

# **ANAIS**

## **VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional**

**Rio de Janeiro**

**21 de setembro de 2017**

**CETEM - Centro de Tecnologia Mineral**

**CETEM**  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA,  
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES



**BRASIL**  
GOVERNO FEDERAL



## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Michel Miguel Elias Temer Lulia**

Presidente

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

**Gilberto Kassab**

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

**Elton Santa Fé Zacarias**

Secretário-Executivo

**Luiz Henrique da Silva Borda**

Diretor Substituto de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais da Secretaria Executiva

**Isabela Sbampato Batista de Paula**

Coordenadora-Geral Substituta das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

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

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Robson de Araújo D'Ávila**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Claudio Luiz Schneider**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Rochas Ornamentais e Minerais Industriais - COROM

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

**Durval Costa Reis**

Coordenador de Administração – COADM

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**VI JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO  
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

**ANAIS – Parte I**

Rio de Janeiro, 21 de setembro de 2017

Copyright © 2017 CETEM/MCTIC

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

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

### **Organizador e Editor**

Dr. Paulo Fernando Almeida Braga

### **Comissão PCI/CETEM**

Paulo Fernando Almeida Braga – presidente  
Robson de Araújo D'Ávila – coordenador do programa  
Núria Fernandes Castro – vice-presidente  
Ysrael Marrero Vera – membro  
Herywelton Antonio Vilela da Mata – membro

### **COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA**

Prof. Eduardo Brocchi – PUC-RIO  
Prof. José Farias de Oliveira – COPPE/UFRJ  
Profª. Marysilvia Ferreira da Costa – COPPE/UFRJ  
Dr. Arthur Lakschevitz Júnior – Lakschevitz Consultoria

### **COMISSÃO AVALIADORA INTERNA**

Carlos Peiter – CETEM  
Leonardo Lyrio – CETEM  
Lúcia Helena Xavier – CETEM  
Adelson Castro – CETEM

### **DIGITAÇÃO**

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

### **EDITORACÃO**

Valéria Cristina de Souza

### **ARTE GRÁFICA**

Tatiana Duarte Cardozo de Pina

### **Informações:**

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

---

Jornada do Programa de Capacitação Institucional  
Anais da VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI / Paulo  
Fernando Almeida Braga (Coord.). – Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.  
212 p.: il. (Jornada do Programa de Capacitação Institucional VI, 21 de setembro)  
1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Braga,  
Paulo Fernando Almeida (Coord.). III. Título.

ISBN 978-85-8261-071-8

CDD- 001.4

---

## APRESENTAÇÃO

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

No dia 21 de setembro de 2017 foi realizada a VI Jornada PCI e ora apresentamos os Anais da VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM. Essa jornada foi promovida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no Auditório Prof. Roberto Villas-Bôas (apresentações orais) e no hall principal do CETEM (seções pôsteres). São 29 trabalhos científicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável, entre outros.

Destacamos que no período 2016/2017 o programa PCI do CETEM contou com 50 (cinquenta) bolsistas que possuíam a seguinte qualificação: 8% doutores; 42% mestres; 22% graduados e 18% técnicos de nível médio.

Durante a VI JPCI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas DTI de nível A, B e C do CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 15 comunicações orais públicas. Uma comissão de avaliação externa composta por: Prof. Eduardo Brocchi (PUC-RIO); Prof. José Farias de Oliveira (COPPE/UFRJ); Profa. Marysilvia Ferreira da Costa (COPPE/UFRJ); e Dr. Arthur Lakschevitz Júnior (Lakschevitz Consultoria) escolheram dois destaques entre as apresentações orais, um tecnológico e outro científico.

Os bolsistas DTI de nível D e E apresentaram suas pesquisas em 14 pôsteres. Uma comissão de avaliação interna do CETEM composta pelos pesquisadores: Carlos Peiter; Leonardo Lyrio; Lúcia Helena Xavier e Adelson Castro selecionaram dois destaques entre os trabalhos apresentados em forma de pôster por bolsistas com graduação e técnicos de nível médio.

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

### ➤ Destaque Tecnológico

"BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE ROCHAS BRASILEIRAS", apresentado por Tamara Azevedo Schueler e supervisionado por Andrea Rizzo.

### ➤ Destaque Científico

"APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE AFM E RAMAN NO ESTUDO DE PARTÍCULAS DE QUARTZO E DE HERMATITA ULTRAFINA POR FLOTAÇÃO", apresentado por Elayne Rohen Peçanha e supervisionado por Marisa Monte.

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

### ➤ Destaque entre os Graduados

"AVALIAÇÃO GEOLÓGICA DA ALTERABILIDADE DE ROCHAS E ARGAMASSAS EM MONUMENTOS PÉTREOS TOMBADOS", apresentado por Luanna Cavalcante Rebecchi de Moura e supervisionado por Roberto Carlos.

➤ **Destaque entre os Técnicos**

"APROVEITAMENTO DE LÍTIO CONTIDO EM FINOS DE PEGMATITOS PARA PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE LÍTIO", apresentado por Guilherme Campos Moreira e supervisionado por Paulo Braga.



Com a realização da VI JPCI e publicação destes anais, encerramos o projeto “INOVAÇÃO PARA A COMPETITIVIDADE DA INDÚSTRIA MINERAL” do Programa de Capacitação Institucional (PCI), período outubro 2015 a outubro 2017.

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

Fernando A. Freitas Lins  
Diretor do CETEM

Paulo Fernando Almeida Braga  
Presidente da Comissão PCI/CETEM



# A Economia Circular e o Papel da Mineração

## Circular Economy and the Role of Mining

**Ana Cristina Ribeiro Duthie**

Bolsista PCI, Psicóloga, M. Sc., P. Grad. Economia

**Fernando Lins**

Supervisor, Engenheiro Metalúrgico, D. Sc.

### Resumo

Neste estudo preliminar pretendeu-se trazer a abordagem da Economia Circular (EC) ao raio de ação da Mineração, para analisar desafios e oportunidades numa possível transição ao novo paradigma. A EC tem sido vista como uma alternativa em potencializar o uso de recursos e se constitui em contraposição à tradicional economia linear, baseada no modelo extrair>produzir>usar>descartar. Este modelo negligenciou os custos e impactos ao meio ambiente e à saúde coletiva, desconsiderando a finitude dos recursos naturais que impactariam a produção. A EC busca integrar custos e valor ao meio ambiente e aos recursos, propondo um sistema onde os materiais e produtos circulem pelo maior tempo possível pelas cadeias produtivas. Como a mineração encontra-se na base da cadeia técnica, gerando insumos para diversos processos produtivos, este estudo inicial buscou refletir sobre possíveis impactos que a adoção dos princípios de EC pode ter na indústria de mineração brasileira. Verificou-se que há iniciativas da União Europeia (UE) e da China em termos de políticas públicas; assim como práticas em EC no âmbito nacional e internacional que poderiam impactar ou serem aplicadas à mineração. Há lacunas a serem exploradas em futuros desdobramentos deste estudo.

**Palavras chave:** Economia Circular; Mineração; Sustentabilidade; Consumo; Recursos.

### Abstract

This preliminary study intends to bring the Circular Economics (CE) approach within the scope of Mining to analyze challenges and opportunities in a possible transition to the new paradigm. CE has been seen as an alternative in potentializing the use of resources and it is a conception constituted in opposition to the traditional linear economy (LE), based on the model extract>make>use>throw. LE neglected the costs and impacts to the environment and to collective health, disregarding the finitude of natural resources that would impact production. CE seeks to integrate costs and value to the environment and resources, proposing a system where materials and products circulate as long as possible through production chains. Since mining is at the base of the technical chain, generating inputs for several production processes, this initial study sought to reflect on the possible impacts that the adoption of CE principles may have on the Brazilian mining industry. Initiatives by the European Union (EU) and China in terms of public policies applied to CE were found; and practices in CE at national and international levels that could impact mining. There are gaps of knowledge to be explored in future research.

**Key words:** Circular Economy; Mining; Sustainability; Consumption; Resources.

## 1. Introdução

A Economia Circular (EC) tem sido vista como uma alternativa em potencializar o uso de recursos na economia e se constitui em contraposição à tradicional economia linear (EL), baseada no modelo extrair>produzir>usar>descartar. Na abordagem tradicional e linear, o crescimento econômico com o indicador baseado no aumento do produto interno bruto é interpretado como sinal de bem-estar e qualidade de vida da população em geral pela correlação estabelecida com o acesso a bens de consumo. Mas o mesmo modelo não leva em conta os custos e impactos ao meio ambiente e à saúde coletiva devido a sua forma de encarar os bens e recursos como dados e inesgotáveis. Isto é, os recursos naturais não são precificados.

Enquanto o modelo tradicional não considera a finitude dos recursos naturais que impactam diretamente a produção, o modelo circular os integra e propõe resgatá-los num sistema regenerativo de produção que se baseia num modelo conceitual e prático em que o valor dos produtos, materiais e recursos se mantém na economia pelo maior tempo possível, pois que estes retornam ao ciclo produtivo, mesmo que em outras cadeias. O modelo da circularidade visa, desse modo, diminuir a necessidade de extração de recursos e reduzir ou zerar a geração de resíduos (WRAP, 2016). Com efeito, resíduo é considerado no modelo de EC como uma falha de concepção (SANTIAGO, 2017), e o produto novo não é visto como a *boa opção*. Torna-se assim evidente que o movimento em direção à EC exigirá mudanças na cultura organizacional, acarretando em mudanças nos processos produtivos em geral, da mineração inclusive. A EC propõe um modelo de “fazer-e-refazer/usar-e-reusar” os recursos e produtos em formas inovadoras e mais eficientes de produzir e consumir, tal como já destacado pela Comissão Europeia no plano de ação para o Comitê Econômico e Social Europeu (COM, 2015).

O modelo básico da EC é ilustrado no diagrama de borboleta (figura 1) proposto pela *Ellen MacArthur Foundation* (EMF).

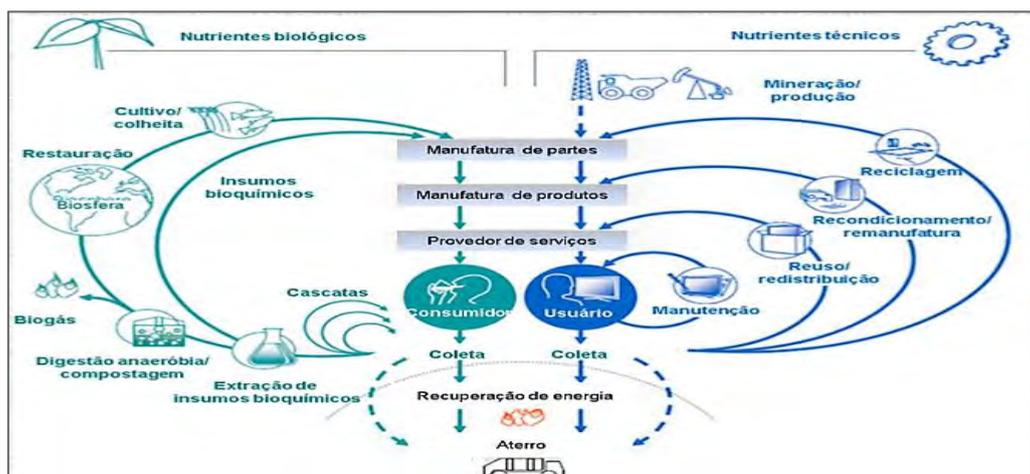


Figura 1. Diagrama de Borboleta. Fonte: XAVIER & CORRÊA (2013), traduzido da EMF (2013a).

O diagrama demonstra as possibilidades de retroalimentação produtiva propostas pela EC, onde os princípios de primar pela manutenção, reuso, remanufatura, reciclagem, reaproveitamento, quebra de materiais em recursos orgânicos estão representados. Do lado esquerdo do diagrama podem ser observados os insumos biológicos, e do lado direito os insumos técnicos; e a mineração gerando insumos, na base da cadeia técnica.

Haja vista que a EC é essencialmente pragmática, no sentido de primar por resultados efetivos em conjunção com sua proposta conceitual, esta pesquisa buscou acessar e organizar informações de bancos de dados da *Ellen MacArthur Foundation* (EMF) quanto à adoção de práticas de EC em diversos segmentos industriais, assim como os do *Circular Economy Club* (CEC). Tais organizações têm como finalidade divulgar e facilitar a implantação da EC no mundo. Pretendeu-se assim, a partir dos estudos de caso, buscar possíveis analogias com a indústria mineral, já que, pelo ineditismo da temática, existe pouca experiência em EC no Brasil, enquanto no âmbito global já despontaram iniciativas há mais tempo. Ainda que inovativa em tornar tangíveis os resultados de “boas práticas” (ISO 14001; ISO 26000) aplicadas a processos produtivos, a abordagem da EC se baseia em alguns conceitos e escolas de pensamento que já existem há algum tempo, como a Ecologia Industrial; o *Cradle to Cradle* (De berço a berço); e Biomimética (EMF, 2013a). Por vezes algumas das práticas encontradas em estudos de casos estão alinhadas com os princípios de EC, embora nem sempre haja alusão direta ao termo EC, mas a princípios e modelos que lhe viabilizam ou servem de base.

Potočnik aponta a necessária “transição para um novo modelo econômico que desacopla o crescimento econômico do uso de recursos e os usa de forma mais responsável” (WCEF 2017). Trata-se do efeito de mudanças sociais que também se refletem no comportamento do consumidor, os quais têm exigido melhores práticas nos processos produtivos e de mercado usando seu poder de consumo para provocar mudanças. Eis o que os selos de certificação como ISO (*International Standardization Organization*) e *Fairtrade* já detectaram, e que já sublinhamos em trabalhos anteriores (Ribeiro-Duthie & Lins, 2017; Ribeiro-Duthie *et al.*, 2017).

