustulação.



Aproveitamento de chumbo contido em escória metalúrgica

junho/2006 a dezembro/2007

Processos gravíticos e de flotação beneficiam a Acumuladores Moura S.A. - o chumbo contido nas escórias oriundas da reciclagem de baterias automotivas, antes descartado “in natura”, pode ser recuperado e reaproveitado no processo metalúrgico, com minimização dos impactos ambientais.

Problema / Desafio

No Brasil não existe produção primária de chumbo metálico refinado e toda sua produção é baseada na reciclagem das baterias automotivas, industriais e de telecomunicações. A indústria de reciclagem de baterias produziu cerca de 115 toneladas métricas de chumbo metálico, de origem secundária, no ano de 2010 e operou com uma eficiência de 90%, que é a razão entre o número de baterias recicladas e o número de baterias novas produzidas.

A empresa Acumuladores Moura S.A. é a maior recicladora e produtora de baterias no Brasil, atendendo todo o Mercosul e parte do continente europeu. Tem uma capacidade de produção superior a sete milhões de baterias por ano. O seu processo de reciclagem inicia-se com a retirada das partes metálicas como conectores e parafusos; em seguida, ocorre a trituração da sucata de bateria e separação da carcaça plástica das grelhas e pastas de chumbo. O chumbo é submetido às operações de separação, fundição, refino, lingotamento até a fabricação de novas baterias. O plástico é recuperado e reutilizado na produção de caixas e tampas de novas baterias. A solução ácida é neutralizada com cal hidratada ou calcário.

Com a eficiência de 90% na reciclagem de baterias e o crescimento, nos últimos anos, no preço das *commodities* metálicas como o chumbo, diversos estudos vinham sendo realizados para minimizar as perdas desse metal nos processos industriais ou para uma recuperação adicional do mesmo contido nas escórias metalúrgicas. Esses estudos são

baseados em rotas piro ou hidrometalúrgicas, como as tecnologias PLACID e PLINT, patenteadas.

Na recuperação do chumbo de origem secundária, onde são utilizados processos pirometalúrgicos, a reação se dá em fornos tipo cuba ou rotativos e geram cerca de 25% de escória. Uma típica sucata de bateria automotiva contém aproximadamente 32% Pb, 3% PbO, 17% PbO₂ e 36% PbSO₄, além de plásticos e componentes ácidos.

A empresa Acumuladores Moura solicitou, ao CETEM, estudar a viabilidade técnica e econômica da recuperação do chumbo contido nas escórias metalúrgicas provenientes do processo de reciclagem de suas baterias automotivas, utilizando o processo de flotação e técnicas de processamento mineral, como os processos gravíticos.

Estratégia de Desenvolvimento

A empresa forneceu, ao CETEM, 25 t de escória metalúrgica de chumbo. As análises químicas da amostra global, realizadas pelo CETEM e pela empresa, indicaram um teor de 15,37% de Pb.

Tomando por base os estudos iniciais, conduzidos pelo Departamento Engenharia de Minas da UFPE, que definiram o sistema de reagentes e as condições operacionais, em escala de laboratório, foram realizados ensaios de flotação na usina piloto do CETEM.

A amostra testada (com granulometria entre 0,105 e 0,037 mm) estava homogeneizada e deslamada. Após ajuste do pH para 8, com ácido sulfúrico, a polpa de escória de chumbo, na vazão de 50 kg/h, foi condicionada em tanque com adição contínua do coletor amil xantato de potássio (150 g/t) e do espumante metil isobutil carbinol - MIBC (50 g/t). Depois de condicionada durante 8 minutos, a polpa mineral foi flotada em 2 (duas) células Denver nº 7 “Sub-A”, com 25 L de capacidade cada.

Os ensaios de mensagem tiveram o objetivo de avaliar o método de concentração gravítica no processo de recuperação de chumbo em escórias metalúrgicas. Esses ensaios foram conduzidos em uma mesa vibratória típica, constituída de uma plataforma de madeira, revestida com uma camada de borracha riflada (com ressaltos) e inclinada com movimentos assimétricos. A mesa concentradora é considerada como o equipamento mais eficiente para o tratamento de materiais

Responsável pelas Informações

Paulo Fernando Almeida Braga

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

João Alves Sampaio

Paulo Fernando Almeida Braga
(Coordenação Técnica)

Severino Ramos Marques de Lima

Acumuladores Moura

Arnolfo Menezes Coelho

João Alberto F. Nunes

UFPE

Carlos Adolpho M. Baltar

com granulometria fina, sendo bastante utilizada na limpeza de concentrados primários. Sua principal limitação, no entanto, é a baixa capacidade de processamento.

Resultados

A análise química da escória metalúrgica esclareceu que era composta de 16,9% de PbO, 29,8% de SO₃ e 41,6% de Fe₂O₃. A análise, por difração de raios-X, mostrou que os principais minerais constituintes da escória eram: magnetita (Fe₂O₄), hattrurita (Ca₃SiO₅), galena (PbS), jamesonita (Pb₄FeSb₆S₁₄) e cotunita (PbCl₂), além de uma grande quantidade de chumbo metálico.

O processo de flotação em escala piloto proporcionou concentrados com 48,8% de chumbo, correspondendo a um enriquecimento de 2 (duas) vezes em relação à alimentação. A recuperação metalúrgica da etapa de flotação foi de 80%.

No ensaio, em mesa vibratória, foi obtido um concentrado com teor ainda mais alto de chumbo (55,9%) e, portanto, reafirmando um melhor enriquecimento da escória.

Benefícios do Projeto

O emprego dos processos de flotação e moagem beneficiou à empresa Acumuladores Moura S.A., permitindo:

- a recuperação do chumbo presente na escória metalúrgica, antes descartado “in natura”;
- a obtenção de um concentrado final com alto teor de chumbo, podendo ser reaproveitado no processo metalúrgico, com consequente economia de divisas, pois a empresa deixou de importar o concentrado;
- a minimização dos impactos ambientais gerados pelo descarte da escória de chumbo, com a limpeza das áreas onde a escória metalúrgica era armazenada;
- a utilização de técnicas de processamento mineral (processos físicos e físico-químicos) na recuperação do chumbo contido nas escórias, em substituição aos tradicionais processos piro e hidrometalúrgicos, geralmente geradores de impactos ambientais.



Processo para enriquecimento, em meio denso, de minério de ferro granulado

agosto/2006 a abril/2007

Problema / Desafio

A mineração de minério de ferro enfrenta grandes desafios: não obstante o alto preço do minério, as reservas de alto teor do metal estão se exaurindo rapidamente e a disponibilidade do minério granulado torna-se cada vez menor.

O estado de Mato Grosso do Sul detém 20% de toda reserva de minério de ferro do Brasil e o minério bruto apresenta um teor médio de 54% de ferro. As mineradoras atuantes na região de Corumbá carecem de um processo de beneficiamento para obtenção de um produto final com alto teor de ferro, comparável ao produto de Carajás, que tem teores superiores a 64%.

A empresa MMX de Corumbá (pertencente ao Grupo EBX), com capacidade de produção de 2,1 milhões de toneladas de minério de ferro ao ano, estabeleceu contato com o CETEM para avaliar a potencialidade do processo de separação em meio denso como método de enriquecimento (aumento do teor de ferro) de seu minério (hematita eluvionar e coluvionar).

Estratégia de Desenvolvimento

A separação em meio denso possibilita a remoção dos minerais de ganga (contaminantes), produzindo um concentrado de minério de ferro com os requisitos exigidos pela indústria siderúrgica (teor de Fe superior a 60% e teor de elementos contaminantes inferior a 10%).

Primeiramente, foram feitos ensaios de separação em meio denso, em escala piloto, com o equipamento afunda-flutua

Desenvolvimento e otimização de processo de separação em meio denso possibilitam a remoção de minerais contaminantes e a produção de um concentrado de minério de ferro com os requisitos exigidos pela indústria siderúrgica, proporcionando melhor aproveitamento da jazida de hematita da empresa MMX de Corumbá.

("sink and float") da *Denver Laboratory Co.*, utilizando-se uma suspensão de ferro-silício (com 15% de Si e densidade na faixa 2,8 a 3,2), como líquido denso. Os resultados obtidos foram encorajadores, já que a maioria dos minerais de ganga flutuava e o concentrado de ferro afundava. Isso motivou a realização de uma nova série de ensaios, em escala semi-industrial, com cerca de 1.000 t de minério de ferro de Corumbá, de propriedade da MMX.

Os ensaios para enriquecimento desse minério da MMX foram conduzidos com quatro lotes (250 t cada) de diferentes amostras de minério de ferro granulado, a saber: lotes 1 e 4, com amostras de hematita (eluvionar); lotes 2 e 3, com amostras de minério de ferro misto (hematita, eluvionar e coluvionar).

As amostras foram processadas em tambor de meio denso, utilizando-se uma suspensão de Fe-Si (14 - 16% Si), de fabricação nacional. Ao final dos testes, foram feitos os balanços de massa e metalúrgico para avaliar o desempenho da operação como método de concentração para o minério ferro estudado.

O processo foi iniciado com a lavagem e peneiramento do minério de ferro, com granulometria entre 7 e 32 mm, em tambor lavador rotativo, para retirada dos finos (<7 mm), os quais poderiam alterar a densidade do meio denso. A seguir, alimentou-se o tambor separador com o minério e uma suspensão de Fe-Si de densidade entre 2,9 e 3,1. No interior do tambor, o concentrado (material pesado) afundava na suspensão de Fe-Si e o rejeito (material leve) flutuava, promovendo, assim, a separação das frações, leve e pesada, e, como consequência, o enriquecimento do minério de ferro. As descargas do tambor, compostas por duas frações (leve e pesada), foram coletadas separadamente.

Após a separação, o minério de ferro concentrado (fração pesada) e os rejeitos (fração leve, basicamente composta por quartzo e argilominerais) foram peneirados e lavados para recuperação e recirculação do meio denso (suspensão de Fe-Si). A recuperação do meio denso foi feita em um circuito auxiliar composto por um reservatório, uma bomba de polpa e um separador eletromagnético tipo tambor, descarregando o material magnético (Fe-Si) em um densificador de espiral. O meio denso, proveniente da primeira peneira separadora, foi enviado diretamente ao tambor separador, com o auxílio

Responsável pelas Informações

Paulo Fernando Almeida Braga

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Márcio Correa

Paulo Fernando Almeida Braga
(*Coordenação Técnica*)

Severino Ramos Marques de Lima

MMX

Antônio Lucas

Roberto Emil

Walter Cazzotto

de uma bomba. O meio denso, diluído, proveniente da segunda peneira, foi encaminhado para o separador eletromagnético. O Fe-Si recuperado alimentava o densificador de espiral utilizado para correção da densidade do meio.

Resultados

Foram obtidos concentrados do minério com um teor acima de 63% de Fe, e uma recuperação metalúrgica da ordem 80%, com enriquecimento de 1,6 a 3 vezes para os lotes do minério granulado.

Ficou evidenciado que esse processo de separação em meio denso permitiria recuperações metalúrgicas com valores ainda mais elevados (acima de 85%). Um ganho adicional no enriquecimento do minério poderá ser conseguido, quando a suspensão de Fe-Si tiver uma granulometria mais adequada. O Fe-Si, utilizado nos ensaios semi-industriais, era grosseiro (70% retido em 0,075 mm) sendo necessária adição de argila à suspensão do meio denso, o que ocasionava um aumento na viscosidade, prejudicando a separação das fases minerais.

Benefícios do Projeto

Foi demonstrada a aplicabilidade do processo, desenvolvido e otimizado pelo CETEM, no enriquecimento do minério de ferro da MMX Corumbá, seja na granulometria de um produto sinterizado (< 6 mm) ou granulado (< 32 mm).

Os resultados obtidos na usina viabilizaram a consolidação do processo de enriquecimento do minério de ferro, via separação em meio denso, proporcionando um melhor aproveitamento da jazida e um aumento nas reservas da empresa MMX.

Além disso, foi elaborado um relatório descritivo, para facilitar o depósito do pedido de privilégio, pela empresa, para o “Processo de enriquecimento de minério de ferro granulado (jaspelito, elúvio e colúvio da formação Jacadigo de Corumbá - MS) em tambor separador, utilizando-se suspensões de ferro-silício como meio denso”.



Lixiviação de minério intemperizado incluindo eletrorrecuperação direta de cobre

janeiro/2007 a janeiro/2008

Lixívias do minério intemperizado da Mineração Caraíba S.A., com alto teor de argilominerais, são submetidas a processo eletrolítico e cobre metálico com elevada pureza pôde ser recuperado, evitando a etapa de extração por solventes, o que reduzirá custos operacionais em escala industrial.

Problema / Desafio

A lixiviação convencional de minérios intemperizados (oxidados), com a utilização de soluções sulfúricas, ocorre pelo contato dessas soluções com partículas dos minérios, reduzidas a uma granulometria pré-estabelecida e empilhadas sobre uma superfície com formato tronco-piramidal, previamente impermeabilizada, a qual permite a irrigação (no topo da pilha) e a drenagem da solução lixiviante (na base dessa pilha). Em condições normais, essas soluções lixiviantes ácidas percolam o leito mineral, propiciando a dissolução de espécies minerais de cobre (como óxido, carbonato, sulfato, dentre outras), solúveis nessas soluções, gerando lixívias ácidas de sulfato de cobre.

Contratado pela Mineração Caraíba, o CETEM aceitou o desafio de desenvolver um processo para eletrorrecuperação direta de cobre de soluções de lixiviação do minério intemperizado, com alto teor de argilominerais.

Estratégia de Desenvolvimento

Constatou-se que o minério intemperizado possuía alto teor de argilominerais gerando grande quantidade de finos, quando da etapa de processamento mineral (*i.e.* britagem), necessitando a utilização de um processo de aglomeração com solução concentrada de ácido sulfúrico.

A etapa de preparação do minério foi importante para produzir fragmentos suficientemente pequenos que permitiriam um maior contato da solução com as espécies minerais de interesse, mas, ao mesmo tempo, garantiriam uma

permeabilidade adequada da fase líquida lixiviante através de toda a pilha. Em alguns casos, o pré-tratamento do minério pode ser dispensável, enquanto que em outros casos, pode exigir operações de britagem e/ou aglomeração. O coeficiente de permeabilidade em minérios com alta porcentagem de finos pode tornar-se muito baixo, resultando em longos intervalos de tempo para o tratamento desse minério e baixas taxas de extração do metal de interesse.

Após a produção de pelotas desse corpo mineralizado, essas foram colocadas em coluna piloto, determinando-se a altura máxima de leito mineral, na operação de irrigação desse leito com solução sulfúrica, sem que houvesse a compactação do leito e posterior colmatação, quando da operação de uma pilha industrial.

Foram variadas condições experimentais, tais como: altura de leito, em processo de irrigação com solução de ácido sulfúrico, e vazão de irrigação. Como resposta desse sistema reacional, foram avaliadas variáveis (tempo de lixiviação, aferição da compactação do leito com o tempo de lixiviação e consumo de ácido sulfúrico) na extração de cobre. Foram, ainda, realizados testes de eletrorrecuperação do cobre controlado em potencial, na escala de laboratório, utilizando catodos de aço inoxidável bidimensionais e anodos DSA® (“Dimensionally Stable Anodes”: tela de titânio revestida com óxido de irídio - IrO_2). Entretanto, nos testes de eletrorrecuperação na escala piloto, os catodos utilizados foram, igualmente, confeccionados em aço inoxidável, e os anodos confeccionados em uma liga chumbo-antimônio (95% em Pb e 5% em Sb).

O sistema eletrolítico foi dotado de recirculação de eletrólito, com elevada vazão, visando melhorar o transporte de espécies eletroativas (Cu^{2+} e H^+) para a superfície catódica. Com isso, foi possível averiguar a possibilidade de eletrodepositar o cobre, de forma pura, a partir das lixívias obtidas, sem a necessidade de purificação dessas lixívias e elevação da concentração de cobre em solução, práticas comuns ao processo de extração por solvente, convencionalmente usado na indústria extrativa do cobre. A Figura 1 mostra a célula eletrolítica utilizada nos testes de eletrorrecuperação do cobre das lixívias do processo de extração desse metal do minério intemperizado.

Responsáveis pelas Informações

Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM)
Paulo Medeiros (Mineração Caraíba)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Carlos Eduardo Gomes de Souza
Débora Monteiro Oliveira
Gabriel Henrique C. Peixoto
Isaías Viana Junior
Jorge Ramiro Sobral
Luis Gonzaga Santos Sobral
(Coordenação Técnica)
Renata de Barros Lima

Figura 1 - Célula utilizada na eletrorrecuperação das lixívias de cobre



No caso da lixiviação em pilha, a técnica de aglomeração consiste em umedecer o material até que se origine uma tensão superficial para que, durante a colisão das partículas, as finas sejam aderidas às grossas. Nesse processo de aglomeração foi utilizada, tão somente, solução concentrada de ácido sulfúrico, sendo o material mineral contatado com essa solução em aglomeradores (betoneiras da construção civil). A Figura 2 mostra o sistema mecânico de produção de pelotas a partir do material intemperizado.

Uma vez produzidas, tais pelotas foram colocadas em uma superfície impermeabilizada com material plástico e repousadas, por um dia. Esse período de cura, na ausência de luz solar, visou a secagem do material aglomerado com retirada gradativa de água para se evitar a formação de fissuras e a possível desagregação dessas pelotas quando submetidas à operação de irrigação.

Após secagem do aglomerado, a coluna piloto foi carregada com esse material dando-se início à operação de irrigação com solução sulfúrica para se averiguar a integridade física do material aglomerado com o tempo de irrigação.



Figura 2 - Aglomeradores usados nos testes piloto [A] e semipiloto [B]

Resultados

Analisando a concentração de cobre no PLS (“Pregnant Leach Solution”) do processo de lixiviação, foi possível determinar a taxa de extração do referido metal de interesse com o tempo de lixiviação. Os resultados de extração de cobre foram superiores a 80%, em ambas as escalas, e demonstraram um grau elevado de intemperismo do minério de cobre lixiviado, sendo essa extração favorecida à medida que se aumentava a quantidade de finos no material aglomerado.

Os ensaios de eletrorrecuperação do cobre a partir das lixívias visaram definir as condições operacionais quando da utilização direta do PLS, evitando-se a etapa de purificação via extração por solventes. Guardados os devidos controles operacionais no processo de eletrorrecuperação do cobre, foi possível obter cobre metálico com alta pureza (título de 999,9/1000).

Benefício do Projeto

A tecnologia desenvolvida pelo CETEM e aplicada ao minério intemperizado, com alto teor de argilominerais, possibilitou a extração de cobre, em pilha, utilizando um processo de aglomeração de partículas finas com solução concentrada de ácido sulfúrico (50% v/v) e a construção de pilhas com até dois metros de altura, com uma taxa de irrigação de até 8 L/m².h.