A EC pretende promover o crescimento dos negócios e o retorno dos investimentos, porém de acordo com os princípios da “circularidade”. Isto significa que no mesmo passo em que há o investimento na produção com potencial redução de custos e aumento do lucro, é gerado valor para as comunidades com a geração de mão-de-obra, poupa-se o meio ambiente, e protegem-se ecossistemas remanescentes. O modelo de EC não desconsidera o lucro, ao contrário, pretende encontrar saídas econômicas para o dispendioso efeito em longo prazo de se ter considerado os recursos naturais como infinitamente disponíveis e gratuitos no ponto de partida do processo de industrialização. Como Stahel (2017) destaca, uma transição a este modelo foi considerada pelo Clube de Roma com potencial para reduzir as emissões de gases do efeito estufa em 70% e fazer crescer a demanda por força de trabalho em 4% (STAHHEL, 2017, p. 3). Para tal, faz-se necessário repensar os modelos de produção e consumo vigentes, bem como os modelos de negócios e gerir as mudanças necessárias.

## 2. Objetivos

Pesquisar e estudar a proposta do modelo de Economia Circular (EC), segundo a qual os produtos, materiais e recursos se mantêm em circulação por sistemas produtivos pelo maior tempo possível. Neste novo paradigma, qual seria o papel da mineração, já que a mesma se propõe a gerar insumos a partir de recursos brutos e finitos?

Conhecer as iniciativas da indústria (de mineração, inclusive) em adotar os princípios e métodos da EC para analisar os possíveis impactos da adoção de princípios da EC ao setor mineral brasileiro.

## 3. Materiais e Métodos

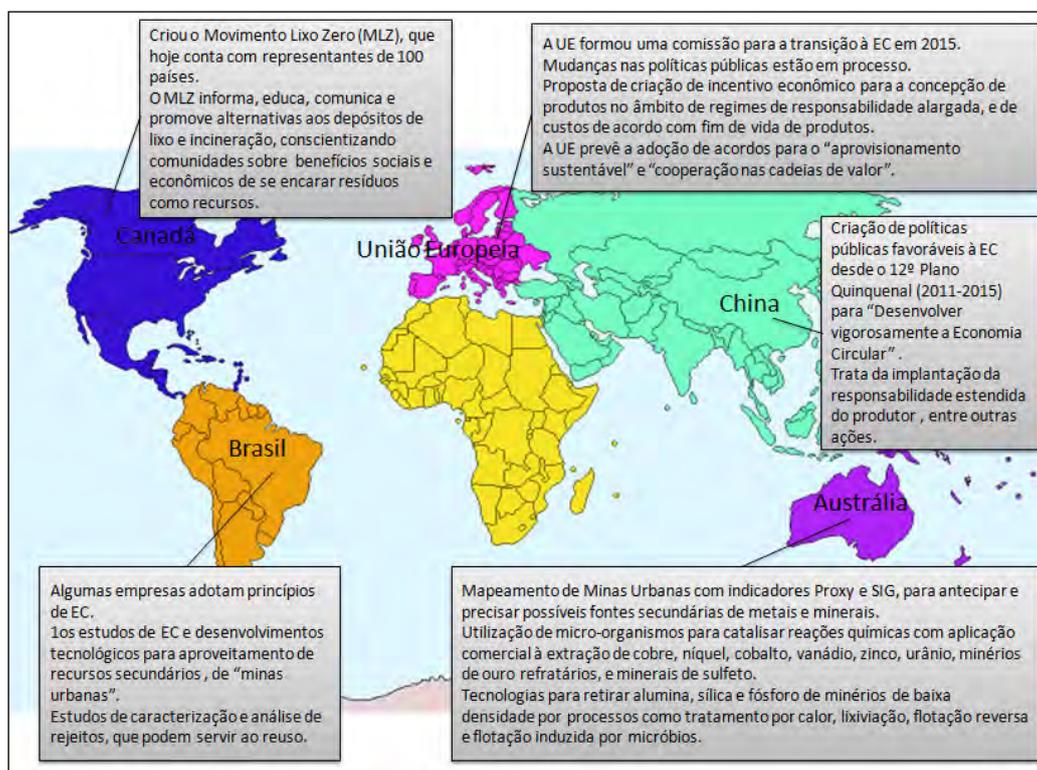
- Levantamento bibliográfico, revisão de literatura, incluindo estudos de caso.
- Visita aos bancos de dados relacionados à EC da Fundação Ellen MacArthur e do Clube de Economia Circular.
- Visita aos bancos de dados relacionados à Economia Mineral, como o Sumário Mineral (DNPM) e *United States Geological Survey* (USGS) – dada a sua atualização, rigor metodológico e completude de informações.
- Análise comparativa entre países produtores-exportadores e países produtores-importadores de recursos minerais quanto aos possíveis impactos da adoção da EC à mineração no Brasil.
- Uso do diagrama proposto pela EMF para reflexão sobre a indústria da mineração.

## 4. Resultados e Discussão

Refletindo a partir do diagrama de borboleta (EMF, 2013a) encontramos a proposta de Lèbre *et al.* (2017) de aplicação de princípios de EC à mineração a partir dos processos metalúrgicos. Notou-se, contudo, que já existem práticas dentro da própria cadeia produtiva da mineração, para otimizar seus processos. Observou-se também que o uso da terminologia EC é incipiente no Brasil, e alguns experimentos da mineração ou relacionados ao setor, tanto no âmbito internacional quanto nacional, talvez possam ser associados ao novo modelo paradigmático estudado. A seguir são listadas algumas iniciativas encontradas por países.

A Suécia reduziu em 50% o imposto sobre vendas de produtos consertados para reutilização e tornou deduzida de imposto as despesas trabalhistas relacionadas a estes serviços (STAHLE, 2014). Na Austrália, foi criado o projeto *Wealth from Waste* (Riqueza de Restos) para otimizar a reciclagem e reuso de resíduos; como também o Mapeamento de Minas Urbanas com indicadores Proxy e SIG, para antecipar e precisar possíveis fontes secundárias de metais e minerais (CSIRO, 2015). Estudos iniciais sobre EC e mineração reconhecem o valor da reciclagem e reuso de metais, mas pesquisadores australianos ressaltam a necessidade de desenvolvimento de soluções técnicas para viabilizar o reuso de minerais (GOLEV, LÈBRE & CORDER, 2017, p.6). Tais autores destacam a necessidade de resolver a

possível sobreposição de ciclos de vida de metais ao longo de diferentes setores industriais num cenário de EC, para se evitar a sobretaxação de materiais reutilizados. Outras iniciativas estão destacadas na figura 2, com práticas sendo desenvolvidas no cenário da mineração internacional e nacional (CSIRO, 2015; CEC, 2017; CETEM-Mineralis, 2017; EMF, 2017a; entrevistas com pesquisadores) e que apontam para possibilidades de sintonia entre a mineração e os princípios da EC.



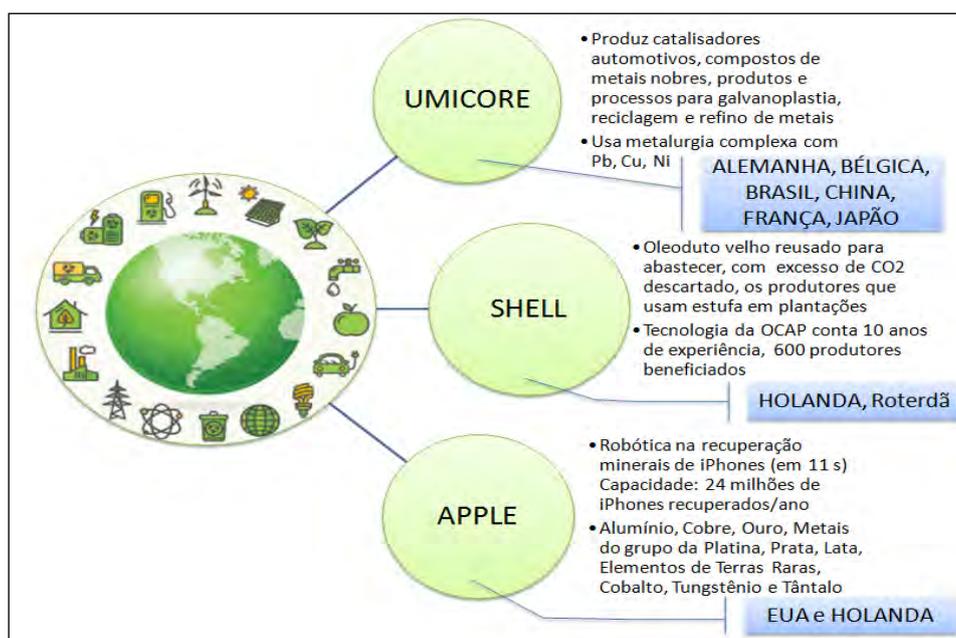
**Figura 2.** Iniciativas relacionadas à mineração em sintonia com princípios de EC.

Com o levantamento de dados de produção mineral dos últimos anos, percebeu-se que os países da União Europeia (UE), na dianteira para a transição à EC, são também os que mais importam de alguns dos principais produtores de bens minerais, como China, EUA, Canadá, Austrália, Brasil (USGS, 2017). Num contexto macroeconômico, países europeus são em grande parte membros da OECD e podem ter peso em decisões no mercado internacional. Os mesmos têm se preocupado em financiar e desenvolver pesquisa em tecnologias e capacitação para desmonte de peças, e reaproveitamento de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, ou REEE (RIBEIRO-DUTHIE & LINS, 2017). Embora o Brasil tenha se antecipado com a Política Nacional de Resíduos Sólidos, de 2010, o parágrafo que trata exatamente dos REEE ainda aguarda resolução.

O Brasil tem produção significativa de minérios. Num contexto de EC, como e em que extensão o setor no país poderia ser impactado? Tendo abundância de mão-de-obra, tendo avançado em regulações de resíduos sólidos, tendo acesso a conhecimento de reaproveitamento de resíduos da mineração, e sendo o segundo país que mais gera REEE no mundo, de acordo com a Universidade das Nações Unidas

(UNU, 2014) – não seria oportuno inovar na aplicação de conhecimento e pesquisa para possibilidades de transição à EC? Trata-se de um investimento que países da UE e EUA já têm realizado, e resultados nesse sentido estão destacados na figura 3.

Sabe-se que a geração de resíduos e disposição de rejeitos é fator crítico da mineração, e pode ser extremamente custoso e danoso aos ecossistemas naturais – o que a Samarco de Mariana trouxe à tona. Como alguns trabalhos desenvolvidos no Brasil podem se alinhar com princípios de sustentabilidade, talvez haja uma confluência de variáveis a favorecer um papel pró-ativo para o a mineração brasileira na transição a um cenário de EC.



**Figura 3.** Síntese de resultados de Estudos de Caso. Fonte: CEC. Imagem: Planeta Recicla (2015).

Entende-se que a EC pode ser uma alternativa não somente ao modelo de EL, mas também à ineficácia e falta de pragmatismo percebida das medidas existentes para realizar ações em sustentabilidade no sentido forte do termo, tal como Hobson (2016) já apontou. Percebe-se o foco em resultados mais tangíveis no modelo de EC.

## 5. Considerações finais

Essa pesquisa inicial permite algumas considerações que nortearão a continuação do trabalho. Na mineração, a inovação contínua para aumentar a produtividade e o desenvolvimento de novos processos e produtos é um requisito indispensável para a competitividade das empresas. E é imprescindível também para a redução do impacto ambiental da mineração. Com efeito, podemos citar práticas da mineração que permitiriam diálogo com a EC nas várias etapas do seu processo produtivo:

- Exploração ou prospecção mineral: uma atitude mais pró-ativa no sentido de aumentar a efetividade dessa atividade pré-mineração, com a quantificação de outros minerais/metals de interesse econômico além do alvo inicialmente motivador.
- Lavra mineral: aproveitamento econômico dos estéreis de lavra como insumo de outras atividades produtivas.
- Beneficiamento de minérios: aproveitamento dos rejeitos finais em outras atividades produtivas.

Evidentemente que a rigidez locacional da jazida nem sempre possibilita o aproveitamento econômico dos recursos lavrados, por meio da utilização dos resíduos em outras indústrias (simbios e industrial) devido a grandes distâncias. Talvez no futuro isso já esteja presente no planejamento de um novo empreendimento mineiro. Essas considerações valem também para os setores a jusante que compõem o setor mineral, ou seja, a metalurgia e a fabricação de produtos não metálicos (cimento, cerâmicas). Na metalurgia (siderurgia e metalurgia dos metais não ferrosos), o reuso e a reciclagem do aço e dos metais Cu e Al, por exemplo, tende a aumentar, em sintonia com a EC. A utilização dos resíduos desses setores em outras indústrias tenderia a crescer. A gestão eficiente da água também é prioritária, tratando os efluentes e maximizando a recirculação. Os princípios da EC também sugerem a recuperação/recondicionamento e reuso de equipamentos, ou eventualmente sua utilização por outra empresa em estágio tecnológico menos avançado. Esse aspecto deverá estar na agenda dos fabricantes de equipamentos para o setor mineral, na fase de concepção e design, o que pode exigir a revisão de seus atuais modelos de negócios. Também é relevante considerar os efeitos de incentivo/tributação para acelerar a EC na mineração, por exemplo, no aproveitamento de resíduos já gerados.

Por fim, as barreiras na mudança de comportamento social para disposição adequada de produtos descartados, ou no consumo de produtos reparados, reaproveitados, remanufaturados são um campo a ser desenvolvido. O tema parece ser uma linha de pesquisa promissora para melhor entender e assimilar a EC e seus efeitos potenciais na indústria mineral e na sociedade como um todo. Portanto, refletir sobre as possibilidades de transição da indústria mineral brasileira dentro do paradigma da Economia Circular configura-se como um desafio conceitual e prático, com grandes oportunidades, já que é um caminho ainda inexplorado.

## **6. Agradecimentos**

Ao CNPq e ao CETEM pela Bolsa PCI e pela infraestrutura para realizar esta pesquisa. Ao Dr. Fernando Lins e a Dra. Lucia Xavier pela supervisão e apoio. Ao pesquisador Glen Corder (SMI, na Austrália) pela abertura ao diálogo com nosso centro de pesquisa a respeito do tema EC e mineração. A todos os pesquisadores da casa pelas trocas constantes. E agradeço também a todo o corpo administrativo do CETEM/MCTIC.

## 7. Referências Bibliográficas

- CEC-Circular Economy Club. **Circular Economy knowledge club**. 2017. Disponível em: <https://www.circulareconomyclub.com/circular-economy-knowledge-hub/>>. Acesso em 18 ag. 2017.
- COM – Comissão Européia. **Fechar o ciclo: plano de ação da UE para a Economia Circular**. Comunicação da Comissão Européia ao Parlamento Europeu, Bruxelas: Comissão Européia, 2015, 24 p.
- CSIRO – Commonwealth Scientific and Industrial Research. **More from less: getting the most from Australian ores**. In Resourceful, issue 7, 2015, 21 p.
- EMF. **A Circular Economy in Brazil: an initial exploration**. Ellen MacArthur Foundation Publishing, 2017a, 31 p.
- EMF. **A new dynamic: Effective business in a circular economy**. Ellen MacArthur Foundation Publishing, 2013a.
- GENG, Yong & DOBERSTEIN, Brent. **Developing the Circular Economy in China: Challenges and opportunities for achieving 'leapfrog development'**. International Journal of Sustainable Development & World Ecology, vol. 15, 2008, p. 231-239.
- GOLEV, A., SCHMEDA-LOPEZ, D., SMART, S., CORDER, G., MCFARLAND, E. **Where next on e-waste in Australia?** In Waste management, vol. 58, 2016, p. 348-358.
- HOBSON, K., 2016. **Closing the loop or squaring the circle? Locating generative spaces for the circular economy**. Progress in Human Geography, 40(1), p.88-104.
- LÈBRE, Éléonore, CORDER, Glen, GOLEV, Artem. **The role of the mining industry in a Circular Economy**. Journal of Industrial Ecology, vol. 0. Yale University, 2017.
- LINS, Fernando F. **A riqueza do 'sobressolo' – editorial em Inovação e Tecnologia Mineral**. Mineração & Sustentabilidade, Maio-Jun 2015.
- LITTLEBOY, Anna, COOKSEY, Mark, MCGREGOR, Kathie. **Shifting Sands: the circular economy and its implications for natural resources supply and demand**. 7th Regional 3R Forum in Asia and the Pacific, November 2-4, 2016, Adelaide, SA, Australia.
- RIBEIRO-DUTHIE, A. C., LINS, F. A. **A Economia Circular e sua relação com a Mineração**. Brasil Mineral, Set, 2017 (prelo).
- RIBEIRO-DUTHIE, A. C. et al. **Sustainable development opportunities within corporate social responsibility practices from LSM to ASM in the gold mining industry**. Mineral Economics, vol. 30, Issue 2, May 2017, p. 141-152.
- SANTIAGO, Luísa. **Economia Circular – CETEM**. Slides de apresentação. Rio de Janeiro: CETEM-MCTIC/EMAF, Abril, 2017, 29 p.
- STAHEL, Walter. **Economy without waste: what are the challenges and opportunities of moving towards a circular economy?** Sustainable Goals, March, 2017.
- USGS – United States Geological Survey. **Mineral Commodities Summary**. US Department of Interior/USGS: 2017, 206 p.
- UNU-UNITED NATIONS UNIVERSITY. **The global e-waste monitor 2014: quantities, flows and resources**, 2014.
- XAVIER, Lucia Helena, CORRÊA, Henrique Luiz. **Sistemas de Logística Reversa: criando cadeias de suprimento sustentáveis**. São Paulo: Atlas, 2013.
- WCEF-World Circular Economy Forum. **Summary of The World Circular Economy Forum 2017**, vol. 208, n. 20, 2017.
- WRAP - Waste & Resources Action Program. **Waste and Resources Action Plan and the Circular Economy**, 2016.

# Reologia aplicada ao desaguamento de polpas minerais para a produção de pastas

## Rheology applied to dewatering of mineral pulps to paste production

**Bruna Camara Trampus**

Bolsista Capacitação Institucional, Eng<sup>a</sup>. Química, M.Sc.

**Sílvia Cristina Alves França**

Supervisora, Eng<sup>a</sup>. Química, D.Sc.

### Resumo

A indústria mineral gera grandes quantidades de rejeito sólido, e devido aos diversos acidentes que vêm ocorrendo com as barragens convencionais, estudos buscam o desaguamento dos rejeitos antes de sua deposição. Neste trabalho foram estudadas as propriedades da lama vermelha e de um rejeito da flotação de minério sulfetado de níquel, a fim de determinar o comportamento reológico e estabilidade para disposição em barragens. Para tanto, os rejeitos foram submetidos a ensaios de floculação/sedimentação, e o sedimento foi analisado a partir de ensaios reológicos com a geometria Vane, e *slump test*, para obtenção de informações sobre tensão limite de escoamento e percentagem de abatimento do rejeito adensado, respectivamente. Os resultados mostram uma forte influência da concentração inicial de sólidos e do tipo de polímero floculante, no estado de agregação das partículas. O processo de adensamento estudado mostrou-se eficiente na agregação/sedimentação das partículas sólidas, permitindo remoção e reuso da água contida na polpa, e a produção de sedimentos que atingem uma tensão limite de escoamento estática de até 1400 Pa, muito superior à especificada para pastas minerais.

**Palavras chave:** reologia; pasta mineral; deposição de rejeito; tensão limite de escoamento; reuso de água.

### Abstract

The mineral industry generates large amounts of tailings, and because of many accidents that have occurred with conventional dams, studies have focused on tailings dewatering before their deposition. This study evaluates the properties of red mud and nickel tailings, to determine their rheological behavior and stability for disposal in dams. For this, the tailings were submitted to flocculation/sedimentation tests, and the sediment was analyzed from rheological tests with the vane technique and slump test, in order to obtain information about yield stress and slump height, respectively. The results showed a strong influence of the initial solids concentration and the flocculant polymers type, on the particle aggregation. The densification processes studied were efficient on the particles aggregation/sedimentation, allowing water recycling contained in the slurry, and the production of sediment with static yield stress up to 1400 Pa, much higher than specified for mineral paste.

**Key words:** rheology; mineral paste; tailing disposal; yield stress; water recycling.

## 1. Introdução

A disposição dos rejeitos minerais como pastas, é uma alternativa promissora em substituição a convencional, polpas, pois aumenta a estabilidade das barragens e permite o reaproveitamento da água de processo. A polpa é caracterizada por ser um fluido newtoniano, heterogêneo, com baixa concentração de sólidos, e bombeado em regime turbulento, por bombas centrífugas, para as barragens, onde ocorre a segregação e sedimentação das partículas, gerando elevada quantidade de água sobrenadante. Já as pastas minerais são definidas como um material adensado e homogêneo, com baixo ou nenhum nível de água livre, que escoam em fluxo laminar, por meio de bombas de deslocamento positivo, sem segregação granulométrica das partículas, e quando disposto de forma suave, não apresentam drenagem significativa de água e mínima permeabilidade (BOGER, 2013).

Inúmeros fatores físico-químicos podem influenciar a floculação e o desaguamento de suspensões minerais, como, densidade de cargas, pH, concentração de sólidos, distribuição granulométrica e dosagem e estrutura do polímero floculante. Conforme as polpas são adensadas para produção das pastas, as suspensões minerais passam a se comportar como fluido não newtoniano, com tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ), que é a tensão mínima necessária para que ocorra a deformação irreversível do material. E, tendo as pastas a característica de apresentar  $\tau_0$  mínima de 200 Pa, esta variável denota a transição entre o comportamento de polpas e pastas. Assim sendo, o monitoramento desse parâmetro é fundamental para o projeto de disposição dos rejeitos como pastas minerais (BOGER, 2013; PASAPOUR *et al.*, 2014; SOFRA e BOGER, 2002).

## 2. Objetivos

Realizar o estudo das propriedades reológicas de polpas minerais e sua influência nas operações de desaguamento e produção de pastas, desenvolvendo um sistema floculante apto a alcançar simultaneamente múltiplas propriedades, como a separação sólido-líquido, recuperação de água (quantitativa e qualitativa), e formação de pastas, possibilitando a deposição de rejeitos da mineração de forma não convencional, com o propósito de minimizar os acidentes envolvendo falhas nas barragens e permitir o reuso da água de processo.

## 3. Material e Métodos

Polpas preparadas com teor de sólidos variando de 10 a 30% foram submetidas a ensaios de floculação e sedimentação descontínua, com diferentes polímeros floculantes, a fim de avaliar a influência da concentração inicial de sólidos ( $C_0$ ), e da dosagem e tipo de polímero no adensamento do sedimento.

### 3.1. Material

Os rejeitos minerais correspondem a uma amostra de lama vermelha (LV), resultante do processo Bayer de produção de alumina, proveniente de uma refinaria no estado do Pará, e rejeito da flotação de minério sulfetado de níquel (R-Ni), oriundo de uma barragem do estado de Minas Gerais. Para o preparo das polpas utilizou-se água da torneira, e como floclulantes, o polímero cartiônico Magnafloc LT 7990 (Mag), e dois polímeros aniônicos, R-10 e R-90. Todos os polímeros são produzidos pela Basf.

### 3.2. Métodos

A LV foi floclulada com o polímero Mag nas dosagens de 80 a 200 g/t, realizando-se um plano experimental fatorial completo a cinco níveis, com tréplica no ponto central e duas variáveis (Tabela 1). Além disso, foram realizados ensaios de sedimentação sem a adição de floclulante, pra cada  $C_0$ . O procedimento experimental para o R-Ni foi realizado com base no estudo de Andrade (2006). Assim sendo, polpas foram preparadas com  $C_0$  de 10, 15 e 23%, e submetidas a ensaios de floclulação com os polímeros aniônicos, R-10 e R-90. Ambos foram utilizados na dosagem de 80 g/t, que é o menor valor apresentado por Andrade (2006), com turbidez do sobrenadante e velocidade de sedimentação dos sólidos, apropriadas.

**Tabela 1.** Plano experimental fatorial completo para a LV.

Variáveis	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2
% sólidos na polpa - $C_0$ (p/p)	10	15	20	25	30
Dosagem de polímero (g/t)	80	110	140	170	200

#### 3.2.1. Caracterização dos rejeitos minerais

Os rejeitos foram caracterizados em termos de distribuição granulométrica, com o equipamento Mastersize 2000, e de densidade de carga superficial, no Zetasizer nano series, para a faixa de pH de 2 a 12, utilizando-se soluções de KCl 0,001 e 0,01 M como eletrólito indiferente e soluções diluídas de HCl e KOH para ajuste do pH.

#### 3.2.2. Floclulação e espessamento dos rejeitos

As polpas foram preparadas e flocluladas em equipamento *jar test*, no qual o polímero foi adicionado à polpa sob rotação de 300 rpm, mantendo-se a agitação durante 1 min; em seguida, a velocidade de agitação foi reduzida para 150 rpm, e a polpa agitada por mais 2 min. Transferiu-se a polpa floclulada para sedimentação em uma proveta de 2 L, permanecendo em repouso por 24 h. Após esse período, o líquido sobrenadante foi removido e os sedimentos estudados segundo as propriedades, equipamentos e técnicas apresentados a seguir.

### 3.2.3. Caracterização dos rejeitos espessados

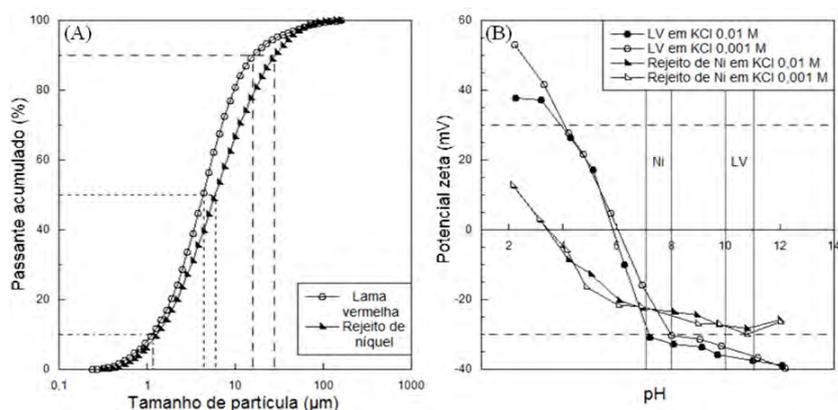
A caracterização dos sedimentos foi realizada segundo ensaios de abatimento *slump test* e reológicos. O teste de abatimento é padronizado para geometria cônica, e convencionalmente utilizado para determinar a consistência do concreto. No entanto, diferentes estudos relatam que pode ser aplicado para geometria cilíndrica e para a avaliação da consistência de polpas minerais (BOGER, 2009; CLAYTON; GRICE e BOGER, 2003; MIZANI e SIMMS, 2016). O procedimento experimental para determinação do percentual de abatimento (%ABT), é o mesmo relatado por Clayton; Grice e Boger (2013), utilizando-se um cilindro em PVC,  $H = D_{in} = 2$  in.