A Mineração Caraíba expressou sua satisfação com relação aos resultados obtidos, especialmente porque o novo processo possibilita a eletrorrecuperação direta de cobre com elevada pureza, evitando a etapa de extração por solventes, o que certamente reduzirá custos operacionais em escala industrial.



Desempenho de coberturas secas no abatimento de drenagem ácida de mina

setembro/2007 a dezembro/2012

Estação experimental construída na Carbonífera Criciúma S.A., com controle de dados meteorológicos e laboratório de análises expeditas de efluentes, permite aplicação “in situ” de coberturas secas em área de mineração, com avaliação e comprovação de seu desempenho no abatimento da drenagem ácida.

Problema / Desafio

Com o apoio financeiro da FINEP, a conclusão do projeto PROGERA, cujos objetivos foram a otimização da cadeia produtiva do carvão para geração de energia elétrica e a recuperação ambiental das áreas degradadas pela mineração, resultou na experiência pioneira de implantação de uma unidade piloto de monitoramento do desempenho de coberturas secas, batizada de “Estação Experimental Juliano Peres Barbosa” (EEJPB). Essa estação piloto foi construída em uma área de mineração de carvão (Mina Verdinho) pertencente à Carbonífera Criciúma S.A. (CCSA). A operação da estação é o resultado de uma parceria entre o CETEM e a CCSA. Conforme acordado entre as partes, seria mantida a operação da unidade piloto, a partir de janeiro de 2008, pelo período mínimo de quatro anos, visando a realização de experimentos de avaliação do desempenho de coberturas secas para mitigação de drenagem ácida de mina (DAM).

A estratégia básica para controle de DAM requer a exclusão de um ou mais fatores que contribuem para a geração das águas ácidas, especialmente mineral sulfetado, oxigênio e água. Naqueles locais em que as drenagens não pudessem ser eliminadas, elas deveriam ser tratadas. O maior desafio, para as instituições parceiras deste projeto, se impunha numa estratégia que favorecesse: (i) o trabalho coordenado para minimizar os riscos de geração de DAM e (ii) o gerenciamento mais efetivo, em termos de custos, para o problema da oxidação dos sulfetos, com a integração dos controles hidrogeológicos e de oxidação em todos os estágios da mineração,

ou seja, desde o planejamento até o plano de fechamento da mina.

Estratégia de Desenvolvimento

No fechamento de áreas mineradas que apresentam problemas de produção de acidez, dois aspectos devem ser levados em conta: primeiro, o fato de que seus impactos não se restringem à área minerada, podendo atingir corpos hídricos superficiais e subterrâneos, distantes do empreendimento e, segundo, que as reações químicas envolvidas no processo ocorrem por muitos anos, mesmo depois de esgotado o depósito mineral.

Para estimar o risco que as drenagens ácidas produzem ao meio ambiente é necessário desenvolver estratégias de prevenção, prevenção e remediação. Muitas dessas estratégias estão sendo executadas por instituições privadas e, ao mesmo tempo, pelos organismos governamentais, os quais vêm trabalhando no estabelecimento de leis rigorosas, capazes de contribuir para a redução na emissão dos agentes contaminantes.

Para minimizar a geração de acidez nos amontoados de resíduos de mineração, as alternativas normalmente utilizadas têm sido a cobertura úmida (que consiste em cobrir a área do depósito com água) e a cobertura seca (em vez de água, utiliza-se camadas de solo para recobrimento da área do depósito). Em ambos os casos, o objetivo é reduzir a entrada de oxigênio no material reativo, minimizando assim o processo gerador de acidez. No caso das coberturas secas, elas têm também o objetivo de minimizar a entrada de água. Seu desempenho depende fortemente dos materiais utilizados e das condições climáticas. Um tipo de cobertura seca que vem sendo sugerido para climas úmidos é aquela que utiliza o princípio de barreira capilar. A barreira capilar impede a passagem de oxigênio e água para o rejeito de mineração e, ao mesmo tempo, é capaz de manter um elevado grau de saturação no seu interior, mesmo durante o período seco.

A instalação da EEJPB englobou programas de investigação, com ensaios de campo e amostragens representativas dos materiais estudados para realização de ensaios em laboratório. Os resultados dos ensaios (campo e laboratório) forneceram parâmetros geotécnicos, físico-químicos, mineralógicos e bacteriológicos dos materiais estudados. O passo seguinte foi a modelagem numérica, utilizando programa “SoilCover” (*GeoAnalysis*, 2000) e considerando diferentes configurações

Responsável pelas Informações

Vicente Paulo de Souza

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Anderson Borghetti Soares

Jacinto Frangela

Laura de Simone Borma

Mario Valente Possa

Paulo Sérgio Moreira Soares
(*Coordenação Técnica*)

Vicente Paulo de Souza

CCSA

Alzira Krebs

Carlos Henrique Schneider

Maiara da Conceição Gaspar

Marcia Ronconi de Souza

COPPE-UFRJ/Prog. Eng. Civil/ Área Geotecnia

Andrea Balbuzano Pelizoni

Márcio de Souza S. de Almeida

Mariluce Ubaldo

Maria Claudia Barbosa

Pedro Barros de Almeida e Silva

Rose Mary Gondim Mendonça

Yanneth Yrenne Canaza Machaca

IRD

Mariza Ramalho Franklin

UERJ/Depto. de Geografia

Ana Valéria Freire A. Bertolino

de materiais de cobertura. Os dois modelos rejeito-cobertura que tiveram os melhores desempenhos nas modelagens numéricas foram selecionados e reproduzidos em uma escala piloto, em campo, na Estação Experimental. Outros dois modelos contendo somente rejeitos serviram de referencial às demais condições. As principais fases deste projeto foram:

Fase 1: programa de amostragem, ensaios de campo e de laboratório, para obtenção de parâmetros dos materiais, onde foram estudados dois rejeitos provenientes do processo de beneficiamento da CCSA e cinco materiais a serem utilizados como cobertura.

Fase 2: modelagem numérica das coberturas, para dimensionar os sistemas rejeito-cobertura (número de camadas, tipos de materiais, configuração das camadas e espessuras) mais eficientes em mitigar a geração de DAM. A avaliação do desempenho das coberturas foi feita através da comparação entre os volumes de água percolados no rejeito e a saturação da camada argilosa nos diversos casos simulados. O “SoilCover” é um *software* unidimensional usado para a simulação do movimento da água de um sistema rejeito/cobertura, o qual está sujeito a uma infiltração e evapotranspiração na superfície do solo. O programa avalia o fluxo evaporativo em solos empregando um sistema de equações que descrevem o fluxo de vapor d’água, água e calor. O programa modela os transportes de calor, água e oxigênio associados às condições atmosféricas e permite o cálculo da evaporação a partir da superfície de um solo. Os efeitos da evapotranspiração e da vegetação também podem ser considerados. Esta modelagem unidimensional utilizou os parâmetros de campo e laboratório (obtidos na Fase 1) e os dados climáticos da região (de

2000 a 2004). Foram definidos quatro tipos de modelos a serem estudados na unidade piloto: três configurações de cobertura e uma situação referência (rejeito descoberto).

Fase 3: projeto, construção e operação de uma unidade piloto, em campo, para avaliar o desempenho de diferentes sistemas de cobertura seca. A EEJPB, projetada pelo CETEM, foi construída na Unidade Mineira II, Mina do Verdinho, localizada no município de Forquilha (Figura 1). Esta área faz parte da região carbonífera do sudeste do estado de Santa Catarina, estendendo-se das proximidades do Morro dos Conventos (município de Araranguá), no litoral sul, até as cabeceiras do rio Hipólito, ao norte. No limite oeste, atinge o município de Nova Veneza, e a leste, a linha natural de afloramento que vai até os municípios de Lauro Muller e Orleans. A bacia possui um comprimento de 95 km e uma largura média de 20 km.

A EEJPB (Figura 2) possui basicamente três componentes, que são:

- um aterro construído para abrigar cavidades (preenchidas com rejeito grosso) e os diferentes sistemas de cobertura estudados. Doravante denomina-se de “célula” o conjunto cavidade com rejeito + cobertura. Foram projetadas quatro células: três com diferentes coberturas e uma com rejeito sem cobertura;
- uma estação meteorológica, para obtenção de dados de temperatura ambiente, pressão atmosférica, umidade relativa do ar, velocidade e direção do vento e precipitação;
- um laboratório para análises físico-químicas expeditas dos efluentes coletados, para obtenção de dados de pH, condutividade elétrica (CE) e potencial de oxi-redução (Eh). As



Figura 1 - Vista aérea da região de mineração e da localização da unidade piloto (EEJPB)



Figura 2 - Estação Experimental Juliano Peres Barbosa (EEJPB)

concentrações de espécies químicas dissolvidas dos efluentes (Fe_{total} , Mn , SO_4 etc.) foram determinadas em laboratórios da região.

Para reduzir a geração de DAM é imprescindível o controle dos seguintes parâmetros:

- taxas de oxidação dos sulfetos e geração de ácido, restringindo o acesso do oxigênio e/ou da água, inibindo desta forma a atuação dos microorganismos catalisadores como as bactérias das espécies *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Acidithiobacillus ferrooxidans*;

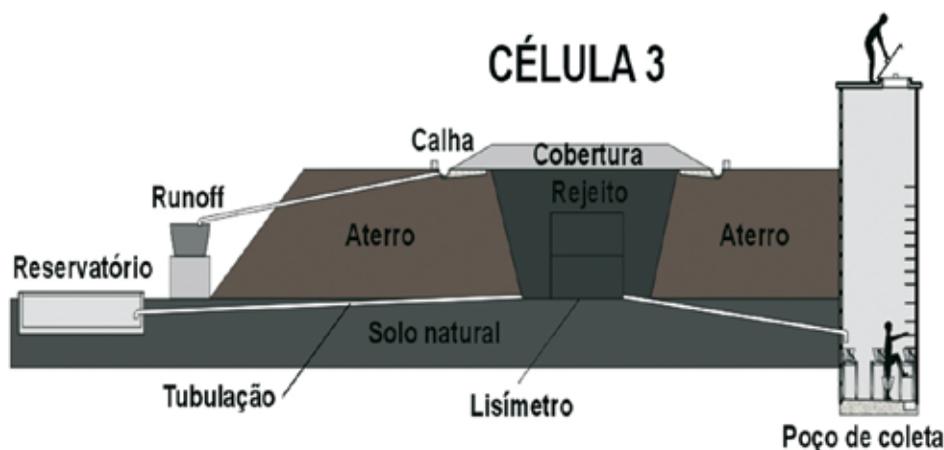


Figura 3 - Componentes do aterro e da célula experimental

- percolação da água através do material, para inibir a migração ou transporte dos produtos de oxidação oriundos da superfície das partículas oxidadas;
- balanço entre alcalinidade e acidez, de forma que os produtos de oxidação e outros constituintes solúveis fossem precipitados e imobilizados dentro do material.

A Figura 3 mostra um corte transversal com detalhes do aterro e de uma célula experimental (célula 3), cuja configuração é a mesma para todas as células, diferindo somente no tipo de cobertura aplicada. Cada uma das quatro cavidades (cavas), em forma de tronco de pirâmide invertido, foi preenchida com a mesma quantidade de rejeito grosso (aproximadamente 108 m³). O rejeito grosso é composto por uma mistura dos três tipos de rejeitos (R1, R2 e R3) gerados na Usina de Beneficiamento da Mina Verdinho (pertencente à CCSA). A porcentagem dessas parcelas no rejeito grosso depositado nas cavas da unidade piloto foi: R1 = 50%; R2 = 44% e R3 = 6%. As superfícies internas das cavas foram impermeabilizadas com uma geomanta e dentro da cavidade foi

instalado um lisímetro cilíndrico (com 2 m de altura e 2 m de diâmetro) para coletar uma parcela da água percolada na cava.

Nas camadas de solo vegetal, argila, cinzas e rejeitos foram instalados um total de 45 sensores eletrônicos, conectados a um sistema de aquisição de dados (“data logger”), para medir umidade (TDR - *time domain reflectometry*), sucção (GMS - *granular matriz soil*) e temperatura (sonda de temperatura). Os sensores foram posicionados em série (um sensor de umidade, um sensor de sucção e um sensor de temperatura) no centro das células (em planta) e na metade da espessura de cada camada, exceto para os sensores instalados no rejeito grosso, que foram posicionados na cota imediatamente acima do topo do lisímetro. A posição e o número de instrumentos podem ser vistos na Figura 4, juntamente com a configuração das células projetadas na EEJPB. No caso das camadas de argila, foram instaladas duas séries de sensores. As camadas de cobertura (argila e cinzas de fundo) foram compactadas, sendo feito um controle de compactação em campo.

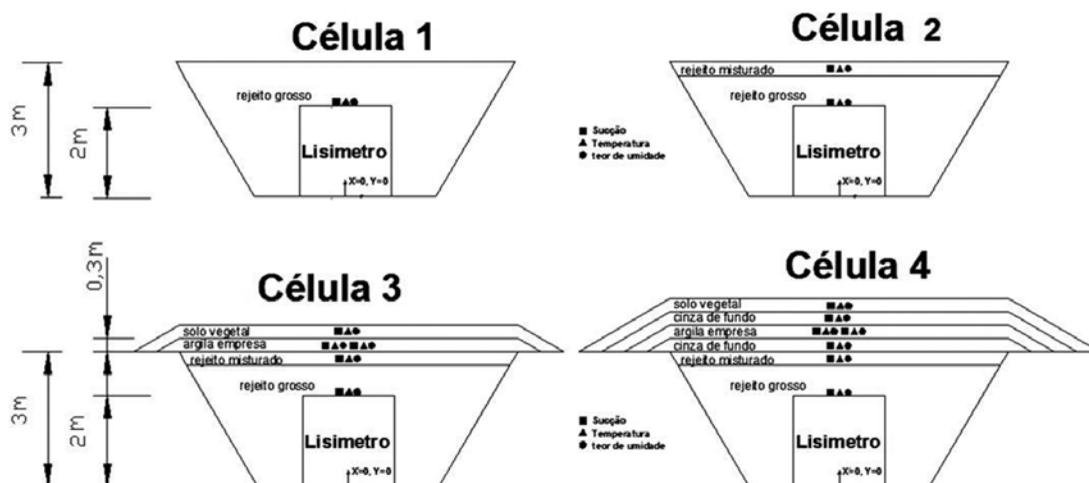


Figura 4 - Tipo, número e posição dos instrumentos nas células experimentais

Resultados

Os resultados de campo obtidos no monitoramento, em um período de 4 anos, indicaram um bom desempenho dos modelos experimentais projetados com coberturas que utilizaram materiais disponíveis na região. A redução dos volumes anuais percolados nos rejeitos cobertos foi cerca de 100% para a célula 3 e entre 80 a 90% para a célula 4. No caso da célula 4, observou-se a manutenção de graus de saturação elevados nas camadas de cobertura, na maior parte do período de monitoramento, que minimiza a entrada de oxigênio no rejeito, inibindo as reações da DAM. Além da redução de volume, as lixívias desses dois modelos apresentaram valores de pH elevados e concentrações de espécies químicas muito abaixo do máximo recomendado pela resolução 357 do CONAMA (exceto para as concentrações de manganês e sulfato), o que exime a necessidade de tratamento químico do efluente (com soda cáustica, por exemplo).

O uso de coberturas secas, quando adequadamente projetadas, é um método muito eficaz na redução dos impactos ambientais gerados pela DAM, acarretando

numa redução dos custos de tratamento. Ressalta-se a necessidade de estudos posteriores relacionados ao comportamento hídrico das coberturas secas aplicadas em depósitos de rejeitos (bi e tridimensionais), como também para melhor compreensão do mecanismo de fluxo de oxigênio para dentro do rejeito.

Benefícios do Projeto

A aplicação do método de cobertura seca para material piritoso reativo, quer seja em bacias de decantação como em pilhas de resíduos, além de exterminar a poluição ambiental decorrente da drenagem ácida, favoreceu a empresa CCSA com redução de custos, pois não mais necessita utilizar reagentes alcalinos para o tratamento convencional das águas ácidas oriundas de pilhas de estéril piritoso sem qualquer tipo de cobertura.

O projeto conquistou o Prêmio de Excelência da Indústria Minerometalúrgica Brasileira, na categoria "Processos", conferido pela Revista Minérios & Minerais, em 2013, ano de sua 15ª edição.

Beneficiamento de sedimentos dragados da Baía de Guanabara para encapsulamento em “geobags”

janeiro/2008 a maio/2008

Figura 1 - Mapa do campus da UFRJ e localização dos canais do Cunha e do Fundão



Sedimentos dos Canais do Cunha e do Fundão, após retirada do material considerado lixo, são beneficiados, a baixo custo operacional, para encapsulamento e filtração, evitando assoreamento dos fluxos de drenagem de água e possibilitando retorno da fase líquida, adequadamente tratada, à Baía de Guanabara.

Problema / Desafio

Em meados de 2007, a então Secretaria de Estado do Meio Ambiente do Rio de Janeiro (agora SEA-Secretaria do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro) divulgou, à imprensa, como parte do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara, que os Canais do Cunha e do Fundão (Figura 1) seriam dragados para retirada de 1,8 milhões m³ de lodo, ao longo de 6 km, a uma profundidade aproximada de 4,3 metros. Informou que o material dragado deveria ser tratado e encapsulado em sacos de material geotêxtil (“geobags”) e que a área onde esses “bags” fossem depositados se transformaria em área de lazer para a população da circunvizinhança dos dois canais.

Em atendimento à solicitação da Interdraga Consultoria e Serviços Ltda., empresa contratada pela SEA, o CETEM

desenvolveu um projeto tecnológico para obtenção dos dados necessários à concepção do projeto básico de engenharia, para despoluição desse trecho da Baía de Guanabara.

Estratégia de Desenvolvimento

Cinco amostras de sedimentos, dragados dos Canais do Cunha e do Fundão, foram beneficiadas por meio de operações unitárias de empolpamento, classificação, coagulação e floculação, espessamento e filtração (simulando a deposição final em “geobags”).

As amostras de sedimento foram diluídas, na proporção de 3 (três) bombonas de água salgada (~25L cada) para cada bombona de sedimentos. Em seguida, foi realizado um peneiramento grosseiro (peneira com abertura de 2 mm), para retirada do material considerado lixo, constituído de conchas, plásticos, garrafas PET, linha de pesca, resíduos de construção, estopas, latas, tecidos sintéticos e outros (Figura 2).

Figura 2 - Materiais retidos em peneira com 2mm de abertura



Após a retirada do lixo, foram tomadas alíquotas da polpa contendo o restante do material, para determinação da percentagem de sólidos e para realização dos ensaios de desaguamento, que consistiram em três operações distintas e subsequentes:

(i) Aglomeração das partículas

Quando as partículas não apresentam tamanho suficiente para sedimentar isoladamente, devem ser aglomeradas, por meio de forças que atuam nas cargas superficiais, para formar unidades maiores, que sedimentarão com maior velocidade. Os mecanismos utilizados para aumentar as velocidades de sedimentação livre e as taxas de sedimentação foram a coagulação e a floculação.