A  $\tau_0$  foi determinada para o sedimento de topo e de fundo da proveta, utilizando-se o reômetro RheoStress 1 da Haake, e o rotor vane. A metodologia experimental foi baseada nos estudos de Boger (2009, 2013), os quais relatam que a utilização do rotor Vane para determinação da  $\tau_0$ , impondo-se uma baixa rotação constante, é bem similar ao obtido pela curva de fluxo, além de ser utilizado para eliminar os efeitos de deslizamento, e aplicável às suspensões minerais. Assim sendo, nesse estudo, a  $\tau_0$  foi obtida por meio de ambas as técnicas: método direto e por regressão com base nos dados da curva de fluxo. No método direto, a tensão é avaliada em função do tempo, atingindo um valor de máximo, que é quando o material escoar, correspondendo a  $\tau_0$ . O ajuste dos dados da curva de fluxo foi realizado pelo modelo de Herschel-Bulkley ( $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ ). No procedimento experimental, primeiramente, a  $\tau_0$  do sedimento estruturado foi analisada aplicando uma deformação constante de 1 rpm por 180 s, sendo referida como  $\tau_0$  estática. Após isso, o sedimento foi submetido a uma taxa de cisalhamento constante de  $100 \text{ s}^{-1}$  por um período de 300 s, a fim de destruir a estrutura dos flocos e liberar a água contida. Esse sedimento tem seu ponto de fluidez referido como  $\tau_0$  dinâmica, e foi analisado por duas formas distintas: a primeira igual a anterior, e posterior a isso, realizou-se uma curva de fluxo variando a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) de 100 a  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , com 10 pontos por década, e cada ponto obtido em um intervalo máximo de 5 min.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização das amostras de rejeito mineral

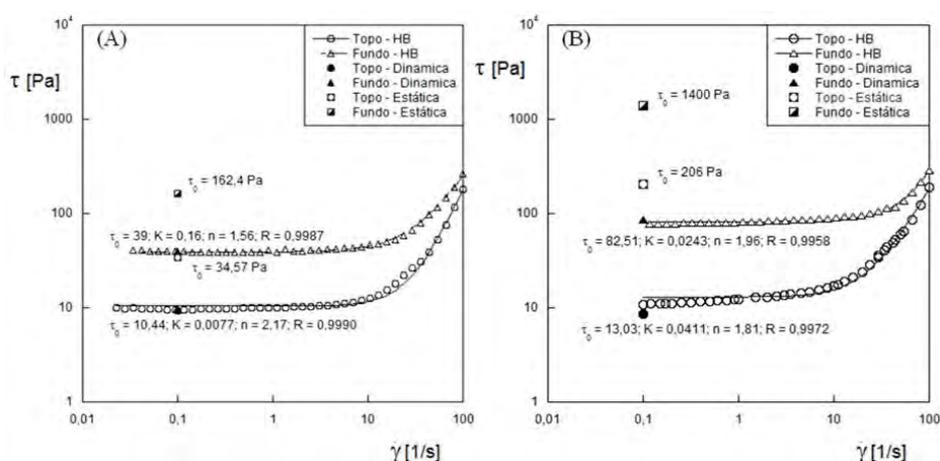
Os rejeitos estudados consistem de granulometria muito fina (Figura 1 A), e, a associação dessa característica à forte repulsão eletrostática existente em pH natural (LV:  $10,5 \leq \text{pH} \leq 11$ ; R-Ni:  $7 \leq \text{pH} \leq 8$ ), devido a densidade de cargas aniônicas (Figura 1 B), dificulta o processo de sedimentação natural e formação de sedimentos. No entanto a presença de material fino é indispensável para formação de pastas, verificando-se a necessidade do uso de flocculantes.



**Figura 1.** Caracterização dos rejeitos minerais. (A) distribuição de tamanho de partícula; (B) potencial zeta.

#### 4.2. Caracterização do rejeito espessado

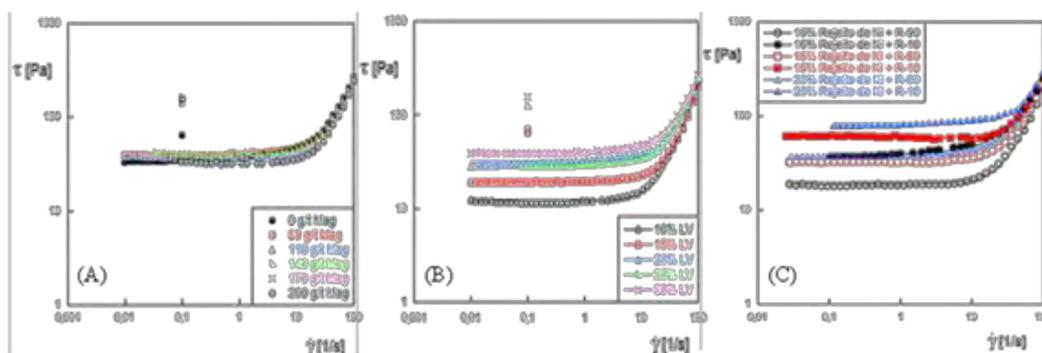
Os testes de sedimentação descontínua em escala de laboratório (proveta), foram realizados para obter informações referentes às características do *underflow* de um espessador de pastas, sob as condições estabelecidas. A Figura 2 exibe os valores de tensão para os sedimentos (topo e fundo) após floculação/sedimentação. Observa-se que em ambos os casos, as metodologias aplicadas para determinação da  $\tau_0$  dos sedimentos foram eficientes, ou seja, a  $\tau_0$  dinâmica determinada impondo-se uma deformação constante, é bem similar à obtida pela curva de fluxo, como relatado por Boger (2013). Observa-se, também, a variação da  $\tau_0$  do sedimento em função do perfil de concentração existente, devido à variação da concentração de sólidos na zona de compactação do sedimento (FRANÇA; BISCAIA e MASSARANI, 1999), e de acordo com Boger (2009, 2013) e Sofrá e Boger (2002) as propriedades de escoamento variam significativamente com a concentração de sólidos. Para os rejeitos estudados, a concentração de sólidos do sedimento ( $C_{sed}$ ) de topo, foi de até 28% menor que a do fundo, ou seja, em ambos os casos o sedimento do fundo está mais adensado, apresentando maiores valores da  $\tau_0$  (Figura 2). Em virtude disso, pode-se obter os extremos da  $\tau_0$ .



**Figura 2.** Curvas de escoamento para o fundo e o topo dos sedimentos espessados. (A) LV com  $C_0$  de 30%, e 140 g/t de Mag; (B) R-Ni com  $C_0$  de 23%, e 80 g/t de R-10.

A Figura 3 (A) mostra a dependência da  $\tau_0$ , com a dosagem de Mag para as polpas de LV. É possível observar que a adição de flocculante à polpa gera elevação da  $\tau_0$ , estática, porém o aumento da dosagem de Mag não altera os valores da  $\tau_0$ , - estática e dinâmica - do sedimento, sendo estas função da  $C_0$  (Figura 3-B). Isso ocorre porque a diferença na  $C_0$  influencia na forma e estrutura dos flocos formados, e consequentemente na velocidade de sedimentação e coesão do sedimento (PASAPOUR *et al.*, 2014). A relação da  $\tau_0$ , com a  $C_0$ , também é observada para o R-Ni na Figura 3 (C), que além disso evidencia a forte dependência com o tipo de flocculante. Observa-se na Figura 3 (C) e 4, que o R-10 promoveu maiores valores da  $\tau_0$ , - estática e dinâmica - do sedimento, alcançando 1400 e 83 Pa, respectivamente. A diferença de eficiência dos polímeros estudados para a floculação do R-Ni pode ser explicada pela diferença de interações polímero-partícula (JARVISA *et al.*, 2005). Contudo, para melhor compreensão é necessário a elucidação de suas estruturas e características. Os sedimentos de R-Ni, produzidos com ambos flocculantes, atingem a consistência de pasta, apresentando valores da  $\tau_0$  estática superiores a 200 Pa (Figura 4-A). No entanto, a  $\tau_0$ , dinâmica alcança valores de 82,5 e 37 Pa, para o R-10 e R-90, respectivamente (Figura 4-B), indicando que no caso de completa destruição dos flocos, o sedimento não apresenta a consistência de pasta. Porém, para rejeitos pastosos, a bomba centrífuga é substituída pela de deslocamento positivo, o que faz com que a destruição dos flocos seja bem menos intensa.

A Figura 5 ilustra a interdependência entre o %ABT,  $\tau_0$  estática e dinâmica,  $C_0$  e  $C_{sed}$ . Na Figura 5 (A), observa-se que a adição de flocculante à polpa, produz sedimentos mais consistentes, o que é evidenciado pela redução do %ABT. Observa-se, também, que para a mesma  $C_0$ , o aumento da dosagem de flocculante não influencia, de maneira significativa, o empacotamento do sedimento; isso é evidenciado pela pequena redução do %ABT, corroborando com os dados obtidos de  $\tau_0$ . As Figuras 5 (B e C) exibem a mesma tendência apresentada em diferentes estudos, ou seja, nota-se que para sedimentos mais adensados (maior  $C_{sed}$ ), obtém-se maiores valores de  $\tau_0$  e a conseqüente redução do %ABT (BOGER, 2009; CLAYTON; GRICE e BOGER, 2003). Observa-se também que o estudo com R-Ni permitiu a formação de sedimentos mais coesos, ou seja, com maior  $\tau_0$  e menor %ABT, alcançando 1400 Pa e 12%, respectivamente.



**Figura 3.** Curvas de escoamento para os sedimentos espessados (fundo). (A) LV com  $C_0$  de 30%, variando a dosagem de Mag; (B) LV com 80 g/t de Mag, variando  $C_0$ ; (C)  $\tau_0$  dinâmica para o R-Ni, variando  $C_0$  e o flocculante.

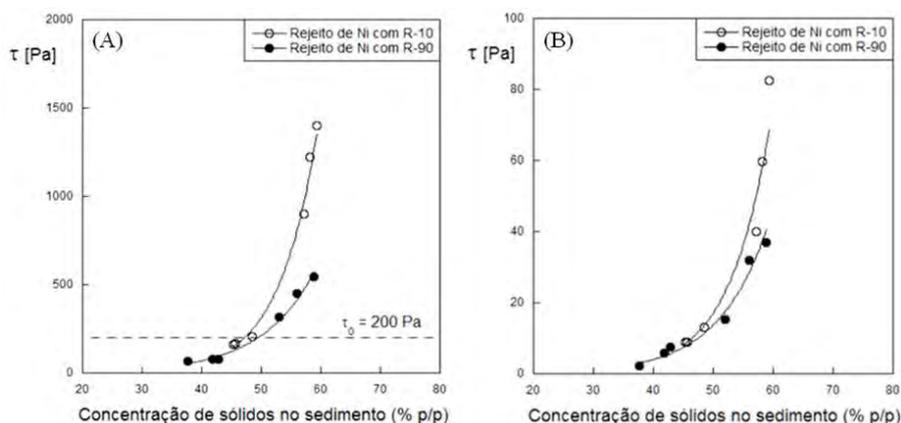


Figura 4.  $\tau_0$  como função da  $C_{sed}$  do R-Ni. (A)  $\tau_0$  estática; (B)  $\tau_0$  dinâmica.

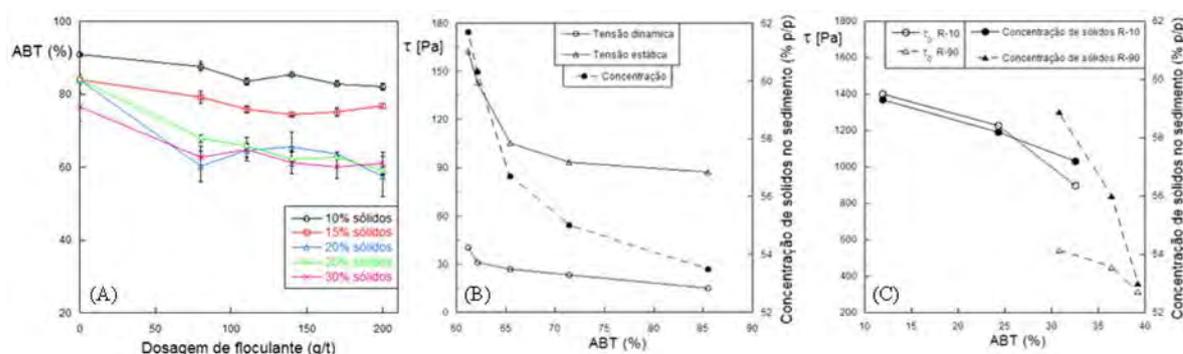


Figura 5. %ABT do sedimento (fundo) em função das variáveis estudadas. (A) dosagem de flocculante e  $C_0$  da LV; (B)  $\tau_0$ , estática e dinâmica, e  $C_{sed}$  de LV, com 140 g/t de Mag; (C) tipo de flocculante,  $\tau_0$  estática e  $C_{sed}$  do R-Ni.

## 5. Conclusão

O estudo da floculação/sedimentação da LV e R-Ni, permite a análise de que quanto maior a  $C_0$ , mais adensado e coeso é o sedimento, exibindo maior  $\tau_0$ , e menor %ABT. Verificou-se também que no caso da LV, o aumento da dosagem de magnafloc não alterou significativamente as características do sedimento, podendo-se fazer uso da menor dosagem, 80 g/t. Os polímeros R-10 e R-90 foram eficientes para floculação/sedimentação do R-Ni, proporcionando sedimentos com  $\tau_0$  estática superior à especificada para pastas. No entanto, esses valores são bem mais elevados para os sedimentos floculados com R-10, ou seja, esse polímero permite a formação de sedimentos mais coesos e estáveis. Vale ressaltar que, em todos os casos, o líquido sobrenadante apresentou turbidez abaixo de 100 NTU, o que permite a sua reutilização como água de processo. A aplicação das técnicas estudadas é viável para reduzir a quantidade de água livre bombeada para as barragens, produzindo sedimentos com características de pastas, além de permitir o reuso da água de processo.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências Bibliográficas

- Andrade, L.S. **Desaguamento de polpas minerais floculadas**. 2016. 52p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação), Universidade Federal do Rio de Janeiro - EQ/UFRJ, Rio de Janeiro (Brasil).
- Boger, D.V. Rheology and the resource industries. **Chemical Engineering Science**, v.64, p.4525–4536, 2009.
- Boger, D.V. Rheology of Slurries and Environmental Impacts in the Mining Industry. **The Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v.4, p.239-257, 2013.
- Clayton, S., Grice, T.G., Boger, D.V. Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v.70, p.3-21, 2003.
- França, S.C.A., Biscaia JR. E.C., Massarani, G. Study of batch sedimentation simulation - establishment of constitutive equations. **Powder Technology**, v.101, p.157-164, 1999.
- Jarvisa, P., Jeffersona, B., Gregoryb, J., Parsons, S.A. A review of floc strength and breakage. **Water Research**, v.39, p.3121–3137, 2005.
- Mizani, S., Simms, P. Method-dependent variation of yield stress in a thickened gold tailings explained using a structure based viscosity model. **Minerals Engineering**, v.98, p.40–48, 2016.
- Parsapour, G.A., Hossininasab, M., Yahyaei, M., Banisi S., Effect of settling test procedure on sizing thickeners. **Separation and Purification Technology**, v.122, p.87–95, 2014.
- Sofrá, F., Boger, D.V. Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. **Chemical Engineering Journal**, v.86 p.319-330, 2002.

# Aplicação das técnicas de AFM e Raman no estudo de partículas de quartzo e de hematita ultrafina por flotação

## Application of AFM and Raman Techniques in the Interaction Study of Quartz and Hematite Ultrafines during Flotation Process

**Elayne Rohem Peçanha**

Bolsista PCI, Gestora Ambiental, M.Sc.

**Marisa Bezerra de Mello Monte**

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### Resumo

Estudos relatam que a presença de finos na flotação de minério de ferro aumenta a dose necessária de amido e reduz a seletividade do processo. Além disso, o amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir em parte a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas. Este trabalho apresenta resultados teóricos e experimentais sobre a interação entre o amido e as partículas de hematita e quartzo. Uma interação atrativa entre o amido gelatinizado e a superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi predominante pela contribuição de Lifshitz-van der Waals. Por outro lado, a teoria DLVO previu uma barreira energética ( $30,7 k_B T$ ) para o sistema amido-quartzo e uma interação atrativa a curtas distâncias. As imagens de AFM indicaram modificação da superfície de hematita e quartzo após condicionamento com amido. Pela análise dos espectros Raman, observou-se que a interação hematita-amido tem caráter de ligação química entre o oxigênio alcoólico e a superfície de hematita.

**Palavras chave:** Amido, Quartzo, Hematita, Teoria DLVO, Microscopia de força atômica.

### Abstract

Studies report that the presence of slimes in iron ore flotation increases the required dose of starch and reduces process selectivity. In addition, the starch can still interact with as quartz particles and partially inhibit the adsorption of the collector, thereby decreasing a hydrophobic covering of the particles. This work presents theoretical and experimental results on the interaction between starch and particles of hematite and quartz. An attractive interaction between the gelatinized starch and hematite surface, under alkaline conditions, was predominant by contribution of Lifshitz-van der Waals. On the other hand, a DLVO theory predicted an energy barrier ( $30.7 k_B T$ ) for the starch-quartz system and an attractive interaction at short distances. The AFM images showed modification of the surface of hematite and quartz after conditioning with starch. A chemical binding character was observed for interaction between the alcoholic oxygen of the starch and the hematite surface, by the analysis of Raman spectra.

**Key words:** Starch, Quartz, Hematite, DLVO theory, Atomic force microscopy.

## 1. Introdução

A flotação catiônica reversa tem sido a rota mais utilizada para concentração de minérios itabiríticos, onde a hematita é deprimida por amido gelatinizado e o quartzo é recuperado na espuma de flotação na presença de eteramina. Para um processo seletivo, a deslamagem tem sido empregada antes da flotação (BULATOVIC, 2015). Um dos desafios dessa rota é aumentar a recuperação metalúrgica cujo fator preponderante é reduzir a perda de minerais de ferro ( $< 37 \mu\text{m}$ ) que são descartados junto com a lama (MA *et al.*, 2011).

Durante o processo de preparação do amido em solução de hidróxido de sódio, ocorre (i) a expansão dos grânulos, (ii) o rompimento dos mesmos e, (iii) liberação da amilose para a solução coloidal (ELIGWE *et al.*, 1988). A amilose, polímero que faz parte da fração solúvel do amido, possui grupamentos polares, tais como,  $-\text{COC}$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{COH}$ . Quando ocorre ionização desses grupos em solução aquosa (especialmente na faixa alcalina de pH) o amido coloidal adquire carga de superfície negativa. Porém, sua interação com superfícies minerais (em particular, óxidos de ferro), carregados negativamente, na faixa alcalina de pH, ocorre por conta das ligações de hidrogênio entre os grupos OH do amido e da superfície mineral hidratada.

Estudos relatam que a presença de finos na flotação de minério de ferro aumenta a dose necessária do amido e mesmo assim, ocorre redução na seletividade do processo (FILIPPOV *et al.*, 2010). Além da interação com a hematita, o amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir, em parte, a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas (SHRIMALI *et al.*, 2017). A ação do amido em superfície de quartzo também foi um dos temas do presente estudo.

## 2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição de ultrafinos de hematita no desempenho da flotação de partículas de quartzo com eteramina. A teoria DLVO foi aplicada para prever o comportamento das partículas de quartzo e de hematita na presença da suspensão coloidal de amido, ou seja, forças repulsivas ou atrativas. A técnica de espectroscopia Raman foi selecionada para identificar as espécies adsorvidas quimicamente na superfície da hematita. A microscopia de força atômica (AFM) serviu para obtenção de imagens microtopográficas das superfícies de quartzo e hematita na presença e na ausência da adsorção de amido coloidal.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Reagentes e Amostras Minerais

Amostras naturais de hematita e quartzo de alta pureza foram utilizadas neste trabalho possuindo os seguintes teores 96,8% e 99,3% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, os quais foram determinados pelas

técnicas de difração e fluorescência de raios-X. A seguir, as amostras foram preparadas para a obtenção de peças, de cerca de 1x1x2 cm, e embutidas em resina epóxi para ensaios em AFM e Raman. As seções de cada mineral foram, ainda, lixadas e polidas. Nos ensaios de microflotação foram usadas partículas de hematita nas faixas (-30,8 +23,1  $\mu\text{m}$ ) e (-16,9 + 11,2  $\mu\text{m}$ ) e de quartzo na granulometria entre -105+74 $\mu\text{m}$ . Os reagentes de flotação utilizados foram eteramina (FLOTIGAM EDA), da Clariant e amido de milho da Vetec. Amido gelatinizado foi previamente preparado na proporção amido: soda (5:1). Todos os outros reagentes usados eram de grau analítico

### 3.2. Ensaios de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo Patricth-Smith modificado de 250 mL de volume. O condicionamento foi realizado na própria célula, na qual se usou 2,0 g de amostra mineral e 50 mL de eletrólito ( $\text{NaCl } 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), com adição de amido ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), durante cinco minutos. A seguir, foi adicionada eteramina ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), e o sistema foi condicionado por mais um minuto. Os ensaios foram realizados em pH 10,5 e o ajuste realizado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH.

### 3.3. Estimativa das Energias de Interação

As energias de interação entre amido gelatinizado e as superfícies de hematita e quartzo foram estimadas com base na teoria DLVO (BOTERO *et al.*, 2008). O procedimento experimental e o cálculo da energia potencial para o desenvolvimento das curvas de força versus distância apresentadas no presente trabalho estão descritas no estudo de Peçanha *et al.*, (2016). A curva de van der Waals depende da constante de Hamaker individual e efetiva para sólidos e, portanto, foi necessário ser calculada para o amido gel. Os valores da constante de Hamaker individual para hematita e quartzo foram calculados por Lins (1995) e equivalem a  $25,0.10^{-20} \text{ J}$  e  $8,8.10^{-20} \text{ J}$ , respectivamente.

### 3.4. Microscopia de Força Atômica

As seções polidas foram imersas em um banho ultrassônico contendo etanol. A seguir, as amostras foram secadas por meio de um jato de gás nitrogênio. Para a obtenção de imagens de AFM, as seções polidas foram condicionadas com o amido, em pH=10,5, na concentração  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  e para um tempo de 10 min. Após esse tempo retirou-se o excesso de amido das seções polidas e as mesmas foram secadas com gás nitrogênio. As análises de AFM foram feitas no microscópio modelo 1 M plus da JPK Instruments. Imagens de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  foram obtidas em ar no modo contato intermitente e as pontas utilizadas foram da Bruker (modelo RFESP). As imagens foram analisadas por meio do programa JPK image processing V.3.

### 3.5. Espectroscopia Raman

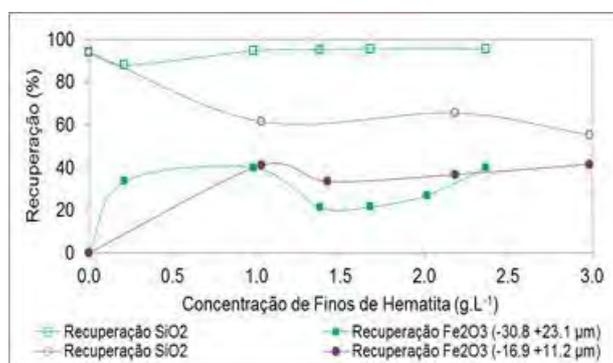
Os espectros Raman foram investigados utilizando o espectrômetro Jobin Ivon (Horiba Group) LABRAM, com laser He-Ne a 632.8nm, acoplado ao microscópio de luz polarizada OLYMPUS BX40. Foi utilizada

objetiva de 100x U.L.W.D. (abertura numérica 0.80) em baixa potência de radiação (cerca de 15 mW). Para o amido foram realizadas seis leituras de quarenta segundos, e para a hematita, dez leituras de cinco segundos. Também foi gerado um espectro Raman *in-situ* para hematita em presença de amido gel (1000 mg.L<sup>-1</sup>) após 10 min de condicionamento.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Ensaio de Microflotação

Na Figura 1 podem ser observados os resultados da flotação de quartzo em função da concentração de finos de hematita. A recuperação do quartzo não foi influenciada pela adição de finos na granulometria -30,8 +23,1 µm e para uma adição máxima de 3 g.L<sup>-1</sup>. Por outro lado, com a adição de finos na granulometria -16,9 +11,2 µm foi observada uma redução significativa na recuperação de quartzo que passou de 95% para valores próximos de 60%. Além disso, com o aumento da concentração de finos no sistema, as partículas de hematita que deveriam ter sido afundadas, foram recuperadas na espuma de flotação. Há diversos mecanismos pelos quais partículas finas podem ser coletadas nos concentrados por flotação: (i) arraste mecânico (processo não seletivo); (ii) flotação verdadeira (a etapa de condicionamento aplicado torna o mineral seletivamente hidrofóbico) e; iii) agregação entre os finos e o mineral hidrofobizado (heterocoagulação) (DUARTE e GRANO *et al.*, 2007). As partículas mais finas de hematita poderiam aderir às mais grossas de quartzo, durante o processo de flotação.