Foram testados, em laboratório, diversos agentes coagulantes (inorgânicos) e floculantes para aglomeração das partículas, relacionados a seguir:

Responsável pelas Informações

Sílvia Cristina Alves França

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Diego de Souza Silva
Gilvan W. Alves
Paulo Fernando Almeida Braga
(Coordenação Técnica)
Sílvia Cristina Alves França

Interdraga

Arthemus A. T. Pugliese
Thaís B. Oliveira

- Coagulantes: sulfato de alumínio (atividade de polímeros em meio ácido); hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio (atividade de polímeros em meio básico).
- Floculantes: Nalco® 9788; Bozenfloc AP934 e Bozenfloc A61BT (Clariant®); Magnafloc 120L e Zetag 7183 (Ciba®). As soluções poliméricas foram utilizadas na concentração de 0,5 g/L.
- Floculantes: 1011, FT25, FT27, 8105, todos produzidos pela Ciba®. Esses reagentes são mais adequados ao tratamento de águas/efluentes contendo alta carga de matéria orgânica. São muito aplicados em projetos de dragagem e foram testados pela equipe do CETEM, com acompanhamento de um técnico da empresa Ciba (atualmente, BASF), que forneceu as amostras dos produtos químicos para teste.

(ii) Ensaio de sedimentação, em batelada, da polpa tratada (floculada)

A sedimentação consiste em deixar que as partículas desloquem-se livremente no seio de um líquido, sob a ação da gravidade. Nesses ensaios foram avaliadas as velocidades de sedimentação, a interação entre as partículas presentes na polpa, a qualidade do líquido clarificado e a da polpa concentrada.

(iii) Ensaio de filtração, em escala de laboratório, do produto espessado (lama)

Foi utilizado como meio filtrante uma amostra de “geobag”, para avaliação da qualidade do floco produzido (relativo ao tamanho e resistência mecânica à filtração) e do filtrado (água que deveria retornar à Baía).

Resultados

As operações utilizadas no beneficiamento permitiram a remoção do material grosseiro (lixo) presente nos sedimentos dragados dos Canais do Cunha e do Fundão (Baía de Guanabara). Embora havendo necessidade de adição de coagulantes e floculantes para o tratamento da polpa constituída por partículas de sedimento, teve-se o cuidado de escolher os reagentes que promovessem um pH final dessa polpa em torno de 9, para atendimento à resolução 357/2005 do CONAMA, quando da devolução da água filtrada para a Baía.

O projeto do espessador foi baseado em ensaios realizados para polpas de uma amostra composta (representativa das cinco amostras previamente coletadas). A função do espessador é a concentração do sedimento e, conseqüentemente, a melhoria na eficiência do processo de filtragem em “geobags”. A vantagem dessa operação de espessamento/desaguamento é a sua capacidade de absorver as flutuações de concentração de sólidos na alimentação do processo, uma vez que a dragagem do sedimento ocorre em diferentes pontos da Baía.

Os sólidos, presentes na polpa e provenientes do “overflow” da etapa de classificação por hidrociclones, tinham uma concentração média de 6,3%. Após o processamento por coagulação/floculação, seguido de espessamento contínuo, conseguiu-se obter uma polpa com maior concentração de sólidos (20%), para encapsulamento e filtração em “geobags”. O aumento dessa carga sólida (cerca de 3 vezes) representou uma economia de processo, face à redução de 30% na quantidade de “geobags” utilizados para encapsulamento do sedimento.

Os resultados finais levaram à concepção de uma rota de beneficiamento do

sedimento e ao projeto de uma unidade de desaguamento (espessamento), para auxiliar na filtração do sedimento beneficiado nos “geobags”, além do retorno da fase líquida, devidamente tratada, à Baía de Guanabara.

Benefícios do Projeto

No processo inovador desenvolvido pelo CETEM, para tratamento dos sedimentos dos Canais do Cunha e do Fundão, as amostras de sedimentos foram concentradas no espessador e posteriormente acondicionadas em “geobags”. O uso de espessadores, de baixo custo operacional, elevou a concentração de sólidos para a faixa de 20%, em curto período de tempo, devido às altas velocidades de sedimentação, possibilitando a redução na quantidade de “geobags” utilizados e uma economia no processamento.

Outro fator relevante desse processo inovador foi a introdução da etapa de aglomeração das partículas (coagulação/floculação) na definição da velocidade de sedimentação dos flocos e, especialmente, na eficiência de filtração do material espessado, também reduzindo custos operacionais.

Após o início das atividades de dragagem, notou-se no entorno uma melhor condição de circulação de fluxo de água na Baía, devido à redução dos níveis de assoreamento dos canais, e consequente elevação dos níveis de oxigenação da água, resultantes do tratamento do sedimento.

A Figura 3 (a) ilustra um “geobag” em operação de enchimento com a polpa de sedimentos e a Figura 3 (b) mostra as áreas de disposição dos “geobags”, que serão transformadas, após projeto paisagístico, em futuras áreas de lazer.



Figura 3 (a) - Exemplo de um dos “geobags” utilizados

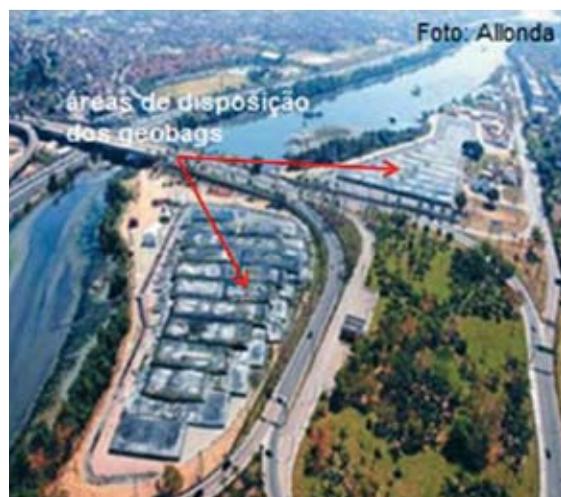


Figura 3 (b) - Vista aérea ilustrando a condição atual (2013) da área de disposição dos “geobags”, próxima ao Canal do Cunha

Melhorias no processo de produção de alumina: o caso do TCA, como auxiliar de filtração

janeiro/2009 a dezembro/2010

Problema / Desafio

O tricálcio aluminato hexahidratado (TCA), de composição química $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$, é um dos reagentes do processo Bayer®, utilizado na maioria das refinarias de alumina como auxiliar de filtração, na purificação do licor rico em aluminato de sódio. A morfologia e a distribuição de tamanho das partículas utilizadas como auxiliares de filtração têm grande importância na eficiência dessa operação. Quando tais partículas são formadas pelo resultado de reações químicas presentes no processo de obtenção da alumina, torna-se indispensável o conhecimento da influência de algumas variáveis de processo em tais reações.

A baixa eficiência na etapa de filtração do licor, devido às características morfológicas do TCA, reflete na menor qualidade, em termos de pureza química, do hidrato de alumínio produzido e, conseqüentemente, da alumina, que é o principal insumo para a produção do alumínio metálico.

Para aumentar o rendimento do processo de filtração industrial, nas refinarias de alumina da ALUNORTE, o desafio para o CETEM seria definir as melhores condições operacionais para a produção do TCA e, para tal, foram estudadas todas as variáveis (temperatura, reagentes, forma de adição e concentrações, influência de impurezas presentes como matéria orgânica - CO_3^{2-} , velocidade de agitação e tempo de reação) envolvidas no processo de formação dos cristais de TCA.

Adequação da distribuição da morfologia e do tamanho das partículas do reagente auxiliar de filtração traz maior eficácia ao processo industrial de produção de alumina pela Alunorte.

Estratégia de Desenvolvimento

O desenvolvimento do projeto foi baseado no acompanhamento do processo produtivo na ALUNORTE, seguido de amostragem e caracterização do produto da reação de formação do TCA. Com essas informações, partiu-se para a reprodução das condições operacionais, em escala de bancada, investigando detalhadamente as reações químicas e variáveis envolvidas no processo, para a produção do TCA com as características tecnológicas requeridas para a máxima eficiência do processo de filtração industrial.

Para produção do TCA, em bancada, diferentes fontes de cálcio (óxido e hidróxido de cálcio) foram utilizadas como matérias-primas e vários estudos foram conduzidos: (i) avaliação do nível de contaminantes e reatividade das matérias primas; (ii) otimização das proporções mássicas estequiométricas entre os insumos envolvidos na reação de formação do TCA; (iii) otimização das temperaturas de reação; (iv) determinação de parâmetros cinéticos.

Um dos parâmetros importantes do estudo foi a avaliação da qualidade morfológica do TCA produzido a partir de dois tipos de licores — rico e pobre, produzidos no processo Bayer®. A diferença primordial entre esses licores está na concentração de Al_2O_3 presente (Tabela 1), que pode influenciar a cinética de formação do TCA.

Tabela 1 - Características dos licores produzidos no Processo Bayer

Concentrações	Licor pobre	Licor rico
NaOH (g/L)	270-290	270-290
Al_2O_3 (g/L)	100-120	170-200
$Al_2O_3/NaOH$	0,380-0,550	0,700-0,730

A caracterização dos produtos, tanto em bancada quanto em escala industrial, foi realizada por meio de técnicas de difratometria de raios-X (identificação das fases minerais), microscopia eletrônica de varredura (estudo da morfologia e tamanho das partículas), difração a laser (distribuição de tamanhos). Os ensaios tecnológicos abrangeram ensaios de filtração em bancada para determinação das variáveis

Responsáveis pelas Informações

Sílvia Cristina Alves França (CETEM)
Jorge Aldi Dias Lima (ALUNORTE)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Filipe Guedes
Luiz Carlos Bertolino
Paulo Fernando Almeida Braga
Sílvia Cristina Alves França
(Coordenação Técnica)

operacionais desse processo, bem como quantificação da sua eficiência.

Na medida em que a qualidade dos produtos obtidos em laboratório superava a dos produzidos na refinaria, modificações operacionais eram implementadas na planta industrial, para avaliação da resposta do processo às mudanças de escala (“scale up”).

Resultados

No TCA, produzido no CETEM com o licor pobre, observou-se uma morfologia pouco definida, resultado que pode ser comparado com o obtido para as amostras de TCA produzidas nas diversas linhas de produção da ALUNORTE. Quanto à distribuição granulométrica, obteve-se um material com diâmetro médio de 10 μm , próximo dos valores médios de 15 μm obtidos na refinaria.

Nos difratogramas de raios-X foi observada a presença de portlandita e TCA, como principais fases minerais, semelhante ao observado para as amostras de TCA da ALUNORTE.

Na preparação do TCA com o licor rico, foi observada uma evolução na forma das partículas, que se apresentaram com cristalografia bi-piramidal ou isométrica hexaoctaédrica (Figura 1), promovendo um melhor empacotamento da torta de filtração e, conseqüentemente, maior eficiência no processo de filtração. Com relação às fases mineralógicas presentes, a redução na intensidade dos picos da portlandita (hidróxido de cálcio) foi devida ao aumento na proporção de aluminato na reação (relação 3:1).

Para o novo produto (TCA com licor rico), também foi obtida uma distribuição granulométrica monomodal, com diâmetro

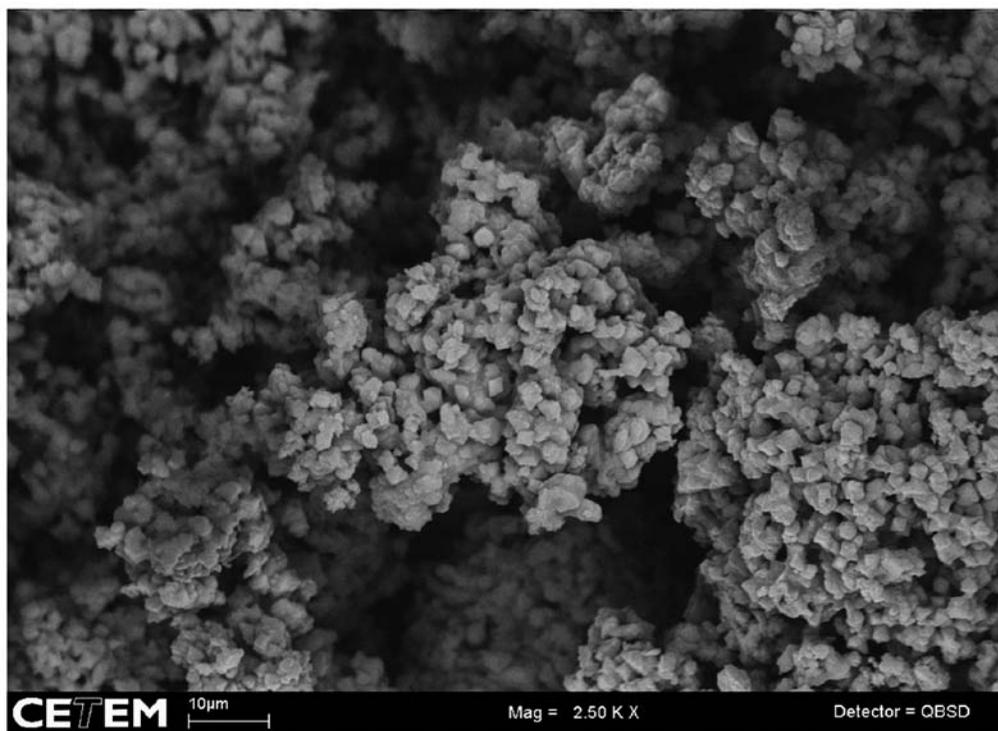


Figura 1 - Imagem de cristais de TCA produzido com licor rico, capturada por microscopia eletrônica de varredura

médio de 20 μm , o que representa um acréscimo de 33% no valor do diâmetro médio do TCA (com licor pobre) produzido na refinaria.

Benefícios do Projeto

O principal benefício, para a empresa ALUNORTE, foi o aprimoramento do processo de produção do TCA, em termos de adequação da distribuição do tamanho e da morfologia das partículas do auxiliar de filtração, que afetam diretamente a formação da torta de filtração e, conseqüentemente, a eficiência desse processo. A produção de um licor filtrado com menos impurezas, em forma de particulado sólido, é extremamente importante para a produção, por cristalização, do hidrato de alumínio e, posteriormente, da alumina.

Além da qualidade do licor produzido, deve-se também enfatizar que as melhorias nas características do TCA permitiram a redução do tempo do ciclo de filtração, aumentando o período de atividade do filtro.



Ácidos orgânicos em amostras hipersalinas

fevereiro/2009 a fevereiro/2011

Precisão, etapas menos laboriosas e uso de pequena quantidade de amostra e reagentes são algumas vantagens do novo método para determinar ácidos orgânicos em amostras hipersalinas, fornecendo subsídios técnicos à PETROBRAS para estudos exploratórios de combustíveis fósseis e para recuperação de petróleo com injeção de água.

Problema / Desafio

A água de formação é a que ocorre naturalmente nos poros de uma rocha sedimentar e é produzida junto com o petróleo, passando a se chamar “água produzida”. A maior parte do carbono orgânico total presente nessas águas produzidas consiste de uma mistura de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular. Esses ácidos voláteis representam entre 60 e 98% da matéria orgânica nessas águas, e podem ser considerados como precursores de petróleo e gás, uma vez que indicam a atividade microbiana no petróleo, a maturidade e a proximidade desse recurso natural. Além disso, a quantificação desses ácidos é importante no processo de descarte das águas produzidas, devido ao seu efeito corrosivo, e nos estudos de recuperação de petróleo com injeção de água, onde são utilizados para evitar a formação de incrustações. Nas águas hipersalinas presentes na camada de pré-sal, as concentrações de NaCl podem chegar a 30% m/v, dificultando as análises químicas devido à ocorrência de interferências.

A técnica cromatográfica, principalmente a cromatografia por exclusão de íons (CEI), tem sido muito utilizada para a determinação de ácidos orgânicos mono-carboxílicos em matrizes aquosas. Para a eliminação de interferentes, diferentes pré-tratamentos têm sido empregados, quais sejam: reações de derivatização, destilação a vácuo, filtração e/ou diluição e utilização de uma minicoluna contendo Ag_2CO_3 para a eliminação de Cl^- . Somente em um trabalho, citado na literatura, cálculos matemáticos foram utilizados para suprimir as interferências. Quando foi utilizada a minicoluna contendo

Ag_2CO_3 , mais que 99% de Cl^- foi eliminado. Entretanto, foi observado que cloreto de prata coloidal é deslocado da minicoluna, necessitando de um tratamento para concentrá-lo e, assim, evitar seu descarte para o meio ambiente.

Com o objetivo de quantificar os ácidos orgânicos em amostras de água associada ao petróleo, provenientes da camada pré-sal e contendo alta salinidade, a PETROBRAS/CENPES firmou um contrato de cooperação com o CETEM para o desenvolvimento de um método analítico simples, sensível, rápido e adequado para as análises de rotina e livre de interferentes que poderiam afetar o desempenho cromatográfico.

Estratégia de Desenvolvimento

Foi desenvolvido e testado um novo método para a determinação dos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico em amostras hipersalinas, contendo entre 19 e 30% m/v de NaCl, por CEI (cromatografia por exclusão iônica), empregando um pré-tratamento alternativo da amostra que consistiu em uma destilação com arraste de vapor para a eliminação de interferentes. A curva analítica foi preparada utilizando soluções de NaCl 30% m/v e pré-destiladas. Todas as condições experimentais das técnicas de destilação e CEI foram otimizadas.

Resultados

Os cromatogramas obtidos de soluções sintéticas contendo 30% m/v de NaCl, 500 mg L^{-1} de Br^- , 500 mg L^{-1} de SO_4^{2-} , 200 mg L^{-1} de NO_3^- e uma mistura de 50 mg L^{-1} de cada ânion: formiato, acetato, propionato e butirato, utilizando ou não uma prévia destilação com arraste de vapor (Figura 1) mostram que a prévia destilação conduziu a um estreitamento e diminuição da cauda do primeiro pico, causado por interferência salina.