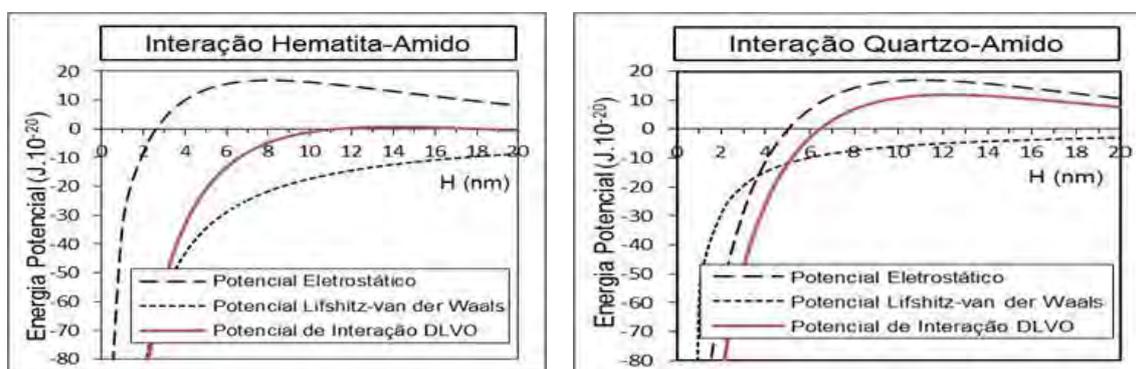


**Figura 1.** Recuperação de quartzo (-105+74 µm) e de finos de hematita na presença de 1000 mg.L<sup>-1</sup> de amido e 5 mg.L<sup>-1</sup> de eteramina e em pH 10,5, em função da concentração de finos de hematita. Em NaCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

### 4.2. Curvas de Interação DLVO

A curva de potencial de interação DLVO entre hematita e amido em função da distância pode ser observada na Figura 2A. A curva da contribuição eletrostática mostrou uma repulsão entre hematita e amido em distâncias entre 2,5 e 20 nm, aproximadamente. Entretanto, em distâncias inferiores a 2,5 nm, observa-se uma aproximação entre as duas superfícies. Neste caso, a contribuição do comprimento de Debye-Hückel (nm) é mais influente que o caráter repulsivo dos potenciais de carga obtidos por potencial

zeta para as partículas de amido e hematita. Por outro lado, uma atração entre hematita e amido foi observada na curva relativa à contribuição de Lifshitz-van der Waals, para toda a faixa de distância estudada. A curva de somatório DLVO mostrou para distâncias inferiores a 10 nm um mínimo primário extremamente negativo, onde o sistema é dito instável. Ou seja, ocorrerá adesão entre as partículas de amido e hematita. Normalmente, essa agregação é irreversível (VERWEY e OVERBEEK, 1948). A partir da Figura 2B podem ser observadas as curvas de potencial para aproximação entre quartzo e amido. Para este sistema, a curva obtida pela contribuição eletrostática indica atração para distâncias de aproximação menores que 5 nm. Ao observar a Figura 2A, o alcance desta contribuição foi de 2,5 nm para o sistema hematita-amido. Assim, o alcance da força eletrostática foi maior para o sistema quartzo-amido (5 nm). Já o potencial de interação Lifshitz-van der Waals apresentou contribuição atrativa em toda a faixa de distância estudada. A curva obtida para a interação DLVO entre quartzo e amido apresentou uma barreira energética de  $11,9 \cdot 10^{-20}$  J. Em termos de energia térmica<sup>1</sup> essa barreira equivale a  $30,7 k_B T$ . De acordo com Verwey e Overbeek (1948) e Lu *et al.* (2005), em geral não há adesão para sistemas estáticos se uma barreira energética potencial for maior que  $15 k_B T$ . Entretanto, a turbulência dos ensaios de flotação pode influenciar para que ocorra o rompimento dessa barreira. Se a barreira for vencida, a interação DVLO prevê adesão entre amido e quartzo com mínimo primário extremamente negativo (irreversível).

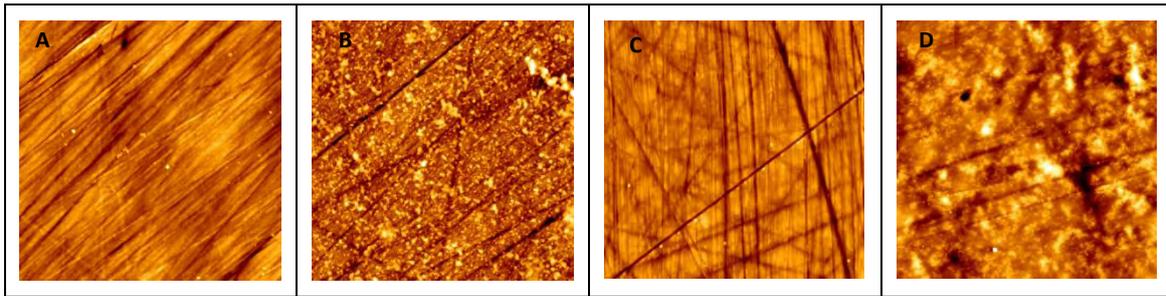


**Figura 2.** Curva de energia em função da distância para os sistemas hematita-amido (A) e para o sistema quartzo-amido (B), ambos em pH 10,5.

#### 4.3. Microscopia de Força Atômica

As imagens de AFM obtidas neste estudo podem ser observadas na Figura 3 para as seções polidas de quartzo e hematita originais e após a interação com o amido gelatinizado. Conforme mostrado nas Figuras 3A e 3C, respectivamente, as superfícies de quartzo e hematita são planas. Na presença de amido gel, foram observados aglomerados (Figura 3B), em forma de ilhas na superfície de quartzo. Por outro lado, a interação entre o amido e a superfície da hematita proporcionou um recobrimento homogêneo sobre toda a sua superfície.

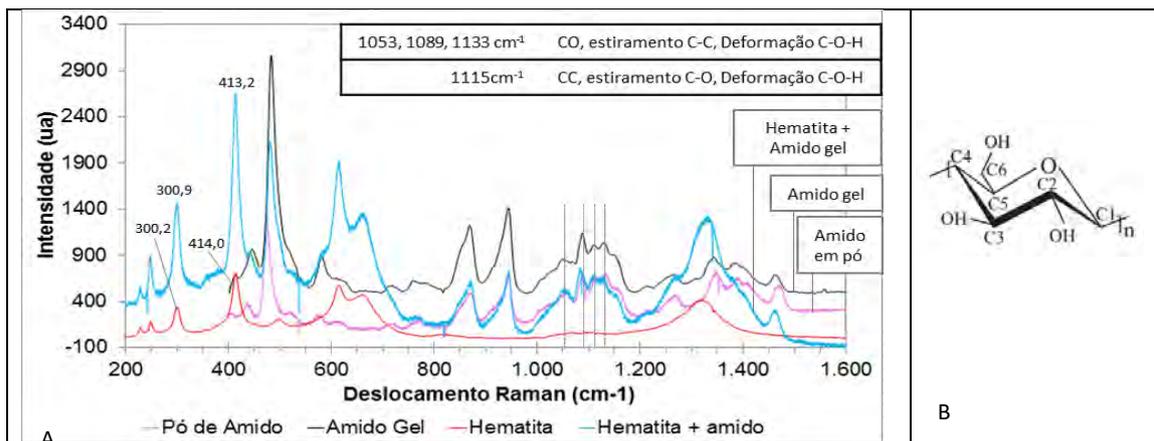
<sup>1</sup> Onde 1 kT equivale a  $4,11 \cdot 10^{-21}$  J, em 25°C.



**Figura 3.** Imagens de topografia (5x5 nm) realizadas por AFM das superfícies de (A) quartzo (101), (B) quartzo (101) condicionado com amido gel, (C) hematita (001) e, (D) hematita (001) condicionada com amido gel.

#### 4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia vibracional tem sido amplamente aplicada no estudo de adsorção em interfaces (BEATTIE, *et al.*, 2006). Na Figura 4A são apresentados os espectros Raman para o amido em pó, amido gelatinizado, hematita e hematita com filme de amido gel. O espectro da hematita exibe sete assinaturas para a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e estão de acordo com os obtidos por outros autores (JUBB e ALLEN, 2010). Os espectros Raman, para amido em pó e gelatinizado também podem ser observados na Figura 4A e indicam perda de cristalinidade quando o pó é gelatinizado. Na Figura 4B observa-se o monômero de glicose que constitui a estrutura do amido. O espectro da interação entre amido gel e hematita apresentou variação significativa na região de deformação C-O-H e de estiramento C-C e C-O, sugerindo uma interação química, em pH alcalino, entre oxigênio alcoólico e a superfície de hematita. Moreira *et al.* (2017) corroboraram essa indicação a partir de espectroscopia de infravermelho e XPS. Weissenborn *et al.* (1995) sugeriram uma complexação entre o ferro presente na hematita e os oxigênios ligados aos C2 e C3.



**Figura 4.** (A) Espectros Raman obtidos para amido em pó; filme de amido gel; superfície de hematita e; hematita na presença de amido gel *in situ* (1 g.L<sup>-1</sup>) registrada após 20 minutos de adsorção e em pH 10,5. (B) monômero da amilose (glicose).

## 5. Conclusão

A recuperação de quartzo não foi influenciada pela adição de hematita na granulometria  $-30,8 +23,1 \mu\text{m}$  e na faixa de concentração de finos avaliada. Por outro lado, com a adição de finos, na granulometria  $-16,9 +11,2 \mu\text{m}$ , foi observada uma redução significativa na recuperação de quartzo que passou de 95% para valores próximos de 60%. Além disso, as partículas finas de hematita tiveram uma recuperação na espuma em torno de 35%, diminuindo a seletividade da flotação. Foi possível prever a partir da curva de interação DLVO que a atração entre amido gelatinizado e hematita é estável e irreversível. Pela análise dos espectros Raman, observou-se que essa interação tem caráter de ligação química, entre oxigênio alcoólico e a superfície hidroxilada da hematita. A curva de interação DVLO prevê adesão entre amido e quartzo com mínimo primário extremamente negativo e se o sistema vencer a barreira energética de  $30,7 k_bT$  pode ocorrer a adesão.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Plano de Capacitação Institucional PCI do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação pela bolsa de Desenvolvimento Institucional concedida à um dos autores. Ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), à COPPE pelo apoio laboratorial ao Instituto Tecnológico VALE pelo Acordo de Cooperação Institucional.

## 7. Referências Bibliográficas

- BEATTIE, D.A.; LARSSON, M.L.; HOLMGREN, A.R. In situ total internal reflection Raman spectroscopy of surfactant adsorption at a mineral surface. **Vibrational Spectroscopy**. v. 41 (2) p.198-204, 2006.
- BOTERO, A.E., TOREM, M.L., MESQUITA, L.M.S. Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation. **Miner. Eng.** v. 21 (1), p. 83-92. 2008.
- BULATOVIC, S.M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice**. V.3. Peterborough, ON, Canada: Elsevier, 2015. 226p.
- DUARTE, A.C.P; GRANO, S.R. Mechanism for the recovery of silicate gangue minerals in the flotation of ultrafine sphalerite. **Miner. Eng.** v.20, p. 766-775, 2007.
- ELIGWE, C.A.;OKORIE, B.A.; CHUKWUDORUE, C.O.; ORUMWENSE, F.F.O. The Adsorption of Causticized Cassava Starch on Coal-washery Effluent Solids in Relation to Flocculation. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v.42, p.135-146, 1988.
- FILIPPOV, L.O.; FILIPPOVA, I.V.; SEVEROV, V.V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. **Miner. Eng.** v. 23 (2), 2010.
- JUBB, A.M.; ALLEN, H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite. Thin Films Produced by Vapor Deposition. **Appl. Mater. Interfaces**. v. 2, pp. 2804–2812, 2010.
- LINS, FF. **Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco**. [Tese de Doutorado]. COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro; 1995.

MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. **Int. J. Min. Process.** v.100, p.179-183, 2011.

MOREIRA, G.F.; PEÇANHA, E.R.; MONTE, M.B.M.; LEAL FILHO, L.S. STAVALE, F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. **Miner. Eng.** v.110, p.96-103, 2017.

PEÇANHA, E.R.; SCHNEIDER, C.L.; MONTE, M.B.M. Avaliação da adsorção de amido e amina na superfície de hematita e quartzo por potencial zeta. In: XIII JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES, 2016, Mendoza, Argentina. Libro de Las XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento De Minerales. Mendoza : Universidad Nacional de Cuyo, 2016. P. 127-132.

SHRIMALI, K.; YIN, X.; WANG, X.; MILLER, J.D. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.** v.522, p.642-651, 2017.

VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.T.G. **Theory of the stability of lyophobic colloids.** New York: Elsevier; 1948.

WEISSENBORN, P.K.; WARREN, L.J.; DUNN, J.G.; Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.** v.99 p.11- 27, 1995.

# Incorporação de resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais em concreto autoadensável como *Ecofiller*

## Use of natural stones processing waste as Ecofiller in self-compacting concrete

**Fábio Conrado de Queiróz**

Bolsista PCI, Tecnólogo em Construção Civil, *M.Sc.*

**Nuria Fernández Castro**

Supervisora, Engenheira de Minas, *M.Sc.*

### Resumo

O presente trabalho apresenta os resultados da primeira etapa de um estudo, em parceria entre o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, o *Istituto Internazionale del Marmo* da Itália – IS.I.M e a Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, que busca o aproveitamento dos resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais (LBRO) como Ecofiller para concreto autoadensável – CAA. O concreto autoadensável é um produto muito demandado pela construção civil por suas características de se autocompactar sem necessidade de vibração, sua fluidez, que permite o bombeamento e a adequada penetração nas estruturas metálicas das obras e por sua alta resistência quando endurecido. O CAA utiliza grandes quantidades de adições minerais, muito finas, semelhantes às LBRO. Por outro lado, estima-se que mais de 2Mt de LBRO sejam produzidas no Brasil anualmente as quais não tem utilização e são depositadas em aterros, embora alguns estudos já apontem sua adequação para uso como filler. Para isso está sendo elaborado um mapa (SIG) de disponibilidade de resíduos com localização, quantidades e características e foram já caracterizados 14 aterros de LBRO no sul do Espírito Santo e 20 amostras de resíduos, organizados por tipos de material e tecnologia de beneficiamento utilizada. Nas amostras coletadas foram realizadas análises granulométricas, químicas, mineralógicas e de densidade. Os resultados preliminares são muito promissores, especialmente devido à granulometria dos materiais, com  $d_{50} \approx 20 \mu\text{m}$  e  $d_{90} < 120 \mu\text{m}$  sendo, teoricamente, muito adequados a esse tipo de utilização. A segunda etapa do estudo está iniciando, na ABCP, com a preparação de misturas de concreto com filler de três tipos de LBRO e análise do CAA produzido.