A Tabela 1 apresenta os resultados para diferentes curvas analíticas. Todos os coeficientes de correlação foram superiores a 0,99. As sensibilidades das curvas analíticas preparadas com os destilados das soluções salinas (1, 15 e 30% m/v de NaCl) e com água ultrapura, com e sem pré-destilação, não apresentaram diferenças significativas (teste- t , para nível de confiança de 95%) entre as concentrações dos ácidos propiônico e butírico, indicando que grande parte da matriz foi eliminada na destilação e portanto, ocorreu

Responsável pelas Informações

Maria Inês Couto Monteiro

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Arnaldo Alcover Neto
Manuel Castro Carneiro
(Coordenação Técnica)
Maria Inês Couto Monteiro

IQ/UFRJ

Delmo S. Vaitsman
Fernanda N. Ferreira
Fernanda V.M. Pontes
Lílian Irene Dias da Silva

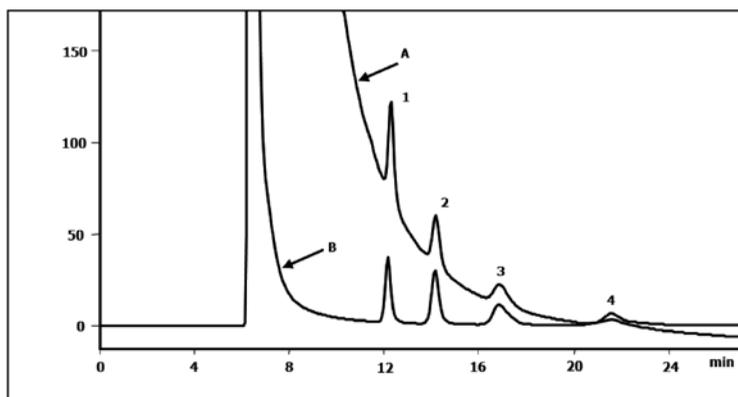


Figura 1 - Cromatogramas de soluções sintéticas contendo uma mistura de cada ânion: formiato (1), acetato (2), propionato (3) e butirato (4), sendo (A) não destilada e (B) destilada

pouca ou nenhuma interferência na sua determinação. Entretanto, para os ácidos fórmico e acético, apenas as curvas analíticas preparadas com 15% e 30% m/v de NaCl apresentaram sensibilidades semelhantes e maiores que aquelas obtidas nos destilados de água e solução de 1% m/v de NaCl, indicando que ocorreu o efeito “salting out”. Como o objetivo principal era desenvolver um método para ser aplicado na análise de amostras hipersalinas (contendo concentrações de NaCl acima de 15% m/v), foi selecionada a curva analítica contendo 30% m/v de NaCl.

Os limites de detecção (3 s/S, onde s é o desvio-padrão de 10 determinações do branco e S é a sensibilidade da curva analítica) e os limites de quantificação (10 s/S) foram de 0,3; 0,5 e 2,0 mg L⁻¹ e de 1,0; 1,7 e 6,7 mg L⁻¹ para os ácidos fórmico, acético e butírico, respectivamente. O limite de quantificação para o ácido propiônico foi determinado utilizando outro procedimento, devido à interferência do carbonato na resolução do seu sinal em solução contendo 30% m/v

de NaCl. Não houve repetitividade satisfatória (RSDs ≤ 38%) quando as concentrações de ácido propiônico foram de 10 mg L⁻¹, enquanto que em maiores concentrações do ácido (25 mg L⁻¹), os resultados apresentaram boa repetitividade (RSDs ≤ 5%). Também, quando foi adicionado Na₂CO₃ (0,25% m/v) à solução-padrão contendo 30 mg L⁻¹ de propionato, os resultados apresentaram boa precisão (RSDs ≤ 5%) e boa exatidão (recuperação de 98% na determinação do ácido propiônico). Sendo assim, o limite de quantificação (25 mg L⁻¹) para o ácido propiônico foi definido como a menor concentração que apresentou um desvio-padrão relativo em altura de sinal ≤ 5%, para n = 3.

Os resultados e procedimentos desenvolvidos para a determinação dos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico em águas hipersalinas foram publicados no *Journal of Chromatography Part A* v.1223 (2012), p. 79-83.

Tabela 1 - Coeficientes de correlação, faixas lineares e sensibilidades de curvas analíticas preparadas em água e em diferentes concentrações de NaCl utilizadas para a determinação dos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico (desvio-padrão entre parênteses)

Matrizes →	Água ^(a)	Água ^(b)	NaCl 1% m/v ^(b)	NaCl 15% m/v ^(b)	NaCl 30% m/v ^(b)
Parâmetros Analíticos ↓					
	Ácido Fórmico				
Coefficiente de correlação (R ²)	0,991	0,9897	0,9992	0,9987	0,9998
Sensibilidade (mV mg L ⁻¹)	9,78(0,02)	5,96(0,06)	6,26(0,13)	7,44(0,17)	8,08(0,18)
Faixa linear (mg L ⁻¹)	1,0 - 10	10 - 100	10 - 100	10 - 100	10 - 100
	Ácido Acético				
Coefficiente de correlação (R ²)	0,9994	0,9958	0,9983	0,9991	0,9960
Sensibilidade (mV mg L ⁻¹)	5,98(0,02)	4,12(0,16)	3,88(0,12)	4,56(0,03)	4,82(0,12)
Faixa linear (mg L ⁻¹)	1,0 - 10	10 - 100	10 - 100	10 - 100	10 - 100
	Ácido Propiônico				
Coefficiente de correlação (R ²)	0,9995	0,9963	0,9979	0,9990	0,9967
Sensibilidade (mV mg L ⁻¹)	3,70(0,04)	3,42(0,13)	3,09(0,15)	3,46(0,06)	3,50(0,06)
Faixa linear (mg L ⁻¹)	2,5 - 10	25 - 100	25 - 100	25 - 100	25 - 100
	Ácido Butírico				
Coefficiente de correlação (R ²)	0,9961	0,9972	0,9988	0,9995	0,9979
Sensibilidade (mV mg L ⁻¹)	2,44(0,05)	2,54(0,05)	2,39(0,05)	2,44(0,05)	2,54(0,05)
Faixa linear (mg L ⁻¹)	1,0 - 10	10 - 100	10 - 100	10 - 100	10 - 100

^(a)água ultrapura sem destilação; ^(b)após destilação.

Benefícios do Projeto

Podem ser destacados, como principais benefícios deste trabalho:

- o desenvolvimento de um novo método que permite a determinação dos ácidos fórmico, acético, propiônico e butírico em amostras hipersalinas contendo até 30% m/v de NaCl, com inúmeras vantagens quando comparado com os métodos anteriormente publicados, tais como: utilização de pequena quantidade de amostra e reagentes, etapas menos laboriosas, boa precisão e limites de quantificação adequados, especialmente para os ácidos acético, fórmico e butírico;
- a geração de uma tese de Mestrado, em parceria com o Instituto de Química da UFRJ;
- o fornecimento de subsídios técnicos à PETROBRAS para estudos exploratórios de petróleo e gás, para indícios de atividade microbiana no petróleo, de maturidade e proximidade do petróleo, bem como para o descarte de águas produzidas e de recuperação de petróleo com injeção de água.

Tecnologia avançada para mineração de quartzitos

junho/2009 a março/2012

Tecnologia inovadora para preparação de lavra piloto de quartzito com melhoria nos métodos de extração da rocha, capacitação de mineradores, organização do parque industrial de Várzea (PB), instalação de usina piloto de argamassa aproveitando as aparas das serrarias de quartzitos, redução de problemas ambientais e geração de empregos para a população local são alguns dos benefícios deste projeto.

Problema / Desafio

A mineração do quartzito na região do Seridó Paraibano carecia muito de tecnologias apropriadas para um melhor aproveitamento da rocha, em termos de produtividade, diminuição na geração de resíduos e aproveitamento dos resíduos gerados.

Os desafios do projeto foram: (i) aperfeiçoar o método de extração do quartzito; (ii) mitigar o impacto ambiental causado pelos métodos de extração e pelas serrarias; (iii) melhorar a qualidade dos produtos dessas serrarias; (iv) melhorar o sistema de separação água/sólido dos efluentes das serrarias, para o reaproveitamento da água e a recuperação dos finos; (v) desenvolver estudos para o aproveitamento dos resíduos sólidos gerados pela lavra e beneficiamento do quartzito; (vi) realizar melhorias na segurança e saúde do trabalhador; (vii) contribuir na legalização das áreas de lavra.

Estratégia de Desenvolvimento

As atividades executadas no projeto estão inseridas em linhas de ação do eixo estratégico “Ciência, Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Social”, constante do Plano Diretor 2011-2015 do CETEM, que tratam:

(i) da gestão tecnológica de arranjos produtivos locais de base mineral (APLs), por meio da participação do Centro e visando a transferência de tecnologia para as micros, pequenas e médias empresas;

(ii) da transferência de tecnologias limpas (e.g. aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais, evitando seu

descarte no meio ambiente) para o desenvolvimento sustentável das micros, pequenas e médias empresas.

O projeto foi executado pelo CETEM, em parceria com o Instituto Nacional do Semiárido (INSA/MCTI), a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Associação Técnico-Científica Ernesto Luiz de Oliveira Junior (ATECEL), a Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais da Paraíba (CDRM), o Serviço Geológico do Brasil (CPRM) e a micro empresa TECQUÍMICA.

O planejamento e a execução da lavra englobaram a pesquisa e o levantamento geológico, procurando reduzir os impactos ambientais na extração do quartzito, assim como a preparação de lavra piloto com tecnologia inovadora, especificamente desenvolvida para o projeto.

Com o acompanhamento técnico do CETEM, foi implantada uma usina piloto para fabricação de argamassas, a partir de resíduos das serrarias de quartzito da região de Várzea (PB). Ademais, os empresários do parque industrial receberam orientação técnica para o adequado tratamento dos efluentes oriundos do processo de serragem da rocha, com o aproveitamento da água e dos finos neles sedimentados.

Resultados

O CETEM e seus parceiros obtiveram melhorias das operações nas frentes de lavra, desenvolvendo uma mina piloto e capacitando os mineradores para a utilização de métodos e tecnologias mais adequadas, inclusive para o uso de explosivos e massa expansiva.

O projeto propiciou a organização do parque industrial, na cidade de Várzea (PB). Houve aumento de produtividade e qualidade dos produtos finais da lavra e do beneficiamento, melhorias nos métodos de extração do quartzito, redução de impactos ambientais, melhorias na segurança e saúde dos trabalhadores e geração de empregos e renda para a população local.

Para o beneficiamento do quartzito nas serrarias, novos equipamentos foram introduzidos (prensa, refilatriz e máquinas de corte), que estão sendo utilizados, possibilitando aperfeiçoar o processo de aproveitamento dos resíduos e sua transformação em novos produtos, além de melhorar a qualidade e a padronização da produção de ladrilhos, mosaicos e listelos.

Responsáveis pelas Informações

Antonio Rodrigues de Campos
Julio Cesar Guedes Correia
João Bosco Marinho (TECQUÍMICA)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Antonio Rodrigues de Campos
Francisco Wilson Hollanda Vidal
(*Coordenação Técnica*)
Julio Cesar Guedes Correia
Michelle Pereira Babiski
Nuria Fernandez Castro

UFCG

Elbert Valdiviezo

TECQUÍMICA

João Bosco Marinho

UFPB

Ranieri de Araujo Pereira

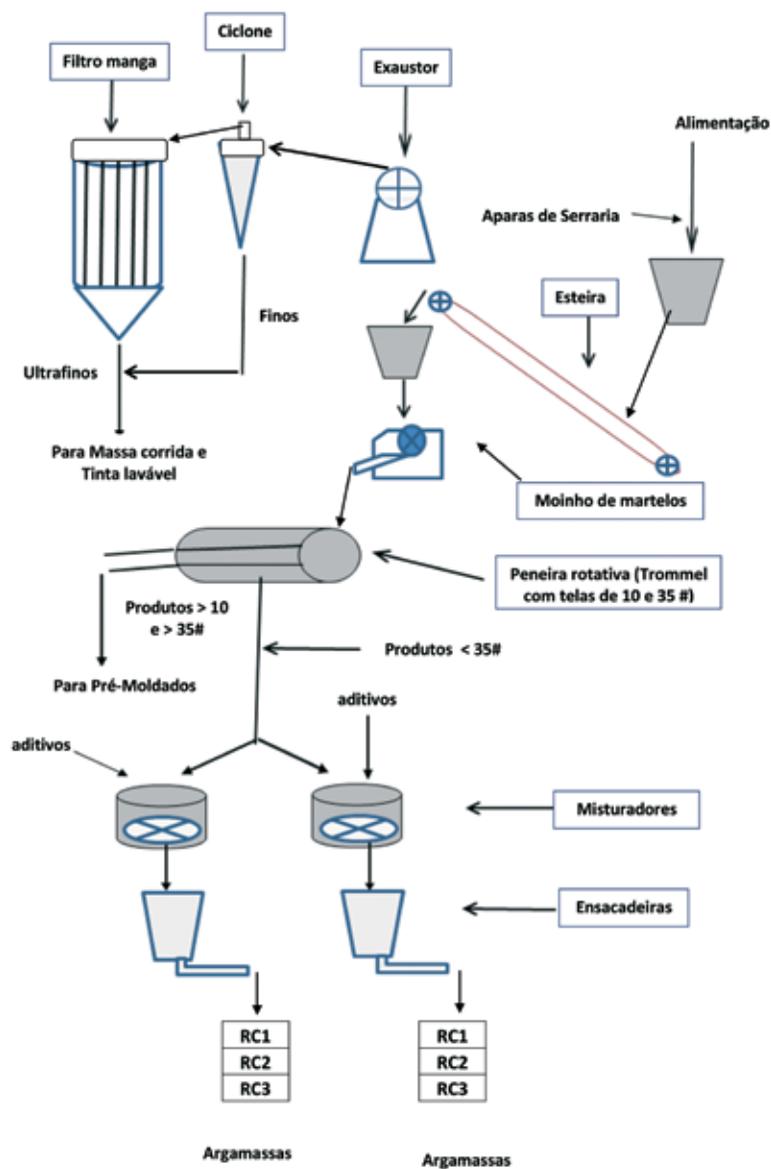


Figura 1 - Fluxograma do processo implantado na usina piloto da TECQUÍMICA

Os resultados dos trabalhos realizados com os resíduos na usina piloto mostraram ser possível agregar valor aos mesmos, com a fabricação de diferentes tipos de argamassa e outros subprodutos.

Usina Piloto de Argamassa: em parceria com a empresa TECQUÍMICA, localizada em Várzea, foi implantada uma usina-piloto para fabricação de argamassa e tijolos estruturais, a partir dos resíduos de quartzitos

gerados pelas serrarias. A Figura 1 apresenta o fluxograma de processo dessa usina piloto, que é constituído, basicamente, das seguintes etapas: cominuição das aparas das serrarias em moinho de martelos; classificação granulométrica do produto da cominuição, em peneira rotativa (“trommel”); preparação de diferentes tipos de argamassa, em misturadores, utilizando a fração mais fina do peneiramento (< 35 malhas) e adição de aditivos à mesma; e sistema de ensacamento das

argamassas produzidas nos misturadores. Os resíduos mais grossos produzidos pelo “trommel” (>10 e >35 malhas) são utilizados para a fabricação de pré-moldados.

Ao processo desenvolvido foi acoplado um sistema de coleta de pó, composto de exaustor, ciclone e filtro de manga. O sistema de coleta de pó evita emissão de poeira proveniente da usina, protegendo os trabalhadores e a comunidade adjacente à mesma, bem como evita problemas com órgãos ambientais. Além de evitar a emissão de pó da usina para o meio ambiente, esse

sistema de coleta de pó propicia, ainda, a recuperação de produtos finos e ultrafinos produzidos pelo ciclone e pelo filtro de manga, respectivamente, que podem ser utilizados para a fabricação de outros subprodutos, tais como: massa corrida e tinta lavável.

Na Figura 2 estão quatro vistas parciais da montagem da usina piloto. A primeira (superior, esquerda) mostra as etapas de cominuição e classificação granulométrica, com a saída da fração mais fina (transportador de rosca, cor amarela) para os misturadores onde é produzida a argamassa; a



Figura 2 - Vistas parciais da usina piloto da TECQUÍMICA, em Várzea (PB)

segunda (superior, direita) mostra as montagens do ciclone, em primeiro plano, e do filtro de manga, mais ao fundo. Na parte inferior, a primeira foto (à esquerda) mostra os dois misturadores e a outra, à direita, mostra o ensacamento da argamassa produzida.

Para a montagem dessa usina piloto, vários equipamentos foram fabricados, no âmbito do projeto (moinhos de martelos, peneiras rotativas, misturadores, ciclones, filtros de manga e outros).

Este projeto alavancou a realização de outros estudos visando aplicações de resíduos finos na fabricação de novos produtos para as indústrias de vidro, cerâmica, tintas e massa corrida. Como exemplo, pode ser citada a utilização “in natura” dos resíduos das serrarias de quartzito, para produção de vidros do tipo sodo-cálcicos (contendo sílica, alumina, cal e óxidos alcalinos).

Benefícios do Projeto

O projeto, desenvolvido no âmbito do Arranjo Produtivo Local (APL) Pegmatito-Quartzito PB/RN, serviu de estímulo para a criação de uma Cooperativa de Mineradores de Várzea (COOPVARZEA), sob a orientação do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A Cooperativa contribuiu fortemente com a legalização das áreas de lavra, beneficiando os pequenos produtores integrantes da mesma.

A usina piloto de argamassa, instalada na área das empresas de beneficiamento, tem uma capacidade atual de produzir até 3 t/dia de argamassa. A primeira meta é aumentar a produção para 7 t/dia e poderia ainda expandi-la até 15 t/dia de argamassa, aproveitando assim maior quantidade de aparas oriundas das serrarias de quartzitos da região.

Além da agregação de valor aos

resíduos, o projeto proporcionou aumento na geração de empregos, acréscimo de renda ao município e solução para os problemas ambientais, com reflexos na melhoria da saúde da comunidade vizinha às serrarias. Quanto ao beneficiamento dos produtos para fins ornamentais e de revestimento, houve melhorias substanciais na qualidade dos produtos fabricados, pela padronização de tamanhos e cores.

A capacitação de um conjunto de empresas terá efeito multiplicador, na medida em que as tecnologias por elas absorvidas forem repassadas para outras empresas, certamente garantindo o desenvolvimento sustentável da região.



Utilização da lama vermelha como agente de remoção de poluentes

julho/2009 a maio/2011

Problema / Desafio

A lama vermelha é um resíduo cáustico gerado na produção de alumina pelo processo Bayer®, sendo obtida durante a digestão da bauxita com soda cáustica (NaOH). A composição química da lama vermelha varia em decorrência da natureza da jazida da bauxita e das técnicas empregadas no processo Bayer®.

Apesar das plantas industriais procederem a lavagem da lama vermelha, para a recuperação máxima do NaOH e do alumínio solúvel, a alcalinidade da lama a ser descartada ainda era elevada, sendo relatados valores de pH na faixa de 10 – 13. Se, por um lado, a alta alcalinidade da lama vermelha implica numa dificuldade para sua disposição final, pela necessidade de correção do pH, por outro lado, esta característica torna a lama vermelha um resíduo com grande potencial para absorção e neutralização de efluentes ácidos.

O acúmulo de lama vermelha representa um passivo ambiental e um problema a ser superado pelas indústrias do alumínio. Algumas pesquisas vinham sendo desenvolvidas visando o reaproveitamento desse resíduo em diversos processos, mas a crescente pressão do governo e da sociedade por práticas sustentáveis de desenvolvimento certamente catalisou a busca de soluções economicamente viáveis para aplicação da lama vermelha em escala industrial.

Além disso, estudos realizados pelo *International Aluminium Institute* (IAI) indicam que a produção mundial de alumínio é responsável pela emissão de cerca de 2% dos gases de efeito estufa, entre os quais, o dióxido de carbono

Tecnologia limpa de utilização da lama vermelha, resíduo cáustico gerado na produção de alumina, tem potencial de reduzir passivo ambiental e contribuir para abatimento de efluentes gasosos (dióxido de carbono e outros gases ácidos) em plantas industriais da VALE.

(CO₂). A média de emissões equivalentes às de CO₂, no processo de produção de alumínio primário nas indústrias brasileiras, está 61% abaixo da média mundial, em decorrência da matriz elétrica brasileira estar baseada em fontes hídricas. Contudo, novas ações visando a redução da emissão de CO₂, com captura e armazenamento de carbono se fazem pertinentes, principalmente em indústrias onde a energia elétrica ainda provém de combustíveis fósseis.

O desafio deste trabalho, contratado pela empresa VALE, foi o de verificar a viabilidade do uso da lama vermelha, gerada na produção de alumina, para abatimento do dióxido de carbono e outros gases ácidos.

Estratégia de Desenvolvimento

Inicialmente foi realizada uma ampla pesquisa bibliográfica sobre o processo de absorção de óxidos ácidos (CO₂, SO_x e NO_x), por resíduos alcalinos. Apesar de terem sido encontrados vários trabalhos sobre o emprego de soluções de aminas ou hidróxidos, para a captura do CO₂ contido nos efluentes de combustão, os estudos empregando resíduos alcalinos ainda eram incipientes.

Em uma segunda etapa e sob diferentes condições operacionais, foi determinada a capacidade das suspensões de lama vermelha em absorverem CO₂, o qual tinha sua concentração medida continuamente por um analisador de gases.

Numa terceira etapa e com base nos resultados dos testes de bancada, foram conduzidos experimentos em escala piloto, empregando uma coluna de borbulhamento. Para tal foi montado um aparato que constava de um tanque de estocagem de polpa de lama vermelha e uma coluna de absorção de acrílico com seis metros de altura e duas polegadas de diâmetro. A corrente gasosa sintética foi alimentada através de um distribuidor poroso montado na parte inferior da coluna; a suspensão de lama vermelha era alimentada no topo, com auxílio de uma bomba peristáltica. As vazões da corrente gasosa e da suspensão de lama vermelha foram monitoradas por rotômetros, sendo realizados ajustes manuais, quando necessário. No topo da coluna de absorção foi instalado um dispositivo para coletar alíquota do efluente gasoso tratado, visando a determinação contínua da concentração de CO₂.

Responsável pelas Informações

Flávio de Almeida Lemos

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Christine Rabello Nascimento

Flávio de Almeida Lemos

Paulo Fernando Almeida Braga
(Coordenação Técnica)

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Sílvia Cristina A. França

Resultados

A análise estatística dos dados obtidos nos ensaios em escala de bancada indicou um abatimento médio de CO_2 de 63,8%, considerando um efluente gasoso contendo 15% de CO_2 ; com o pH da suspensão de lama vermelha sendo reduzido de 12 para 10, uma tonelada de lama vermelha (base seca) seria capaz de absorver 16,8 kg de CO_2 .

Já os ensaios de adsorção indicaram que a lama vermelha seca, em função de suas características físico-químicas, apresenta uma baixa capacidade de adsorção de CO_2 (cerca de 1,6 kg para cada tonelada de lama), demonstrando que o grande potencial da remoção do CO_2 está na umidade contida na torta gerada na etapa de filtração da lama vermelha. O baixo valor obtido no processo de adsorção pode ser explicado pela pequena área superficial da lama vermelha ($7,03 \text{ m}^2/\text{g}$) — cerca de cem vezes inferior aos valores apresentados por adsorventes de alto desempenho.

Visando reproduzir a composição média de gases de combustão, nos ensaios em escala piloto foi utilizado um efluente sintético, preparado por empresa de gases industriais (White Martins). Nesses testes foram abatidos, em média, 80% do CO_2 do alimentado na coluna de borbulhamento, com a neutralização parcial da suspensão de lama vermelha.

Benefícios do Projeto

As pesquisas para reaproveitamento da lama vermelha, até então realizadas e descritas na literatura, mesmo as que se encontravam em maior estágio de desenvolvimento, ainda não eram conclusivas quanto à utilização desse resíduo em larga escala industrial. A maioria propunha a incorporação de grandes quantidades da lama na construção de pavimentos, na remediação de solos ou na produção de cimento, o que não traria uma solução definitiva do ponto de vista de uma tecnologia ambientalmente limpa, uma vez que a maior parte da lama vermelha ainda continuaria sendo disposta em aterros, em bacias de rejeitos ou no mar.

Dentre as rotas existentes para separação gasosa, a absorção química (testada no CETEM) foi considerada a mais adequada ao emprego da lama vermelha e, dentro dessa linha, optou-se por usar uma torre de lavagem de gases. As torres ou colunas de lavagem, além de serem equipamentos largamente empregados nos processos industriais, podem ser projetadas em desenhos variados, de modo a proporcionar a maior área de contato possível entre o gás e o líquido.

O emprego da lama vermelha para o abatimento de CO_2 gerado na indústria de alumínio demonstrou ser um processo promissor considerando, principalmente, dois aspectos: (i) a eliminação ou redução do consumo de reagentes químicos, tais como aminas ou hidróxidos, para neutralização dos gases de exaustão; (ii) a redução da alcalinidade da lama vermelha, fato que tornaria mais fácil o gerenciamento da estocagem desse resíduo nas bacias de contenção.



Rota de processamento para um melhor aproveitamento do minério de manganês de Carajás

agosto/2009 a junho/2010

Rota de moagem com escalonamento em diferentes tipos de moinho demonstra à VALE a viabilidade de utilização de minérios marginais para a produção de manganês em pelotas, possibilitando melhor aproveitamento de suas reservas e oferta de um novo produto no mercado, com maior valor agregado.

Problema / Desafio

A VALE, detentora dos direitos da Mina do Azul, em Carajás (PA), contemplava a possibilidade de oferecer um novo produto no mercado de manganês, com maior valor agregado. Esse produto seria o manganês em pelotas. Até então, somente o “sinter feed” (partículas na faixa de 8mm x 0,15mm), produzido a partir de manganês compacto, era vendido como produto.

A produção de pelotas somente é possível a partir de um produto moído, geralmente abaixo de 0,075 mm, chamado “pellet feed”, requerendo uma etapa de cominuição (dos finos naturais do processo e/ou de minérios marginais), que deveria ser energeticamente eficiente e adequada para a produção do “pellet feed”. A VALE desejava conhecer a viabilidade de utilização de outros tipos de minérios, que não produzem o “sinter feed”, para a produção de “pellet feed” de manganês, para um melhor aproveitamento de suas reservas. Tendo esse projeto em sua pauta, a VALE contratou o CETEM para o desenvolvimento da rota de moagem, e para o escalonamento dos moinhos.

Estratégia de Desenvolvimento

Diversas amostras de minérios de manganês foram enviadas ao CETEM para caracterização. Após essa etapa, foram estudadas rotas de moagem a seco, em moinhos de bolas, porém esse tipo de moagem demonstrou ser inadequado pela excessiva geração de finos.

Em uma segunda etapa, a moagem foi realizada em moinho de barras, produzindo menos finos em relação à moagem



Figura 1 - Moinho piloto do Centro de Tecnologia de Ferrosos da VALE, em Belo Horizonte (MG)

com bolas. Apesar de existirem modelos de moagem com barras, ainda não existia uma técnica de escalonamento baseada em balanço populacional, que permite a inclusão de um modelo de operação unitária em simuladores de plantas de processamento de particulados. Seria, portanto, necessário desenvolver uma técnica de caracterização para moagem com barras, englobando sua implantação no simulador, com cálculo de parâmetros de modelo e uma rotina de escalonamento.

Para a rotina de escalonamento, duas técnicas foram testadas, uma escalonando por potência (muito utilizada em moinhos de bolas) e outra escalonando por tempo de residência. As rotinas de escalonamento foram auferidas utilizando-se um moinho de barras contínuo, mostrado na Figura 1, em escala piloto, moendo em circuito aberto, com várias taxas de alimentação.

Comparou-se o tempo de residência calculado do moinho piloto (que se obtém a partir do volume interno disponível para transporte, em conjunto com a taxa de alimentação do ensaio) com o tempo de residência necessário para que o modelo, baseado nos resultados dos diversos ensaios de laboratório, produzisse a mesma distribuição granulométrica no produto do moinho piloto. Isso é ilustrado na Figura 2.

Responsáveis pelas Informações

Claudio Luiz Schneider (CETEM)
Vladimir K. Alves (VALE CDM)
Helder Silva (VALE Manganês)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Claudio Luiz Schneider
(Coordenação Técnica)
Jorge Andrade

VALE

Delciane Porfiro
Helder Silva Souza
Marcus Hemrich

Figura 2 - Correlação entre o tempo de residência calculado (pelas dimensões do moinho piloto e sua taxa de alimentação) e o tempo de residência simulado (que produz a distribuição granulométrica do produto do moinho piloto com parâmetros de modelo obtidos nos ensaios de laboratório)

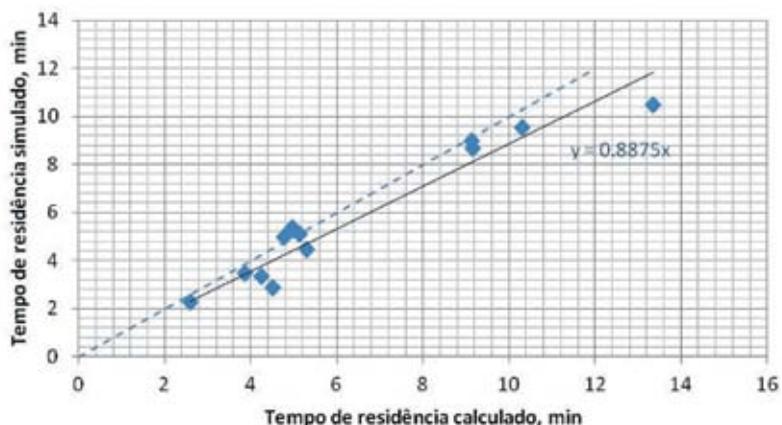


Tabela 1 - Parâmetros obtidos para simulação e escalonamento da moagem de barras com diversos tipos de minério de manganês

Função	Parâmetros de Escalonamento	Pellito Rico I	Pellito Rico II	Pellito Rico III	Pellito Tabular I	Pellito Tabular II	Detrítico I	Detrítico II
Seleção	$S1, \text{min}^{-1}$	3.053	3.749	3.516	7.228	6.164	3.228	2.753
	α	1.192	1.241	1.322	1.410	1.487	1.440	0.951
	μ, mm	7.999	7.703	8.000	7.999	4.002	7.999	3.479
	λ	6.000	5.999	5.9	5.999	1.503	6.000	2.639
Quebra	γ	0.416	0.306	0.206	0.086	0.1765	0.184	0.296
	β	19.998	5.366	5.674	5.932	2.497	3.422	19.920
	ϕ	0.199	0.196	0.175	0.223	0.259	0.234	0.150

A Tabela 1 apresenta resultados de diversos ensaios de laboratório com amostras de minério de manganês. Os parâmetros obtidos em laboratório (taxa de quebra – $S1$ e α ; taxa de quebra na região anormal

de quebra – μ , λ ; função quebra – γ , β , ϕ , que descrevem a distribuição de tamanhos dos produtos dos eventos de quebra) podem ser utilizados para o escalonamento industrial de moinhos de barras.

Resultados

A técnica de escalonamento por potência não produziu parâmetros úteis para a simulação da moagem em escala piloto — se a taxa de moagem, específica em potência, não serviu para escalonar um moinho piloto, muito menos serviria para escalonar um moinho industrial. Por outro lado, a técnica desenvolvida com base no tempo de residência, que envolve o cálculo do volume disponível para transporte do minério no moinho, demonstrou ser precisa e eficaz. Com isso, um novo modelo de escalonamento de moinhos de barras, que inclui uma nova caracterização desse processo em laboratório, foi implantado no simulador de plantas MODSIM.

Esse novo modelo serviu para comparar a rota de processo que contemplava a moagem industrial com moinhos de barras com a moagem industrial, em circuito fechado, com moinhos de bolas convencionais. Concluiu-se que a rota com barras produzia superfície específica similar à da rota tradicional, com moagem em circuito fechado e com “cylpebs” como corpos moedores. Foi demonstrado que a rota convencional, em circuito fechado, geraria um produto com qualidade satisfatória, com menor custo operacional e menor investimento.

Benefícios do Projeto

O maior benefício da inovação foi o desenvolvimento da técnica de escalonamento de moinhos de barras, já disponível em um *software* comercial e podendo ser utilizada em qualquer lugar do mundo. Anteriormente, moinhos de barras eram escalonados com uma técnica antiga (proposta por Fred Bond, em 1941), na qual a caracterização era fundamentada em um ensaio de similaridade que possibilitava a determinação do Índice de Trabalho de Barras (*RWI-Rod Work Index*). Como o RWI é baseado em potência específica, a antiga técnica nunca foi aceita como um método de escalonamento eficiente.

A técnica inovadora, desenvolvida pelo CETEM, além de demonstrar, de vez, a ineficiência do escalonamento por potência no caso de moinhos de barras, tem a vantagem de poder ser utilizada, com segurança, a partir de ensaios de laboratório, para o dimensionamento em escala industrial, de qualquer circuito que incluía moagem de barras.



Caracterização tecnológica das rochas de esteatito para restauração da estátua do Cristo Redentor

setembro/2009 a setembro/2010

Restauração mais eficiente e duradoura da estátua do Cristo Redentor é fruto de um trabalho tecnológico minucioso com determinação das causas da alterabilidade e degradação, culminando com um tratamento de hidrofugação para proteção dos mosaicos em pedra-sabão que recobrem o monumento.

Problema / Desafio

O restauro de monumentos arquitetônicos e artísticos surge da necessidade de preservação dos registros que marcam não só momentos da história de uma sociedade como também estilos de épocas passadas, crenças e rituais religiosos, sendo, portanto, um trabalho de vital importância tanto no âmbito cultural quanto científico.

O monumento do Cristo Redentor, símbolo da Cidade do Rio de Janeiro, eleito como uma das “Sete Novas Maravilhas do Mundo Moderno” e um dos cartões postais internacionalmente mais conhecidos, está localizado no topo do Morro do Corcovado, no bairro do Alto da Boa Vista. A estátua tem 30 metros de altura e 8 metros de pedestal e a distância de uma mão à outra é de 28 metros. O planejamento da obra começou no ano de 1921 pelo engenheiro Heitor da Silva Costa sendo inaugurada em 12 de outubro de 1931. Para a elaboração do modelo em gesso do monumento foi contratado o escultor Maximilien Paul Landowski. A estrutura interna da estátua é toda em concreto armado. Externamente é recoberta por teselas (peças de mosaico, triangulares) de pedra-sabão (Figura 1), aplicadas sobre argamassa.

A pedra-sabão foi escolhida por suas características hidrofóbicas e de resistência a variações térmicas. Esse recobrimento de pedra-sabão da região de Carandaí, em Minas Gerais, protegeu o monumento durante 50 anos, sem produzir infiltrações, mas o passo do tempo fez com que se perdessem algumas peças e, em 1990, foi realizada uma intervenção no monumento. Foram repostas as peças perdidas com material

da mesma região de Carandaí e submetidas a jateamento de areia para homogeneizar a aparência do mosaico. No ano de 2000 foi realizada uma nova intervenção para limpeza e reposição de peças perdidas, tendo sido utilizadas tesselas de pedra-sabão provenientes da região de Ouro Preto, com diferenças de coloração em relação às anteriores, para facilitar a identificação da área restaurada.



Figura 1 - Aspecto geral das tesselas que recobrem o Cristo Redentor

Apesar das diversas intervenções no monumento, somente a iniciada em 2009 teve adequado respaldo tecnológico, pois visando um restauro mais eficiente e duradouro e antes mesmo de iniciar as obras, a empresa CONE Engenharia (coordenadora da restauração) contratou o CETEM para realizar um trabalho minucioso sobre as rochas que recobrem o monumento do Cristo Redentor.

Os desafios, para a equipe do CETEM, eram: identificar e caracterizar, tecnologicamente, as rochas de revestimento (pedra-sabão); verificar as condições físicas e químicas desse revestimento, inclusive os potenciais agentes da deterioração; investigar patologias inerentes e as causas de alterabilidade das rochas; comparar o comportamento desse tipo de rocha, em seu estado natural, frente às condições de intemperismo e com aplicação de produtos de proteção; propôr métodos para impedir ou, pelo menos, diminuir a velocidade de degradação da rocha e, por consequência, do monumento histórico.

Responsável pelas Informações

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Debora Monteiro de Oliveira

Diego Valentin Cara

Elton Souza dos Santos

Eunice Freitas Lima

Joedy Patrícia Cruz Queiróz

Luis Gonzaga Santos Sobral

Nuria Fernández Castro

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
(Coordenação Técnica)

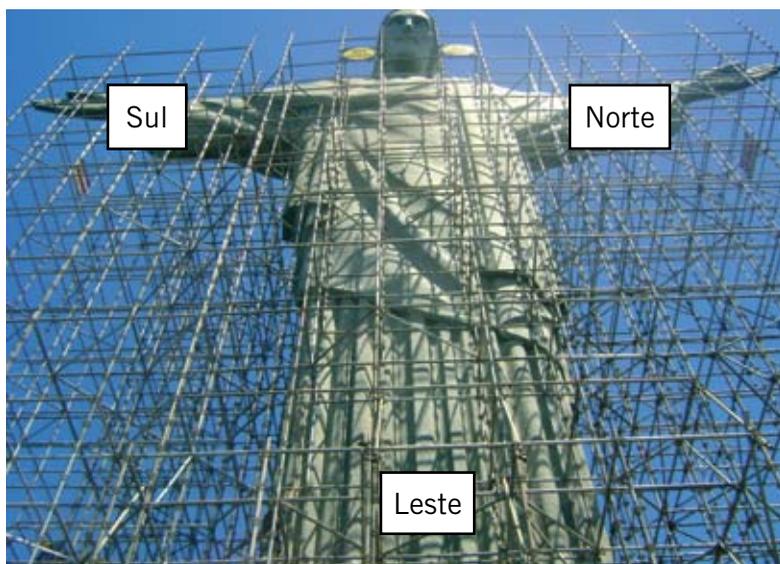
Estratégia de Desenvolvimento

O trabalho com as tesselas de pedra-sabão foi realizado em quatro etapas: amostragem; caracterização tecnológica; avaliação da alterabilidade e verificação do efeito de hidrofugação.

A seleção das tesselas, removidas para o estudo, foi realizada em conjunto pelos pesquisadores do CETEM, por representantes do IPHAN e da empresa CONE Engenharia. Foram retiradas 9 (nove) tesselas originais (mantidas desde a inauguração do monumento) dos lados Norte, Sul, Leste e Oeste da estátua (Figura 2).