**Palavras chave:** Resíduos, LBRO, concreto autoadensável, ecofiller.

### Abstract

This study presents the results of the first stage of a research project of the Centre for Mineral Technology – CETEM, *Istituto Internazionale del Marmo* of Italy - IS.I.M and the Brazilian Portland Cement Association - ABCP partnership, aiming the use of natural stones' processing wastes (LBRO) as Ecofiller for self-compacting concrete - SCC. Self-compacting concrete is a product demanded by the building industry for its characteristics of compaction by its own weight, without the need for vibration, its fluidity, which allows pumping and proper penetration in the formworks and its strength when hardened. The SSC uses large amounts of mineral additions, very fine-grained, similar to the LBRO. On the other hand, it is estimated that more than 2Mt of LBRO are produced annually in Brazil, which are not used and are storage in licensed deposits, although some studies already indicate their suitability for use as a filler. To this end, a map (GIS) of waste availability with location, quantities and characteristics is being elaborated and 14

LBRO deposits in the south of Espírito Santo have been characterized and 20 waste's samples, of various types of material and processing technology used, were analyzed. The collected samples were analyzed regarding particle-size, chemical and mineralogical composition, and density. Preliminary results are very promising, especially due to the grain-size of the materials, with  $d_{50} \approx 20 \mu\text{m}$  and  $d_{90} < 120 \mu\text{m}$  being theoretically very suitable for this type of use. The second stage of the study is starting, at ABCP, with the preparation of concrete mixtures with filler of three types of LBRO and analysis of the produced SCC.

**Key words:** Natural stones wastes, self-compacting concrete, ecofiller.

## 1. Introdução

O Brasil produziu, em 2016, 9,3 Mt de rochas ornamentais (ABIROCHAS, 2017). Do total produzido, na nossa estimativa, 80% são de material beneficiado, constituindo-se de chapas serradas e polidas. Atualmente há três tipos de equipamentos (teares) para o desdobramento em chapas dos blocos extraídos das pedreiras: os convencionais (ou multilâmina) que cortam as rochas mediante um quadro de lâminas de aço e com auxílio de uma mistura abrasiva constituída de água, gralha de aço, cal ou bentonita; os de fio diamantado (ou multifio) que serram as rochas por meio de um conjunto de fios diamantados (cabos de aço onde estão insertados segmentos constituídos de uma liga metálica com diamante industrial); e os teares diamantados (de uso comum para materiais menos abrasivos, como mármore e pedra-sabão) que consistem em um quadro de lâminas de aço com segmentos de abrasivo diamantado soldados nas lâminas. Na serragem dos blocos, 26% em volume é transformado em resíduo fino, constituído principalmente de pó de pedra (SOUZA *et al.*, 2012) mas que pode ter aporte de resíduos dos insumos de serragem (em maior proporção no caso da serragem em teares convencionais). Na fase de polimento, realizada em politrizes com abrasivos resinoides, magnesianos e diamantados, também são gerados resíduos, em torno de 100 kg/m<sup>3</sup> de bloco processado (MARCON *et al.*, 2014) que também podem incorporar resíduos de resinas utilizadas no polimento, além de resíduos dos abrasivos utilizados. Esses resíduos finos são classificados como Classe II A – não perigosos e não inertes, de acordo à Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/10), no Brasil, motivo pelo qual devem ser depositados em aterros licenciados pelos órgãos ambientais. No Espírito Santo, estado responsável por mais de 80% do beneficiamento do país, há mais de 40 aterros de lama abrasiva de rochas ornamentais (LBRO), como são denominados, licenciados pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos - IEMA, em atendimento à Instrução Normativa IEMA 12/2007. Neles, depositam-se, anualmente, cerca de 2 Mt de resíduos, de acordo também à nossa estimativa, sendo um dos grandes desafios do setor de rochas ornamentais a sua utilização, diminuindo os impactos e melhor aproveitando a matéria prima extraída. Muitos estudos, em nível acadêmico, têm sido feitos, demonstrando a viabilidade de uso desse tipo de resíduos na construção civil, por ser grande consumidora de matérias primas e pela importância ambiental da redução do consumo de cimento: o CETEM, dentre outros, estudou seu uso em argamassas, concretos, blocos e pisos (SILVA&CASTRO, 2015; REIS & CASTRO, 2015; FREIRE *et al.*, 2010; D'AGOSTIN *et al.*, 2016 ) e, tendo esses resíduos características, químicas e físicas, adequadas a

esse tipo de uso, o CETEM, por meio de um Termo de Cooperação Internacional com o *Istituto Internazionale del Marmo* – IS.I.M e a Associação Brasileira de Cimento Portland-ABCP, busca efetivar sua utilização em obras. Definiu-se o estudo para sua utilização em concreto autoadensável, em primeira instância, por ser um produto de grande demanda atualmente no mercado, tanto para lajes quanto para paredes de concreto.

Desenvolvido nos anos 1980, o concreto autoadensável – CAA, como seu nome indica, tem a propriedade de se autocompactar pelo seu próprio peso, sem necessitar de vibração. Autocompactável em estado fresco, evita a aparição de defeitos iniciais com pouca idade e, quando endurecido, apresenta resistência a fatores externos (OKAMURA&OUCHI, 1999). Utiliza-se de aditivos superplastificantes e grandes quantidades de adições minerais, com granulometria inferior à do cimento, que ocupam os vazios dotando de estabilidade e coesão à mistura, e reduzem a exudação e a segregação, servindo assim de melhoradores da viscosidade e a trabalhabilidade do CAA (CASTRO *et al.*, 2009). Elyamany e outros (2014) estudaram o efeito de diversos tipos de fillers, pozolânicos (sílica ativa ou microssílica e cinzas volantes) e não-pozolânicos (pó de mármore e pó de granito) e demonstraram que o pó de granito melhora as propriedades de resistência do concreto e diminui a segregação e a exudação, quando comparado aos fillers pozolânicos, tendo obtido CAA com menor índice de vazios e menor absorção de água. Barros (2008), em seu estudo de utilização de resíduos de corte de mármore e granito no CAA, indica que, de acordo com a literatura, diâmetros de partículas minerais de entre 80 µm e 125 µm são ideais para seu uso como filler, pois há necessidade de grande superfície específica e, mesmo tendo utilizado resíduos de tamanho até 300 µm, obteve um CAA com propriedades de durabilidade superiores aos concretos de referência.

## **2. Objetivos**

O objetivo deste projeto é caracterizar os resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais visando sua utilização como adição mineral, ECOFILLER, em concreto autoadensável, a ser testado na ABCP, e elaborar um mapa de disponibilidade dos diversos tipos de resíduos, de acordo ao Plano de Trabalho estabelecido no Termo de Cooperação CETEM-IS.I.M.-ABCP.

## **3. Material e Métodos**

Foi realizado um levantamento dos aterros licenciados no Espírito Santo, estado que concentra a maior parte do beneficiamento de rochas ornamentais do país, com dados obtidos do IEMA e das prefeituras de Cachoeiro de Itapemirim, Castelo e Vargem Alta e os responsáveis contatados solicitando sua participação. Obteve-se, nesta fase, a participação de 14 aterros, os quais foram visitados, no período de março a maio de 2017, para aplicação de um questionário, visando à caracterização dos aterros, que incluía informações como quantidades e tipos depositados, prática de separação por tipo de material ou tecnologia de beneficiamento, expectativa de vida do aterro, conhecimento de possibilidade de utilização

dos resíduos ou estudos em andamento e foram coletados 10 kg de 19 amostras dos diversos materiais disponíveis nesses aterros, conforme detalhado na Tabela 1. Foi também coletada uma amostra de serragem de quartzito em tear multifio, em uma empresa da região, por ser um material muito produzido atualmente e cujos resíduos ainda não são separados (identificada, neste trabalho, pelo código QZT 439).

**Tabela 1.** Detalhamento das amostras de resíduos coletadas nos aterros.

Quantidade de amostras	Cód.	Detalhamento
13	MIX	Resíduos misturados de serragem e polimento de todos os tipos de rochas, sem separação de tecnologia de beneficiamento.
1	SIL	Resíduos de rochas silicáticas sem separação por tecnologia de beneficiamento (serragem em teares multilâmina ou multifio e polimento).
1	CAL	Resíduos de rochas calcárias sem separação por tecnologia (serragem em teares de lâminas diamantadas e polimento).
1	TRA	Resíduos de travertinos sem separação por tecnologia (serragem em teares de lâminas diamantadas e polimento).
1	M+F	Resíduos de mármore com feldspato (serragem em teares multifio e multilâminas diamantadas e polimento).
1	MLA	Resíduos de serragem em teares multilâminas,
1	MFI	Resíduos de serragem em teares multifio diamantado, de mistura de tipos de rocha (silicáticas normalmente).

Com as informações coletadas foi elaborado um mapa de localização, quantidade e tipos de resíduos de aterros de associações, com o uso do ArcGis © que se espera completar para todo o estado.

As amostras foram preparadas no Laboratório de Rochas Ornamentais – LABRO do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/NRES, por secagem, desagregação, peneiramento em tela de 2,0 mm (10 mesh), homogeneização e quarteamento para retirada das alíquotas necessárias para a realização de: Análise química semiquantitativa (*standardless*) por fluorescência de raios X – FRX em espectrômetro (WDS-2), modelo AXIOS (Panalytical) na COAMI do CETEM-RJ; análise mineralógica por difração de raios X – DRX, pelo método do pó, em equipamento Bruker-D4 Endeavor, com software Bruker AXS Diffrac.Plus, também na COAMI do CETEM-RJ; determinação da densidade real por picnometria e análise granulométrica, em granulômetro laser, modelo Mastersizer 2000, da Malvern, no NRES do CETEM.

#### 4. Resultados e Discussão

A distribuição granulométrica de todas as amostras resultou muito semelhante, sendo as partículas muito finas, uniformes, com  $d_{10}$  próximo a 2, 5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{50} \approx 22 \mu\text{m}$  e  $d_{90}$  de 50 a 120  $\mu\text{m}$ , sendo os resíduos de corte com fio diamantado (MFI 427/2 e QTZ 428) os que apresentaram menores  $d_{90}$ , próximos a 50  $\mu\text{m}$  e a maioria das outras amostras com valores aproximados a 80  $\mu\text{m}$ , granulometria adequada para uso como filer. A densidade obtida para as amostras foi condizente com a das rochas, variando entre 2,622  $\text{g}/\text{cm}^3$  e 2,861  $\text{g}/\text{cm}^3$  e os resultados das análises químicas das amostras encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição química das amostras de LBRO coletadas.

AMOSTRA	Composição química (% de óxidos)										
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PPC
MIX 422	3,20	1,50	15,80	60,80	0,44	< 0,1	3,70	4,60	0,72	7,40	1,40
MIX 423	4,70	1,60	19,70	56,40	0,32	-	4,50	3,90	0,76	6,20	1,20
MIX 424	3,90	1,50	17,70	61,00	0,35	-	4,00	3,70	0,69	5,20	1,30
MIX 425	4,10	1,90	18,10	57,30	0,42	-	3,90	4,20	0,83	7,70	0,85
MIX 427/3	3,30	2,00	14,60	67,80	0,21	-	3,20	2,70	0,41	3,50	2,00
MIX 428/1	3,50	1,50	14,70	66,50	0,29	< 0,1	3,20	3,80	0,62	5,80	1,50
MIX 430	3,50	1,60	16,50	61,50	0,38	0,11	3,60	3,40	0,70	7,10	1,20
MIX 431	3,30	3,50	15,50	58,70	0,42	0,13	3,20	5,30	0,77	4,50	4,30
MIX 434	3,60	1,60	16,60	61,60	0,41	0,13	3,60	4,20	0,71	6,40	0,69
MIX 435	3,30	1,70	16,20	62,70	0,35	< 0,1	3,60	3,80	0,62	5,80	1,50
MIX 440	2,80	4,70	13,20	46,50	0,33	< 0,1	2,80	12,40	0,57	4,70	11,60
MIX 441	4,40	1,60	19,40	59,30	0,37	< 0,1	4,60	3,60	0,77	4,00	1,10
MIX 442	3,80	1,60	17,00	59,70	0,39	< 0,1	3,90	4,30	0,73	6,50	1,40
SIL 420/4	3,20	2,00	15,80	58,50	0,43	0,23	3,50	4,60	0,67	8,00	2,60
CAL 420/1	0,16	21,10	0,60	5,80	< 0,1	< 0,1	< 0,1	29,10	< 0,1	0,12	42,70
TRA 420/3	< 0,1	21,60	0,31	4,80	< 0,1	< 0,1	< 0,1	29,80	ND	< 0,1	43,20
M+F 420/2	1,40	12,50	5,80	27,20	< 0,1	< 0,1	1,10	21,60	< 0,1	0,65	29,30
MLA 427/1	3,40	1,40	16,40	64,20	0,23	-	3,70	3,20	0,50	5,70	0,82
MFI 427/2	3,5	0,79	14,4	72,8	0,16	-	3,3	1,5	0,34	2,1	0,76
QZT 439	<0,1	<0,1	<0,1	99,4	ND	ND	<0,1	0,14	<0,1	<0,1	0,22

Pode se observar que os materiais misturados, situação mais comum nos aterros de LBRO, têm composições semelhantes, com altos teores de SiO<sub>2</sub>, esperável por serem de origem silicática a maioria dos materiais processados na região. No caso da amostra MIX 440, a combinação de valores algo inferiores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e superior de CaO indica que houve maior contribuição de resíduos de materiais carbonáticos. Quanto à tecnologia de beneficiamento, mesmo os resíduos estando misturados, observa-se que valores mais elevados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam-se com valores mais elevados de CaO, o que pode indicar que a maioria dos resíduos dessas amostras sejam provenientes da serragem com teares convencionais, sendo parte desses óxidos provenientes dos insumos de serragem. Os resíduos de travertino e de calcários são muito semelhantes quanto à composição química, como era de se esperar e a mistura de resíduos de mármore e feldspato, realizada pelo responsável de um dos aterros, parece muito interessante para uso em rochagem, pelos conteúdos de Ca, Mg e K apresentados. O resíduo de multifio (MFI 427/2) mostra uma composição que, provavelmente, é devida à mistura de granitos comerciais e quartzitos, o que está de acordo com a prática de uso de fio diamantado: realizar a serragem de blocos de materiais mais abrasivos, como quartzitos, intercalada com serragens de granitoides de abrasividade média (granitos amarelos) e inclusive de materiais muito pouco abrasivos, como noritos, com a finalidade de manter a melhor afiação das pérolas diamantadas dos fios do tear. Quanto à possibilidade de uso como filer de concreto autoadensável, não se observa, a princípio, nenhum impedimento em função da composição química, porém deve ser verificado que não haja muito

material argiloso que possa absorver água em excesso, na mistura de concreto, e que a sílica contida nos resíduos não seja reativa ao ponto de causar a formação do gel expansivo que danifica o concreto e que é formado em reações álcali – agregados. No obstante, acredita-se que, devido à finura dos resíduos, isto não deva acontecer ao ponto de danificar o concreto. As análises mineralógicas foram condizentes com os resultados das análises químicas, revelando maior presença de minerais típicos de rochas silicáticas nas amostras de resíduos misturados (MIX), e picos de dolomita na amostra MIX 440, discutida anteriormente.