Para a caracterização, as tesselas foram submetidas a ensaios tecnológicos que incluíram determinação do padrão cromático, composição química e mineralógica, determinação dos valores de porosidade, absorção de água e massa específica. Nos ensaios de alterabilidade, além das avaliações microbiológicas, as tesselas foram submetidas à exposição, em câmaras especiais, à névoa salina, à umidade, aos raios ultravioleta e ao ataque de SO_2 . Em seguida, realizou-se a hidrofugação para proteção das tesselas, utilizando-se o polímero silano-siloxano, com radicais apolares em

Figura 2 - Ilustração dos locais de retirada das tesselas



sua matriz inorgânica, responsáveis pela repelência da água. Esse hidrofugante, por apresentar uma tensão superficial inferior à da água, tem características hidrofóbicas.

A água exerce uma importante influência na deterioração de monumentos pétreos reduzindo seu desempenho térmico, provocando eflorescência e acelerando o crescimento de microrganismos. Sua afinidade com a superfície desses materiais deve-se à tensão superficial que varia de acordo com o meio de contato e, por isso, o uso do hidrofugante faz com que essa tensão seja reduzida. Para os ensaios utilizou-se o polímero da marca Wacker-Chemie durante 14 dias de cura.

Resultados

Os resultados obtidos com o ensaio de colorimetria mostraram que há tendência à coloração verde-amarelada clara, devido aos valores médios encontrados de -0,11 (verde), 5,3 (amarelo) e 53 (branco), respectivamente para os eixos +a, +b e L do monumento (Figura 3), permitindo que a aquisição de novas peças de reposição de pedra-sabão respeitem essa característica.

As tesselas amostradas apresentaram aspecto maciço e com elevado grau de degradação (manchamentos, descoloração, pontos negros e perda de material causando arredondamento nas bordas). Ao microscópio, não apresentaram microfissuras, o nível de alteração foi considerado médio e os minerais observados foram: talco, clorita, calcita, tremolita e actinolita.

Um dos pontos mais importantes foi a determinação dos índices físicos da rocha (porosidade, absorção de água e massa específica), antes e após a utilização do hidrofugante. Os resultados mostraram que, antes do uso do hidrofugante, os valores para porosidade e absorção eram muito elevados (superiores a 5%)

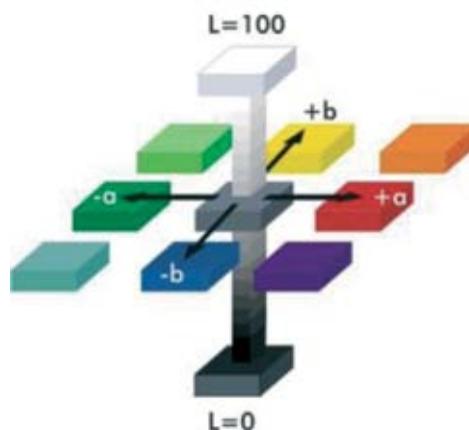


Figura 3 - Distribuição espacial das cores das tesselas nos eixos a, b e L do monumento

para os padrões normais da rocha são que devem ser inferiores a 1%, indicando alto grau de alteração e que a grande quantidade de água, absorvida para o interior do monumento, poderia comprometer sua estrutura metálica. Seria, então, necessário determinar as causas dessa alterabilidade. Primeiramente investigou-se o comportamento da rocha frente à alterabilidade acelerada em câmaras de névoa salina, SO_2 , umidade e raios ultravioleta. No entanto, após meses de ensaios, as rochas estavam fisicamente inalteradas, apresentando apenas uma pequena variação colorimétrica. O próximo passo foi a avaliação microbiológica por ensaios realizados com as tesselas.

Foram observados e coletados microrganismos (fungos, líquens e outros) que se proliferavam rapidamente, na presença de água, em vários pontos do monumento. A avaliação microbiológica revelou a presença de *Penicillium sp*, *Fusarium sp*, *Cladosporium* e *Aspergillus*. A ação do metabolismo desses organismos resulta em ácidos, como por exemplo, ácido mevalônico produzido pelo *Penicillium sp* que, combinados com a atuação de chuvas, ventos, marés, podem acelerar o processo de degradação das rochas em questão. Recomendou-se

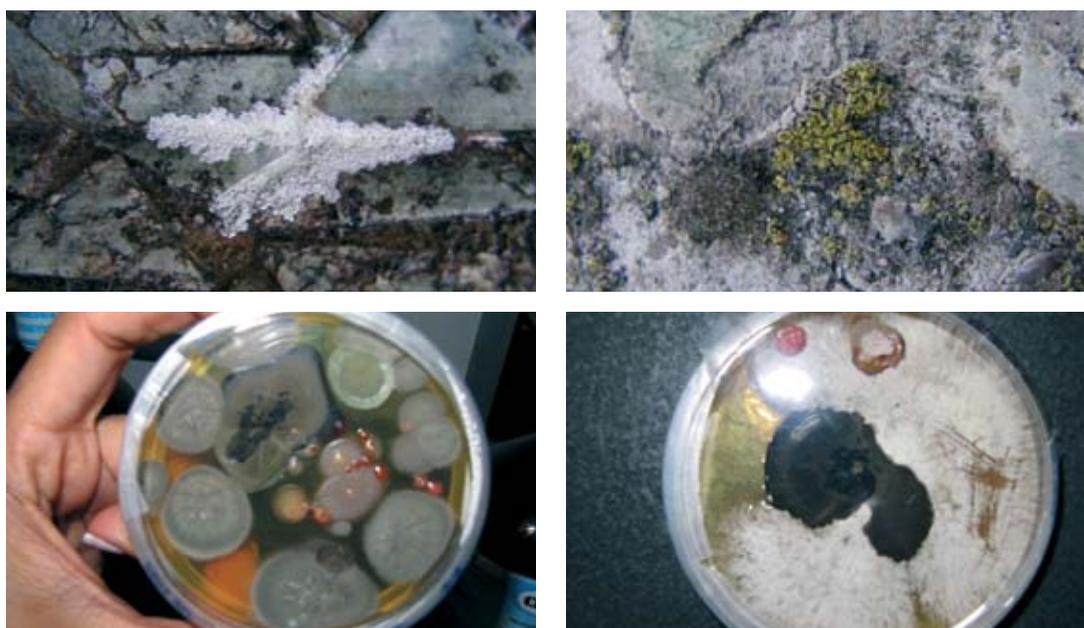


Figura 4 - Proliferação microbiológica nas tesselas de pedra-sabão

a aplicação de biocidas capazes de impedir a proliferação dos microrganismos e impedir a acelerada degradação da rocha. No entanto, estando o monumento localizado em Mata Atlântica, a aplicação de um biocida foi proibida pelo IBAMA. Dessa forma, dever-se-ia confiar na aplicação do hidrofugante para proteger a rocha. A água escorreria pelas tesselas, não mais seria absorvida pela pedra-sabão e isso teria grande potencial de impedir a proliferação dos microrganismos.

O uso da resina hidrofugante mostrou que ela, indubitavelmente, reduziu os efeitos da porosidade. Apesar de não ter sido estudado o mecanismo de atuação do hidrofugante, pode-se inferir que houve interação deste com a assembléia de minerais que constituem as tesselas originais e/ou ocorreu sua absorção causada pelo elevado grau de fraturamento das tesselas. A predominância cromática (verde-amarelada) não foi afetada significativamente após a aplicação do hidrofugante - houve apenas um leve escurecimento que desapareceu, em pouco tempo, após ação do sol.

Benefícios do Projeto

O estado de alteração das tesselas que recobrem a estátua do Cristo Redentor se deve a vários fatores, especialmente à penetração de água. A aplicação do hidrofugante foi importante, como pôde ser comprovado, pois reduziu a vulnerabilidade das rochas de recobrimento do monumento.

Além de demonstrar a pertinência da caracterização tecnológica das rochas como ferramenta fundamental para os estudos de restauro de quaisquer monumentos recobertos por esses materiais, este trabalho foi responsável em consolidar o CETEM como um Centro de Referência para restauradores de rochas em bens tombados pelo Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), que passaram a envolver o CETEM para embasamento tecnológico de suas atividades.

Biolixiviação de concentrado piritoso para produção de pigmento à base de ferro

dezembro/2010 a dezembro /2011

Problema / Desafio

O carvão é química e fisicamente um mineral heterogêneo. Consiste, basicamente, de carbono com pequenas quantidades, em massa, de enxofre, nitrogênio e hidrogênio. Carvões provenientes das minas brasileiras possuem elevados teores de enxofre. Conseqüentemente, no processo de combustão do carvão, para geração de energia elétrica, há a liberação de óxidos de enxofre (SO_x). Esses compostos químicos são reconhecidos como altamente poluentes e como indutores da formação das chuvas ácidas. Por esta razão, nas indústrias carboníferas são geradas grandes quantidades de rejeitos a partir do beneficiamento do carvão. Tais rejeitos contêm elevados teores de ferro, oriundos, majoritariamente, da pirita (FeS_2), que pode dar origem à drenagem ácida de minas (DAM) quando disponibilizado de forma inadequada.

Com o objetivo de minimizar o impacto ambiental nas regiões onde ocorre a exploração desse bem mineral, algumas unidades carboníferas têm produzido concentrados piritosos, a partir de rejeitos de carvão, visando utilizá-los na produção de insumos que contenham algum valor agregado. Um desses insumos é o pigmento à base de óxido de ferro.

Este projeto surgiu do interesse da Carbonífera do Cambuí, na cidade de Figueiras (PR), em estudar a biolixiviação do concentrado de pirita, produzido a partir do beneficiamento gravítico do carvão mineral visando a produção de pigmentos à base de óxido de ferro, a exemplo da goetita (FeOOH) que tem múltiplas aplicações industriais (*i.e.*, indústrias cerâmica, de tintas, de cosméticos e farmacêutica).

Microrganismos digerem sulfetos no concentrado de pirita, produzido no beneficiamento gravítico do carvão mineral da Carbonífera do Cambuí, gerando licor rico em espécies de ferro, matéria prima na produção de pigmentos e também na produção de agente floculante para tratamento de efluentes.

Diante desse cenário, o desafio foi desenvolver rotas processuais para promover a dissolução da pirita visando obter uma lixívia ácida contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro para serem, numa etapa posterior, utilizadas na produção do pigmento supramencionado. Uma alternativa tecnológica que se mostrou bastante atraente foi a rota bio-hidrometalúrgica, e mais especificamente, a biolixiviação, mediante o emprego de micro-organismos mesófilos e termófilos, com potencial de se alcançar altos percentuais de extração do metal de interesse, com baixo custo operacional.

A Carbonífera do Cambuí contratou o CETEM para tal desenvolvimento, fornecendo uma amostra representativa de seu concentrado que foi utilizado na planta piloto do CETEM para se dar início ao processo de biolixiviação desse concentrado gravítico.

Estratégia de Desenvolvimento

Os objetivos eram: (i) tratar os rejeitos do beneficiamento do carvão mineral, de modo a gerar um rejeito mineral isento de sulfetos minerais para que sua disposição posterior não causasse impactos ambientais pela geração continuada das drenagens ácidas; (ii) utilizar micro-organismos acidófilos e autotróficos para a digestão dos sulfetos minerais presentes no rejeito original para a geração de um licor rico em espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), matéria prima na produção de pigmentos à base de óxidos de ferro.

Foram realizados experimentos nas escalas de bancada, semi-piloto e piloto, os quais definiram as melhores condições operacionais para o processo de oxidação da pirita, assim como outras formas de sulfetos eventualmente presentes naquele concentrado piritoso, promovendo, desta forma, a geração de lixívia, contendo elevadas concentrações de espécies iônicas de ferro, que poderão ser utilizadas na produção de pigmentos, assim como na produção de agente floculante com aplicação no tratamento de efluentes.

A Figura 1 mostra a unidade piloto utilizada para a biolixiviação do concentrado gravítico contendo, como principal sulfeto mineral, a pirita (FeS_2).

Responsáveis pelas Informações

Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM)
Nilo Schneider (Carbonífera do Cambuí)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Carlos Eduardo Gomes de Souza
Débora Monteiro de Oliveira
Isaías Viana Junior
Jorge Ramiro Sobral
Luis Gonzaga Santos Sobral
(Coordenação Técnica)



Figura 1 - Unidade piloto do CETEM utilizada na biolixiviação do concentrado piritoso

Resultados

A biolixiviação do concentrado piritoso se apresentou como uma rota tecnológica potencialmente atraente na obtenção de lixívias contendo elevadas concentrações de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

O ensaio, em escala semi-piloto, realizado apenas com partículas de +3 a -6 mm apresentou uma extração de 60,50% em 100 dias de ensaio. Já a biolixiviação, em escala piloto, apresentou extração de ferro de 75,81% a partir da análise das alíquotas retiradas diretamente do PLS (*Pregnant Leach Solution*) e 69,74% a partir da análise realizada no sólido remanescente ao final do ensaio. O mais baixo percentual de extração obtido está associado à faixa granulométrica do concentrado piritoso (12% em massa é constituído por partículas de +3 a -6 mm e 88% por partículas de +6 a -25 mm) utilizado no ensaio piloto. A utilização de partículas de tamanho superior a 6 mm, no ensaio em escala piloto, foi em decorrência da quantidade limitada de concentrado piritoso na faixa granulométrica adequada.

O tamanho de partícula está diretamente relacionado à cinética de extração, pois o processo de biolixiviação é uma reação que ocorre do contato direto da solução lixivian-te e dos micro-organismos com a partícula mineral. Entretanto, a utilização de um tamanho excessivamente reduzido pode vir a comprometer a insuflação de ar na base da coluna, bem como a percolação da solução lixivian-te ao longo do leito mineral.

O controle de aquecimento do sistema de biolixiviação, por traço e resistência elétrica, se mostrou eficiente, abrangendo, ao longo do ensaio piloto, a faixa ótima de temperatura dos três consórcios microbianos utilizados: mesófilos (30°C), termófilos moderados (50°C) e termófilos extremos (70°C). Esse controle de temperatura, por fornecimento externo de calor, fez-se necessário nessa escala devido à massa de sulfeto empregada ainda não ter sido suficiente para a geração de calor. A respeito da cinética de extração, nas distintas faixas de temperatura, não foram observadas grandes variações na extração de ferro.

A diminuição do pH, ao longo do ensaio em escala piloto, como esperado, foi devido à geração de ácido sulfúrico, proveniente da reação de oxidação da pirita que, frequentemente, levou o pH a valores inferiores a 1,0. Por essa razão, diluições na lixívia do sistema reacional foram necessárias para evitar que condições de elevada salinidade fossem atingidas, bem como evitar que a alta concentração hidrogeniônica provocasse a diminuição da atividade dos micro-organismos atuantes nesse processo oxidativo.

O monitoramento da compactação do leito mineral foi importante para uma avaliação de possíveis obstruções do leito no que se refere à insuflação de ar na base da coluna e percolação da solução lixivante ao longo do leito mineral. Cabe ressaltar que não foi observada qualquer obstrução que compromettesse a percolação da solução lixivante pelo leito mineral, bem como a insuflação de ar na base desse leito.

A Figura 2 ilustra o andamento do processo bio-extrativo do ferro contido no concentrado gravítico produzido na unidade da Carbonífera do Cambuí bem como o perfil de temperatura utilizado para a atuação dos micro-organismos mesófilos e termófilos.

Benefício do Projeto

A tecnologia desenvolvida se mostrou bastante adequada no tratamento do rejeito do beneficiamento do carvão mineral com produção de lixívias ricas em espécies de ferro se configurando como matéria prima na produção de pigmentos à base de óxidos de ferro, a exemplo da goetita com múltiplas aplicações industriais. Tal tecnologia poderá ser, também, aplicada a qualquer outro rejeito do beneficiamento de minérios primários e secundários de metais de base, tais como cobre, zinco, níquel, cobalto etc.

A Carbonífera do Cambuí expressou sua satisfação com relação aos resultados obtidos e informou que a utilização dessa tecnologia aguarda o resultado de aporte financeiro para a devida ampliação para uma escala de produção.

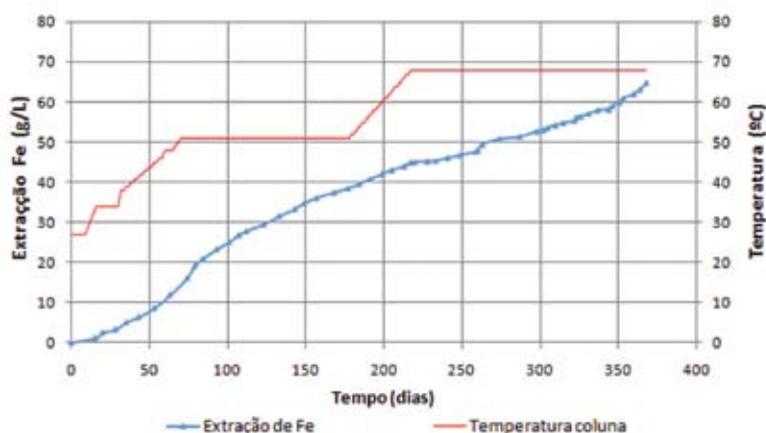


Figura 2 - Perfil de extração de ferro do concentrado gravítico em estudo e perfil de temperatura durante o processo bio-extrativo

Biolixiviação de minério de um novo jazimento da Mineração Caraíba

dezembro /2011 a dezembro/2012

Problema / Desafio

Diante da aquisição de um novo jazimento mineral, o de Boa Esperança, localizado no município de Tucumã (região de Carajás, sul do estado do Pará), a Mineração Caraíba, mais uma vez, contratou o CETEM para um novo projeto de pesquisa e desenvolvimento tecnológico de uma rota biohidrometalúrgica para a extração de cobre e cobalto presentes no minério primário desse jazimento.

Estratégia de Desenvolvimento

Foram definidas as condições experimentais para a biolixiviação do minério do jazimento de Boa Esperança, com o objetivo de extrair o cobre contido, na forma de sulfato de cobre, e utilizando micro-organismos acidófilos e autotróficos para a digestão dos sulfetos minerais presentes nesse minério, para a geração de um licor rico em cobre (*i.e.* CuSO_4), matéria prima para a produção de cobre metálico após a purificação da lixívia, por extração por solventes, seguida da eletrorrecuperação do cobre com produção de cobre metálico eletrolítico (de elevada pureza, com título de 999,9/1000).

Uma amostra oriunda de diferentes furos de sondagem e representativa do corpo mineralizado do jazimento de Boa Esperança foi britada na granulometria 100% inferior a $\frac{1}{2}$ ", com "top size" em $\frac{3}{8}$ " e classificada na faixa de +3 a -9 mm. Nessa operação de britagem ocorreu a geração de finos que foram incorporados, por aglomeração, às partículas mais grosseiras, com a utilização de solução de ácido sulfúrico em pH=2 (solução 10^{-2} M) e consórcio de micro-organismos.

Desenvolvimento tecnológico de uma rota biohidrometalúrgica para extração de cobre e cobalto presentes no minério primário de novo jazimento da Mineração Caraíba acena para a efetividade de uma futura ampliação do processo bio-extrativo à escala de produção.



Figura 1 - Unidade piloto utilizada na biolixiviação do minério primário de cobre

Responsáveis pelas Informações

Luis Gonzaga Santos Sobral (CETEM)

Walter Nieves (Mineração Caraíba)

EQUIPE DO PROJETO

CETEM

Carlos Eduardo Gomes de Souza

Débora Monteiro de Oliveira

Isaías Viana Junior

Jorge Ramiro Sobral

Luis Gonzaga Santos Sobral
(Coordenação Técnica)

Mineração Caraíba

Jair Paula de Souza Junior

Paulo Medeiros

Walter Nieves

A faixa granulométrica predominante neste trabalho foi definida visando eliminar as operações e processos unitários na produção do concentrado de flotação que poderia ser biolixiviado em pilha a partir de sua ancoragem mecânica em substrato mineral o mais inerte possível ao meio ácido utilizado no processo de biolixiviação.

A amostra mineral foi utilizada no preenchimento de uma coluna piloto (com 4 m de altura e 0,45 m de diâmetro), representando uma alíquota da pilha de produção, para se proceder ao processo de biolixiviação. A Figura 1 mostra a unidade piloto utilizada nesse processo bio-extrativo.

O leito mineral foi irrigado com solução sulfúrica contendo, em sua composição, os nutrientes necessários ao metabolismo dos micro-organismos utilizados no processo e que faziam parte da composição da solução lixiviante. Ao mesmo tempo, esse leito mineral foi insuflado com ar, em sua

base, para o suprimento de oxigênio e gás carbônico (CO₂) para proporcionar, respectivamente, oxigênio para o metabolismo dos micro-organismos aeróbios e fonte de carbono inorgânico para a geração de biomassa, ambos necessários à solubilização biológica e química dos sulfetos de cobre presentes na amostra mineral em estudo (calcopirita – CuFeS₂ e cornita – Cu₅FeS₄).

Foram utilizados consórcios de micro-organismos mesófilos, termófilos moderados e termófilos extremos em experimentos do tipo “ramp-up” para elevação gradual da temperatura e para atuação dos distintos consórcios microbianos, de acordo com a evolução do processo bio-extrativo.

Resultados

A biolixiviação do minério, em escala piloto, propiciou uma extração de cobre próxima de 80% num período de nove meses de processo, considerando a faixa granulométrica expandida utilizada (de +3 mm a -9 mm), visto que o tamanho de partícula está diretamente

relacionado à cinética de extração, pois o processo de biolixiviação é uma reação que ocorre do contato direto da solução lixiviante e dos micro-organismos com a partícula mineral. A Figura 2 mostra os dados de extração de cobre e cobalto do minério em estudo.

Ficou evidenciado, com o andamento do teste em escala piloto, que a extração de cobre e cobalto sofre decréscimo na cinética de extração devido à diminuição do teor de enxofre no leito mineral necessitando um maior controle das operações de irrigação no topo da coluna e insuflação de ar na base da mesma para que se prolongue a geração de calor, proveniente do processo bio-oxidativo dos sulfetos minerais remanescentes. Adicionalmente, o ensaio de biolixiviação na escala piloto apresentou um consumo de 11,39 kg de ácido sulfúrico por tonelada de minério, considerado bastante adequado do ponto de vista da economicidade desse processo bio-extrativo, evidenciando a baixa reatividade das espécies minerais componentes da ganga do minério em estudo.

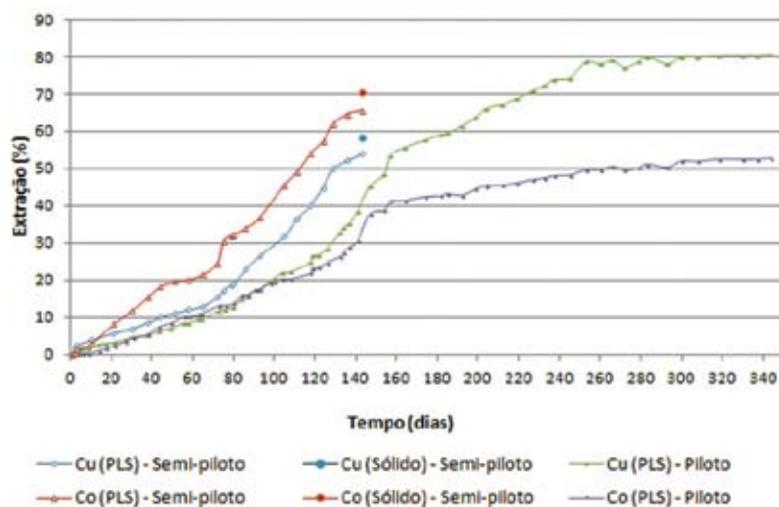


Figura 2 - Bio-extração de cobre e cobalto contidos no minério de Boa Esperança

Após o término do processo biológico, foram feitos testes de determinação do índice de trabalho (“WI-working index”) das partículas remanescentes do processo de biolixiviação, para comparação com o WI das partículas antes do processo extrativo. A avaliação desses dados foi importante para decisão de processamento desse material remanescente para a recuperação de cobre que, porventura, permanecesse nesse corpo mineralizado, quer por continuação do processo biológico, numa pilha secundária (*ripios*), quer para ser cominuído (dependendo do teor de cobre) e, em seguida, ser submetido ao processo de flotação para a produção de um novo concentrado de sulfetos minerais.

Benefício do Projeto

O processo de biolixiviação aplicado ao minério do jazimento de Boa Esperança acena para a efetividade de uma futura ampliação desse processo bio-extrativo à escala de produção. A Mineração Caraíba, empresa contratante deste projeto, demonstrou satisfação com os resultados obtidos, afirmando que a utilização da tecnologia desenvolvida pelo CETEM depende do aporte de recursos financeiros para ampliação de escala e implantação de uma unidade industrial.



SIGLAS E ABREVIATURAS

Instituições Brasileiras

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ALUNORTE Alumina do Norte do Brasil S.A (agora chamada Norsk Hydro Brasil Ltda., pertencente à empresa norueguesa Norsk Hydro ASA)

APLs Arranjos Produtivos Locais (aglomerados de empresas ou organizações, localizadas na mesma região geográfica, que apresentam especialização produtiva e agem de modo a criar sinergia para atingir objetivos comuns; formados por produtores, fornecedores, fabricantes de equipamentos, prestadores de serviços, os APLs mantêm vínculo de articulação, interação, cooperação e aprendizagem entre si e com outros agentes locais, tais como: entidades governamentais, associações empresariais, instituições financeiras, instituições de ensino/pesquisa e organizações sociais)

ATECEL Associação Técnico-Científica “Ernesto Luiz de Oliveira Junior”

BNDES Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CADAM Caulim da Amazônia S.A.

CCA Companhia Catarinense de Álcool

CCSA Carbonífera Criciúma S.A.

CDRM Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais da Paraíba

CDTN Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (subordinado à CNEN)

CECRISA Cerâmica Criciúma S.A.

CEFET-OP Instituto Federal de Minas Gerais-Campus Ouro Preto

CELETROAMAZON Centrais Elétricas do Amazonas S.A.

CENPES Centro de Pesquisas e Desenvolvimento “Leopoldo Américo Miguez de Mello” (vinculado à PETROBRAS)

CETEM Centro de Tecnologia Mineral (Unidade de Pesquisa do MCTI)

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (atualmente chamada Companhia Ambiental do Estado de São Paulo)

CIEMIL Comércio, Indústria e Exportação de Minérios Ltda.

CMB Casa da Moeda do Brasil

CMM Companhia Mineira de Metais

CNEN Comissão Nacional de Energia Nuclear (autarquia vinculada ao MCTI)

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente (órgão consultivo e deliberativo do MMA)

COOPERMINAS Sindicato dos Mineiros de Criciúma e Região

COOPVARZEA Cooperativa de Mineradores de Várzea, Paraíba

COPPE/UFRJ Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia/Universidade Federal do Rio de Janeiro

CPRM Serviço Geológico do Brasil (empresa pública, anteriormente chamada Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais)

DEER Departamento de Estradas e Rodagem (atualmente chamado DER-Departamento de Estradas de Rodagem; existentes em cada Estado, esses órgãos são vinculados ao DNIT-Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes, autarquia do Ministério dos Transportes)

DNPM Departamento Nacional de Produção Mineral (autarquia vinculada ao MME)

DRM-RJ Departamento de Recursos Minerais / Serviço Geológico do Estado do Rio de Janeiro (autarquia vinculada à SEDEIS - Secretaria de Estado de Desenvolvimento Econômico, Energia, Indústria e Serviços)

EPUSP Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

EQ/UFRJ Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

FAPERJ Fundação “Carlos Chagas Filho” de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

FINEP Financiadora de Estudos e Projetos (atualmente reconhecida como Agência Brasileira da Inovação, empresa pública vinculada ao MCTI)

GQC Grupo Química Cataguases

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (autarquia vinculada ao MMA)

IBC Instituto Brasileiro do Crisotila

ICC Indústria Carboquímica Catarinense (empresa estatal extinta)

IME Instituto Militar de Engenharia

INPI Instituto Nacional da Propriedade Industrial (autarquia vinculada ao MDIC)

INMETRO Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (autarquia vinculada ao MDIC)

INSA Instituto Nacional do Semiárido (Unidade de Pesquisa do MCTI)

INT Instituto Nacional de Tecnologia (Unidade de Pesquisa do MCTI)

INVEST RIO Agência de Fomento do Estado do Rio de Janeiro (atualmente chamada AGERIO)

IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (autarquia do Governo do Estado de São Paulo; gerenciado técnica, administrativa e financeiramente pela CNEN)

IPHAN Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (autarquia vinculada ao Ministério da Cultura)

IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas (vinculado à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo)

IQ/UFRJ Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

IRD Instituto de Radioproteção e Dosimetria (vinculado à CNEN)

MASA Mineração Areense S.A.

MCTI Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação

MDIC Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

MINEROPAR Minerais do Paraná S.A.

MMA Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal

MME Ministério de Minas e Energia

MMX Mineração e Metálicos S.A. (empresa de mineração do Grupo EBX)

NASA/UFRJ Núcleo de Análise de Sistemas Ambientais da Universidade Federal do Rio de Janeiro

NATRONTEC Empresa de Consultoria, Estudos e Engenharia de Processos S/C (vinculada à NATRON Engenharia)

PAIQ Pan Americana Indústrias Químicas

PETROBRAS Petróleo Brasileiro S.A. (empresa de capital aberto, cujo acionista majoritário é o Governo Federal)

PETROFERTIL Petrobras Fertilizantes

RPM Rio Paracatu Mineração

SEA Secretaria do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro

SEBRAE Serviço Brasileiro de Apoio às Micros e Pequenas Empresas

SENAI Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

SETEC/MME Secretaria de Tecnologia/Ministério de Minas e Energia

SIECESC Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina

SINDGNAISSES Sindicato de Extração e Aparelhamento de Gnaisses no Noroeste do Estado do Rio de Janeiro

SINDIMINERAIS Sindicato da Indústria de Extração de Minerais Não Metálicos do Paraná

UENF Universidade Estadual do Norte Fluminense

UERJ Universidade do Estado do Rio de Janeiro

UFAL Universidade Federal de Alagoas

UFMG Universidade Federal de Campina Grande

UFF Universidade Federal Fluminense

UFOP Universidade Federal de Ouro Preto

UFPB Universidade Federal da Paraíba

UFPE Universidade Federal de Pernambuco

UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

UnB Universidade de Brasília

USP Universidade de São Paulo

VALE empresa mineradora, com sede no Brasil e atuante em vários países (anteriormente conhecida como Companhia Vale do Rio Doce)

Instituições Estrangeiras

AASHTO American Association of State Highway and Transportation Officials (EUA)

AMIRA Australian Mineral Industries Research Association (sede na Austrália e escritórios na África do Sul, Chile e EUA)

BAM historicamente, a sigla significava “Bataafse Aanneming Maatschappij” (Batavian Contractors Society) e foi mantida para designar a fusão de duas instituições: Müller-Altwater Bauunternehmung GmbH & Co. KG e Wayss & Freytag Schlüsselfertigbau AG (Alemanha)

CANMET Canada Centre for Mineral and Energy Technology (Canadá)

CE Comunidade Européia (que antes do Tratado de Maastricht era chamada Comunidade Económica Européia, é um dos três pilares da União Européia, com sede na Bélgica)

CENTROMIN Empresa Minera del Centro del Peru S.A. (Peru)

CIMM Centro de Investigación Minera y Metalúrgica (Chile)

CODELCO Comisión Chilena del Cobre (Chile)

ENAMI Empresa Nacional de Minería (Chile)

EPA Environmental Protection Agency (EUA)

FDA Food and Drug Administration (EUA)

IAI International Aluminium Institute (Reino Unido)

ICUMSA International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis (Reino Unido)

IDRC International Development Research Center (Canadá)

IRMM Institute for Reference Materials and Measurements (um dos sete institutos do JRC-Joint Research Centre, vinculados à Direção Geral da Comunidade Européia, com sede na Bélgica)

ISO International Organization for Standardization (Suíça)

LGC Laboratory of the Government Chemist (Reino Unido)

NIST National Institute of Standards and Technology (anteriormente chamado NBS - National Bureau of Standards, EUA)

NMIA National Measurement Institute of Australia (Austrália)

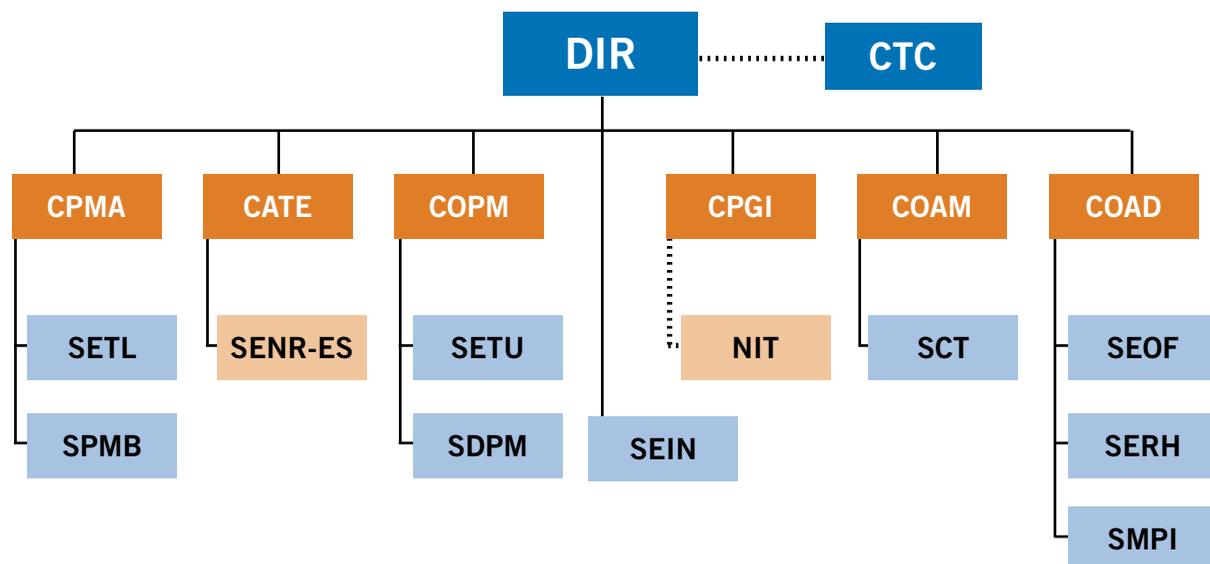
NRCan Natural Resources Canada (Ministério de Recursos Naturais, Canadá)

OMS Organização Mundial da Saúde (WHO-World Health Organization, com sede na Suíça e Oficinas Regionais em vários países)

UniSA University of South Australia (Austrália)

ESTRUTURA ORGANIZACIONAL

CETEM — Centro de Tecnologia Mineral



Diretoria - DIR

Conselho Técnico-Científico - CTC
Serviço de Informação - SEIN

Coordenação de Planejamento, Gestão e Inovação - CPGI

Núcleo de Inovação Tecnológica – NIT

Coordenação de Processos Minerais - COPM

Serviço de Tratamento de Minérios e Usina Piloto - SETU
Serviço de Desenvolvimento de Novos Produtos Minerais - SDPM

Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais - CPMA

Serviço de Tecnologias Limpas - SETL
Serviço de Processos Minerometalúrgicos e Biotecnológicos - SPMB

Coordenação de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa - CATE

Serviço Núcleo Regional do Espírito Santo – SENR-ES

Coordenação de Análises Minerais - COAM

Setor de Caracterização Tecnológica - SCT

Coordenação de Administração - COAD

Serviço de Orçamento, Finanças e Contabilidade - SEOF
Serviço de Recursos Humanos - SERH
Serviço de Material, Patrimônio e Infraestrutura - SMPI

RELAÇÃO ATUAL DE SERVIDORES SEGUNDO A ESTRUTURA ORGANIZACIONAL

DIRETORIA - DIR

Pessoal de Nível Superior

Fernando Antônio Freitas Lins (*Diretor*)

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: tratamento de minérios; métodos de concentração e enriquecimento de minérios; físico-química de superfícies.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7069217583790118>

E-mail: fernando.lins@cetem.gov.br

Adão Benvindo da Luz

Cargo: Pesquisador Titular (aposentado)

Áreas de Atuação: caracterização tecnológica de minérios; métodos de concentração e enriquecimento de minérios; processamento de minerais industriais, rochas e minerais alternativos para agricultura (agrominerais) e agregados para a construção civil.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8227973183586016>

E-mail: adaobluz@cetem.gov.br

Carlos César Peiter

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: pirometalurgia; extração e transformação de materiais; economia da tecnologia; tratamento de minérios.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5232632841157982>

E-mail: cpeiter@cetem.gov.br

Carmen Lucia da Silveira Branquinho

Cargo: Tecnologista Senior (aposentada pelo INT) e Colaboradora do CETEM

Áreas de Atuação: físico-química/química nuclear e radioquímica; engenharia nuclear/reprocessamento de combustível nuclear; ciência da informação/técnicas de recuperação de informação e processos de disseminação da informação; organização industrial e estudos industriais.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4258784376925244>

E-mail: branquinho@cetem.gov.br

Monica Monnerat Tardin Bastos

Cargo: Analista em C&T Senior

Áreas de Atuação: engenharia de produção; análise de sistemas; gestão de tecnologia da informação.

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0558427838705167>

E-mail: monnerat@cetem.gov.br

Roberto Cerrini Villas Bôas

Cargo: Pesquisador Titular (aposentado) e Pesquisador Emérito

Áreas de Atuação: desenvolvimento sustentável da indústria mineral (processos e produtos); indicadores de desenvolvimento sustentável para a indústria extrativa mineral; APELL e TransApell; minerais e minérios nucleares (U e Th); soluções ambientalmente compatíveis com a extração mineral (produção limpa de metais).

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2994587240896784>

E-mail: villasboas@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Assistentes)

Aureo Monteiro Tavares da Silva

Tatiana Duarte Cardozo de Pina

COORDENAÇÃO DE PLANEJAMENTO, GESTÃO E INOVAÇÃO - CPGI

Pessoal de Nível Superior

Marisa Bezerra de Mello Monte (Coordenadora)

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: caracterização e tratamento de minérios; equipamentos de beneficiamento de minérios; metalurgia extrativa; tratamento e aproveitamento de rejeitos.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/0414406298670007>

E-mail: mmonte@cetem.gov.br

Jackson de Figueiredo Neto

Cargo: Analista em C&T Senior

Áreas de Atuação: ciência da computação; sistemas de informação; gestão de atividades de inovação tecnológica.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9867062427536906>

E-mail: jackson@cetem.gov.br

Vera Lucia do Espírito Santo Souza Ribeiro

Cargo: Empregada Pública

Áreas de Atuação: desenho industrial.

E-mail: veraless@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Assistentes)

Bruno Montandon Noronha Barros

Diego Rufino Nascimento

Herywelton Antonio Vilela da Mata

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

COORDENAÇÃO DE PROCESSOS MINERAIS - COPM

Pessoal de Nível Superior

Claudio Luiz Schneider (Coordenador)

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: tratamento de minérios e processamento de carvão; métodos de concentração e enriquecimento de minérios; equipamentos, controle e instrumentação; modelamento e simulação de plantas; mineralogia de processos; análise quantitativa de imagens, estereologia; desenvolvimento de aplicativos.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/2026794509845034>

E-mail: cschneid@cetem.gov.br

Allegra Viviane Yallouz

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: análise de traços; química ambiental; contaminantes em alimentos; determinação de mercúrio (métodos convencionais e método inovador) em amostras ambientais.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/0832340703091303>

E-mail: ayallouz@cetem.gov.br

Elves Matiolo

Cargo: Pesquisador Adjunto

Áreas de Atuação: tratamento de minérios; métodos de concentração e enriquecimento; flotação em coluna; flotação de minérios de cobre, fosfato e minérios de ferro; flotação aplicada a tratamento de efluentes líquidos.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/4748139541200516>

E-mail: ematiolo@cetem.gov.br

Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima

Cargo: Analista em C&T Senior

Áreas de Atuação: história da economia; fontes alternativas de energia; reciclagem da fração mineral dos resíduos de construção e demolição (RCD); gestão de RCD; mineração urbana.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/7765399588172193>

E-mail: flima@cetem.gov.br

Francisco Rego Chaves Fernandes

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: territorialidade; impactos socioeconômicos e ambientais da mineração; estatística socioeconômica; economia dos recursos naturais.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/6612750176498491>

E-mail: ffernandes@cetem.gov.br

Hudson Jean Bianquini Couto

Cargo: Tecnologista Pleno

Áreas de Atuação: tratamento de minérios e efluentes; flotação; processos de separação sólido-líquido.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/3070520203037882>

E-mail: hcouto@cetem.gov.br

Ivan Falcão Pontes

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: métodos de concentração e enriquecimento de minérios.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9932851728541848>

E-mail: ifalcao@cetem.gov.br

João Alves Sampaio

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: métodos de concentração e enriquecimento de minérios, equipamentos de beneficiamento de minérios.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9654583466776897>

E-mail: jsampaio@cetem.gov.br

Maria Alice Cabral de Goes

Cargo: Analista em C&T Senior

Áreas de Atuação: planejamento e gestão; sistemas de gestão da qualidade ISO 9000 e ISO 17025; amostragem de minérios, preparação e certificação de materiais de referência.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/8963449664041466>

E-mail: agoes@cetem.gov.br

Paulo Fernando Almeida Braga

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: minerais industriais; métodos de concentração e enriquecimento de minérios; equipamentos de beneficiamento de minérios; flotação.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/5773162468356014>

E-mail: pbraga@cetem.gov.br

Regina Célia Monteiro Castelões

Cargo: Pesquisador Titular (aposentada)

Áreas de Atuação: metalurgia extrativa/ equipamentos; beneficiamento de carvão; concentração gravítica.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/4073267743007442>

E-mail: rmonteiro@cetem.gov.br

Salvador Luiz Matos de Almeida

Cargo: Pesquisador Titular (aposentado)

Áreas de Atuação: minerais industriais; beneficiamento de minérios, reciclagem de resíduos sólidos; agregados, brita/areia, argamassa; montagem e operação de usina piloto para tratamento de minérios.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/7059913838578434>

E-mail: salmeida@cetem.gov.br

Silvia Cristina Alves França

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: tratamento de minérios; química de superfície; processos de separação sólido-líquido; reologia de polpas minerais.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9463680545957601>

E-mail: sfranca@cetem.gov.br

Silvia Gonçalves Egler

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: ecologia aplicada; ecotoxicologia terrestre e monitoramento ambiental; ecotoxicologia aquática.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/6139466966758455>

E-mail: segler@cetem.gov.br

Zuleica Carmen Castilhos

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: toxicologia ambiental; geoquímica ambiental; economia dos recursos naturais; saúde ambiental; análise de traços e química ambiental; recursos aquáticos.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/4819448229037090>

E-mail: zcastilhos@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Técnicos)

Antônio Odilon da Silva

Carlos Eduardo Ribeiro Wandermuren

Danielly de Paiva Magalhães

Fábio de Oliveira Novaes

Leonardo Cattabriga Freire

Marcelo Corrêa de Andrade

Patricia Correia de Araujo

Paulo Ricardo Nucci

Severino Ramos Marques de Lima

COORDENAÇÃO DE PROCESSOS METALÚRGICOS E AMBIENTAIS - CPMA**Pessoal de Nível Superior**

Ronaldo Luiz Correa dos Santos (Coordenador)

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: eletrometalurgia (processos eletrolíticos e eletroquímica); processos metalúrgicos extrativos e ambientais; avaliação de impactos ambientais; sistemas de captação/exaustão e lavagem de gases; eletrolixiviação; tecnologias de tratamento e reciclagem de resíduos e efluentes.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9941392826784570>

E-mail: rsantos@cetem.gov.br

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: biorremediação; tratamento de resíduos; tratamento de efluentes; tratamento de águas; auditoria ambiental; sistema de gestão ambiental.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/7986090118599527>

E-mail: arizzo@cetem.gov.br

Cláudia Duarte de Cunha

Cargo: Tecnologista Pleno

Áreas de Atuação: bioprocessos; biotecnologia ambiental; biorremediação; biossorção; tratamento de resíduos; tratamento de efluentes; biossolubilização de rochas e minerais.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/7358557068732556>

E-mail: ccunha@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Cargo: Tecnologista Pleno

Áreas de Atuação: bioquímica de microrganismos; enzimologia; biolixiviação; biorremediação.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/3707535147537449>

E-mail: egiese@cetem.gov.br

Ivan Ondino de Carvalho Masson

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: metalurgia extrativa; recuperação de metais não ferrosos; desenvolvimento e otimização de processos hidrometalúrgicos; processamento de minérios e resíduos; tratamento de efluentes.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/7824347841825470>

E-mail: imasson@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: metalurgia extrativa; processos hidro-eleto-metalúrgicos e processos biotecnológicos para tratamento de efluentes.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/5206902383414887>

E-mail: lsobral@cetem.gov.br

Mário Valente Possa

Cargo: Tecnologista Senior

Áreas de Atuação: engenharia de minas e de meio ambiente; processos de concentração e de classificação de minérios, especialmente carvão; otimização de processos metalúrgicos e recuperação ambiental.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/1668140747391438>

E-mail: mpossa@cetem.gov.br

Marisa Nascimento

Cargo: Pesquisador Adjunto

Áreas de Atuação: análise termodinâmica de processos metalúrgicos e ambientais; hidrometalurgia; tratamento de efluentes; aproveitamento de rejeitos industriais.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/9774625171574351>

E-mail: marisa@cetem.gov.br

Paulo Sérgio Moreira Soares

Cargo: Tecnologista Senior (cedido ao MME)

Áreas de Atuação: análise e projeto de processos minero-metalúrgicos; metalurgia extrativa; hidrometalurgia; recuperação de áreas mineradas e sistemas de gestão ambiental.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/2776877702270372>

E-mail: psouares@cetem.gov.br

Regina Coeli Casseres Carriso

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: tratamento de minérios (carvão mineral, minerais industriais, rochas ornamentais); ensaios físico-mecânicos e químicos em rochas ornamentais; simulação de processos; tratamento de efluentes para aproveitamento de resíduos em setores da indústria; tratamento de água para recirculação em processos de beneficiamento.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/5510162497796778>

E-mail: rcarriso@cetem.gov.br

Vicente Paulo de Souza

Cargo: Pesquisador Titular

Áreas de Atuação: geoquímica ambiental; processos hidrometalúrgicos e biohidrometalúrgicos; recuperação de áreas mineradas.

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/6682474243785466>

E-mail: vpsouza@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Cargo: Pesquisador Adjunto

Áreas de Atuação: hidrometalurgia; eletrodos porosos e eletrodos compósito; produção de oxidantes e tratamento de efluentes por via eletroquímica; química ambiental (remediação de aquíferos, bioacumulação de mercúrio em peixes).

Currículo Lattes:

<http://lattes.cnpq.br/2651710548891030>

E-mail: yvera@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Técnicos e Assistente)

Alberto Batista Moura Junior
Ana Lucia Cariello de Moraes
Ary Caldas Pinheiro
Fatima da Silva Caldeira Engel (Assistente)
Grace Maria de Britto
Isaías Viana Junior
Jorge Antonio Pinto de Moura
Luciano Borges de Souza
Ronan de Santana Erbe
Roosevelt Almeida Ribeiro

COORDENAÇÃO DE APOIO TECNOLÓGICO À MICRO E PEQUENA EMPRESA - CATE

Pessoal de Nível Superior

Francisco Wilson Hollanda Vidal (*Coordenador*)
Cargo: Tecnologista Senior
Áreas de Atuação: lavra e beneficiamento de rochas ornamentais e de minerais industriais; caracterização tecnológica e tratamento de minérios.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/0612088543588949>
E-mail: fhollanda@cetem.gov.br

Antônio Rodrigues de Campos
Cargo: Pesquisador Titular (aposentado)
Áreas de Atuação: beneficiamento de minérios; caracterização e beneficiamento de carvões minerais; tratamento e aproveitamento dos resíduos da extração e do beneficiamento das rochas ornamentais.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/6380782262090313>
E-mail: acampos@cetem.gov.br

Gilson Ezequiel Ferreira
Cargo: Tecnologista Senior
Áreas de Atuação: economia dos recursos naturais; política, legislação mineral, meio ambiente e viabilidade econômica de projetos minerais.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/0578136038237616>
E-mail: gferreira@cetem.gov.br

Júlio César Guedes Correia
Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: tratamento de minérios, rochas ornamentais, asfalto e petróleo; modelagem molecular.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/8232304691647043>
E-mail: jguedes@cetem.gov.br

Jurgen Schnellrath

Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: gemologia; mineralogia; espectroscopia; cristalografia.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/5103804386448460>
E-mail: jurgen@cetem.gov.br

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Cargo: Tecnologista Pleno (SENR-ES)
Áreas de Atuação: mapeamento geotécnico; processos industriais em rochas ornamentais.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/5020611563370937>
E-mail: leolysil@cetem.gov.br

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Cargo: Pesquisador Adjunto (SENR-ES)
Áreas de Atuação: rochas ornamentais; caracterização e aproveitamento de materiais e resíduos; cerâmica argilosa (propriedades físicas e mecânicas, análise microestrutural).
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/6480962927709296>
E-mail: mborlini@cetem.gov.br

Nuria Fernández Castro

Cargo: Tecnologista Pleno (SENR-ES)
Áreas de Atuação: aplicações dos recursos minerais; rochas ornamentais (arranjos produtivos locais - APL, mineração, desenvolvimento sustentável e educação).
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/1783107702895552>
E-mail: ncastro@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Cargo: Pesquisador Adjunto
Áreas de Atuação: rochas ornamentais (caracterização, alterabilidade, beneficiamento); utilização dos rejeitos oriundos do corte das rochas ornamentais em vários setores (agrogeologia e pavimentação, indústrias de cerâmica, papel, cosméticos, polímeros, tintas e vidros).
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/7684068941160219>
E-mail: rcarlos@cetem.gov.br

Roberto Rodrigues Coelho

Cargo: Pesquisador Titular (aposentado)
Áreas de Atuação: química teórica, físico-química inorgânica e mineral, nanotecnologia, química quântica aplicada ao petróleo.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/2058612618661026>
E-mail: coelho@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Técnicos e Assistente)

Carlos Alberto Melo Santos
Elton Souza dos Santos (SENR-ES)
Eymard de Farias Sardenberg (SENR-ES)
Jefferson Luiz Camargo (SENR-ES)
Millena Basílio da Silva (SENR-ES)
Pedro Henrique de Souza Pontes Vale (SENR-ES)
Regina Maria de Oliveira Martins (Assistente)

COORDENAÇÃO DE ANÁLISES MINERAIS - COAM

Pessoal de Nível Superior

Arnaldo Alcover Neto (*Coordenador*)
Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: geoquímica e geotectônica;
intemperismo; mineralogia; caracterização química e
tecnológica de minérios.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/9809048572199452>
E-mail: alcover@cetem.gov.br

José Antonio Pires de Mello
Cargo: Empregado Público
Áreas de Atuação: química analítica (via úmida e
instrumental)
E-mail: jmello@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino
Cargo: Tecnologista Senior
Áreas de Atuação: geologia; caracterização
mineralógica (espectroscopia Mössbauer,
ressonância paramagnética eletrônica);
beneficiamento de minérios e minerais industriais.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/2264731136781838>
E-mail: lcbertolino@cetem.gov.br

Manuel Castro Carneiro
Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: química analítica (via úmida e
instrumental); desenvolvimento e otimização de
métodos (cromatografia de íons, ICP-MS, LA-ICP-MS
e GC-ICP-MS) para análise e especificação de amostras
minero-metalúrgicas, petróleo e material particulado
atmosférico.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/5658344054124432>
E-mail: mcarneiro@cetem.gov.br

Maria Inês Couto Monteiro
Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: análise de traços e química
ambiental; métodos óticos de eletroanálise;
titimetria; físico-química inorgânica.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/6086503995125298>
E-mail: mmonteiro@cetem.gov.br

Otávio da Fonseca Martins Gomes
Cargo: Tecnologista Senior
Áreas de Atuação: análise de imagens e caracterização
de minérios; mineralogia de processo; microscopia
(eletrônica, ótica e digital) e microtomografia.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/6645772503347843>
E-mail: ogomes@cetem.gov.br

Reiner Neumann
Cargo: Pesquisador Titular
Áreas de Atuação: mineralogia aplicada e de
processo; instrumentação analítica e análise
de imagens para mineralogia; cristalquímica e
caracterização tecnológica de minérios.
Currículo Lattes:
<http://lattes.cnpq.br/1230787582936458>
E-mail: rneumann@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Técnicos)

Adauto José e Silva
Andrey Linhares Bezerra de Oliveira
Antonietta Middea
Carlos Augusto Sodré Lima Junior
Josimar Firmino de Lima
Marcos Antonio de Oliveira Batista
Sandra Helena Ribeiro

COORDENAÇÃO DE ADMINISTRAÇÃO - COAD

Pessoal de Nível Superior

Cosme Antonio de Moraes Regly (*Coordenador*)
Cargo: Analista de C&T Pleno
E-mail: cregly@cetem.gov.br

Adriana de Moura
Cargo: Analista de C&T Senior
E-mail: adriana@cetem.gov.br

Aloisio Moura da Silva
Cargo: Empregado Público
E-mail: amoura@cetem.gov.br

Jacinto Frangela

Cargo: Analista de C&T Senior

E-mail: jfrangela@cetem.gov.br

Pessoal de Nível Médio (Assistentes)

Alessandra Butler de Souza Donadio

Alexandre Campos da Cunha

Aristóteles Rodrigues Germano

Ary de Oliveira Pinto

Bruno Medeiros

Claudio da Rocha Santos

Dailza de Oliveira

Erika Cristina Trajano Soliva

Francisco Antonio Bruno de Barros

Francisco José Castro da Fonseca

Francisco Pereira da Silva

Jefferson Ricardo de Moura Lopes

Joelcio Francisco Gomes

Jonas Dias de Britto Filho

Jorge Luiz Vieira de Souza

José de Jesus Barros Nina

Karla Simora da Silva

Luana Christi Ferreira Messias

Luciana de Menezes Reis Vargas

Maria Alice da Cruz

Maria de Fátima Borges de Mello

Marusca Santana Custódio

Nathalia Nascimento Pinheiro

Paulo Ricardo Pereira Carlos

Raulnecildo Marques Pereira

Roberto da Silva Luiz

Robson Araújo D'Ávila

Rodrigo Gaspar de Oliveira

Viviane Ameixoeira Galdino

Wilker Luiz Fernandes

Pessoal de Nível Médio (Técnicos)

Adauto Cassimiro da Silva

Cesar Teixeira

Durval Costa Reis

Flávio Balduino de Brito

Sérgio Borges de Mello

CETEM 35 Anos

Criatividade e Inovação

Projeto gráfico, capa e diagramação

Bigodes – Luiz Henrique Sá e Bárbara Emanuel

DIRIGENTES DO CETEM DESDE SUA FUNDAÇÃO

(DIRETORES, *INTERINOS*, Vices, Adjuntos e Substitutos)

1978 – 1986	ROBERTO CERRINI VILLAS BÔAS José Farias de Oliveira (1984-1986)
1986 – 1988	HEDDA VARGAS FIGUEIRA Juliano Peres Barbosa (1986-1988)
1989 – 1998	ROBERTO CERRINI VILLAS BÔAS Francisco Rego Chaves Fernandes (1989-1991) Peter Rudolf Seidl (1991-1994) Juliano Peres Barbosa (1995-1998)
1998 – 2002	FERNANDO ANTONIO FREITAS LINS Juliano Peres Barbosa (1998-2000) Adão Benvindo da Luz (2001-2002)
2002 – 2003	GILDO DE ARAÚJO SÁ C. ALBUQUERQUE Fernando Antonio Freitas Lins (2002-2003)
2003 – 2004	FERNANDO ANTONIO FREITAS LINS (<i>Interino</i>)
2004 – 2009	ADÃO BENVINDO DA LUZ João Alves Sampaio (2004-2009)
2009 – 2011	JOSÉ FARIAS DE OLIVEIRA Ronaldo Luiz Correa dos Santos (2009-2011)
2011 – 2012	RONALDO LUIZ CORREA DOS SANTOS (<i>Interino</i>)
2012 – presente data	FERNANDO ANTONIO FREITAS LINS Ronaldo Luiz Correa dos Santos (2012-presente data)





CETEM 
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
PAÍS RICO E PAÍS SEM POBREZA

ISBN978-85-8261-012-1



9 788582 610121