Com base nos resultados obtidos, e em discussão conjunta com os parceiros da ABCP e do IS.I.M, foram selecionados três tipos de resíduos para se continuar o estudo nos laboratórios da ABCP.

## **5. Conclusões**

Os resultados da caracterização dos diversos tipos de resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais apresentam-se muito promissores quanto à possibilidade de utilização como aditivos minerais não reativos, que podem melhorar as propriedades de trabalhabilidade, resistência e durabilidade do concreto autoadensável. No caso dos resíduos de materiais carbonáticos seu uso como ecofiller é uma alternativa sustentável à produção de filer calcário que requer de etapas de moagem para alcançar a finura requerida e que os resíduos do beneficiamento das rochas ornamentais já apresentam, podendo ser usados in natura. O uso dos resíduos de materiais misturados e os de materiais silicáticos, ainda com variações em sua composição, também parece viável, sendo necessário ainda estudar se haverá desenvolvimento de reações álcali-agregados e a influência dos materiais argilosos neles contidos. A segunda etapa deste estudo está sendo já iniciada na ABCP e o mapa continua sendo elaborado, de forma a se ter, no final do estudo um mapa de disponibilidade de matérias primas secundárias para a construção civil, pois nele constarão a localização, quantidade e características dos resíduos. O mapa será de grande importância para se avaliar a viabilidade econômica da utilização, por ser a distância aos possíveis clientes (obras), afinal, o ponto decisivo, devido aos custos de transporte.

## **6. Agradecimentos**

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM e aos aterros pela infraestrutura e apoio nas análises, aos parceiros Paolo Marone (IS.I.M), Rubens Curti, Rubens Monge e Ana Sílvia Silveira (ABCP) pelas orientações, a Riccardo (Chimica Edile) pelo entusiasmo e a os colegas do NRES pelas contribuições ao trabalho, em especial à Thalissa, Bolonini, Leo Cattabriga, Carlos Eduardo, Elton, Hieres, Saulo, Millena e Flávio.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **O setor brasileiro de rochas ornamentais**. Apresentação em reunião na APEX. Brasília, 2 de março, 2017.
- BARROS, PEDRO GUSTAVO DOS SANTOS. **Avaliação das propriedades de durabilidade do concreto auto-adensável obtido com resíduo de corte de mármore e granito**. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil : Estruturas) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2008. 101 f. : il.
- CASTRO, L. *et al.* Desempenho de concretos avançados para a construção civil, formulados a partir do método de dosagem computacional / **Cerâmica** 55 (2009) 233-251.
- D'AGOSTIN, L., VIDAL, F. W. H., CASTRO, N. F. Utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de concreto. In: Jornada de Iniciação Científica, 24. **Anais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. 5p.
- ELYAMANY HAFEZ E., ELMOATY M., ELMOATY A, BASMA MOHAMED. Effect of filler types on physical, mechanical and microstructure of self compacting concrete and Flow-able concrete - **Alexandria Engineering Journal** (2014) 53, 295–307 - <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2014.03.010>.
- FREIRE, L. C.; CASTRO, N. F.; SILVEIRA, L. L. L. Aproveitamento dos resíduos de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. In: Jornada PCI do CETEM, 2., Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2010.
- MARCON, D B.; VIDAL, F. W. H.; CASTRO, N. F. Estudo do beneficiamento do resíduo de rochas ornamentais. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22. Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.
- OKAMURA, H, OUCHI, M., Self-compacting concrete. Development, present use and future, in: **Proceedings** of first international RILEM symposium on self-compacting concrete, RILEM Publications, Stockholm, 1999,pp.3–14.
- REIS, C. F.; CASTRO, N. F. Aproveitamento dos resíduos de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. In: Jornada do PCI do CETEM, 4. Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015.
- SILVA, J. P.; CASTRO, N. F. Avaliação da viabilidade do uso de miniunidades de fabricação de argamassas com resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA DO CETEM, 04. Rio de Janeiro. **Anais**. CETEM/MCTI, 2015.
- SOUZA, D. V.; VIDAL, F. W. H.; FERNÁNDEZ CASTRO, N. Estudo comparativo da utilização de teares multilâmina e multifio no beneficiamento de rochas ornamentais. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20. Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2012.

# CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS CARREADORES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PRESENTES NOS PEGMATITOS DA MINA DA VOLTA GRANDE

## CHARACTERIZATION OF THE RARE EARTH ELEMENT MINERALS IN THE PEGMATITES FROM THE VOLTA GRANDE MINE

**Felipe Emerson André Alves**

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Geólogo, M. Sc.

**Reiner Neumann**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### Resumo

A mineralogia de metais estratégicos (Li, Sn, Nb, Ta e ETR) presentes em amostras dos fluxos de processamento do minério da mina da Volta Grande foi caracterizada por microsonda eletrônica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser. Resultados indicam que espodumênio e mica são os principais carreadores de Li e cassiterita é o principal carreador de Sn. Minerais do subgrupo da columbita e fluorcalciomicrolita são os principais carreadores de Nb e Ta, enquanto fluorapatita hospeda elevadas concentrações de ETR. A presença de fluorapatita (6,8%), espodumênio (33,8%), mica (5,5%), cassiterita (1,3%), minerais do subgrupo da columbita (1,6%) e fluorcalciomicrolita (3,1%) no rejeito proveniente do processo de beneficiamento do minério pode viabilizar o reprocessamento desse fluxo para a produção de um concentrado com alto teor de ETR e P, além da recuperação de Sn, Nb, Ta e Li.

**Palavras chave:** mina da Volta Grande; metais estratégicos; elementos terras raras; fluorapatita; pegmatito.

### Abstract

The mineralogy of strategic metals (Li, Sn, Nb, Ta and REE) of the flows of the processing plant from the Volta Grande mine was characterized by electron probe microanalysis, scanning electron microscopy coupled to energy-dispersive X-ray microanalysis and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Results indicate that spodumene and mica are the main carriers of Li and cassiterite is the main carrier of Sn. Columbite subgroup minerals and fluorcalciomicrolite are the main carriers of Nb and Ta, while fluorapatite hosts considerable and variable amounts of REE. The presence of fluorapatite (6.8 wt.%), spodumene (33.8 wt.%), mica (5.5 wt.%), cassiterite (1.3 wt.%), columbite subgroup minerals (1.6 wt.%) and fluorcalciomicrolite (3.1 wt.%) in the tailings of the concentration process opens the possibility of its reprocessing for the production of a concentrate with high REE and P grades, besides additional secondary Sn, Nb, Ta and Li recovery.

**Key words:** Volta Grande mine; strategic metals; rare earth elements; fluorapatite; pegmatite.

## 1. Introdução

A demanda por metais críticos como Li, Co, Ni, Ga, Ge, Nb, In, Sb, Ta, Re, Pt, Pd, e ETR, aumentou exponencialmente nos anos recentes devido à produção de produtos de alta tecnologia, cada vez mais comum na indústria de energia renovável. Esses metais críticos podem ser classificados em pelo menos três grupos com base na rocha fonte e depósitos: 1) metais associados a rochas máficas e ultramáficas (Pt, Pd, Cr, V, Ni); 2) metais associados com rochas alcalinas (W, Mo, Ge, Nb, Ta, In, Sb, ETR, Bi, Te, U); e 3) metais de outras rochas fontes ou múltiplas fontes (Li, Co, Ga) (WATANABE e HITZMAN, 2010).

Além dessas fontes já conhecidas para metais estratégicos, pegmatitos graníticos da classe elementos raros são conhecidos pela diversidade e concentrações de metais de interesse econômico e estratégico. Na porção sul do estado de Minas Gerais ocorre um enxame de pegmatitos mineralizados em Sn (cassiterita), Nb-Ta (minerais do subgrupo da columbita e supergrupo do pirocloro) e Li (somente nos pegmatitos da mina da Volta Grande, que apresentam grandes concentrações de espodumênio). Esses pegmatitos estão reunidos na Província Pegmatítica de São João del Rei, que ocupa uma área de aproximadamente 2500 km<sup>2</sup> e abrange as cidades de Nazareno, São Tiago, Cassiterita, São João del Rei, Ritópolis e Coronel Xavier Chaves. Entre os pegmatitos da Província, destacam-se, devido a suas grandes dimensões, os pegmatitos da mina da Volta Grande, que são atualmente lavrados para produção de Sn e Nb-Ta.

Alguns dos metais críticos anteriormente mencionados ocorrem, não só como elementos maiores, mas também como elementos traço em minerais presentes em pegmatitos. Os elementos V, Cr, Co, Ni, Ge, Sb, U e os ETR podem ser incorporados pela estrutura da apatita (HUGHES e RAKOVAN 2015), enquanto cassiterita pode acomodar Ga, Ge, Nb, In, Sb, Ta, W e ETR em variáveis proporções (GÄBLER *et al.*, 2013). Os metais Nb e Ta estão presentes como elementos majoritários, enquanto os ETR podem ocorrer como menores e traço em minerais do subgrupo da columbita (GRAUPNER *et al.*, 2010) ou minerais do supergrupo do pirocloro (ATENCIO *et al.*, 2010). As concentrações anômalas desses metais em pegmatitos ocorrem predominantemente por processos magmáticos (LINNEN; LICHTERVELD e ČERNÝ, 2012). Dessa forma, conhecer o comportamento desses elementos nos minerais anteriormente descritos pode ajudar a entender os mecanismos pelos quais eles se concentram em sistemas ígneos ou hidrotermais e, conseqüentemente, contribuir para sua prospecção, exploração e produção mineral.

## 2. Objetivos

O objetivo principal do trabalho é determinar a composição química de elementos maiores e traço da apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita presentes nos pegmatitos da mina da Volta Grande. Espera-se que esse projeto também contribua para: 1) a avaliação da distribuição de metais raros nos pegmatitos da mina da Volta Grande; 2) a avaliação da possibilidade de recuperação de ETR como subproduto da exploração do minério de Volta Grande; e 3) o desenvolvimento de métodos bem estabelecidos de análise de química mineral por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (LA-ICPMS) para minerais que não são frequentemente analisados por esse método.

### 3. Material e Métodos

O material utilizado no presente trabalho corresponde a amostras de concentrados pesados e rejeito, que foram coletadas nos fluxos de processamento do minério da mina da Volta Grande. As amostras foram separadas em iodeto de metileno ( $D=3,32 \text{ kg/L}$ ) e as frações de maior densidade foram concentradas utilizando-se ímã de ferrite (ALNICO V, Sepor Automagnet) e separador isodinâmico Frantz. Os diversos produtos foram analisados em estereomicroscópio binocular. Grãos de apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita foram selecionados e embutidos em resina epóxi para confecção de seções polidas que foram estudadas por microsonda eletrônica (EPMA), microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado após amostragem por ablação a laser (LA-ICPMS).

Análises químicas quantitativas de apatita foram realizadas no CRTi (Goiânia, GO) utilizando-se uma microsonda eletrônica JEOL JXA 8230 e empregando o procedimento de correção ZAF. As condições de análise envolveram 15 kV de aceleração potencial, 20 nA de corrente e 5  $\mu\text{m}$  de diâmetro de feixe. Os tempos de contagem no pico foram 10 s para F, Al, Mg, Na, P, Ca, S e Cl; 20 s para Sr, Si, Nd, Ba, La, Ce, Mn, Fe e Y; e 30 s para Pr, Sm e Th. Foram utilizadas as linhas de raios-X  $K\alpha$  para F, Al, Mg, Na, P, Si, Ca, S, Mn e Cl;  $L\alpha$  para Sr, Ba, Ce, La e Y;  $L\beta$  para Nd, Pr and Sm; e  $M\alpha$  para Th. A intensidade de P  $K\alpha$  foi corrigida para interferência de Y  $L\beta_1$ .

Análises químicas semiquantitativas de cassiterita e minerais do subgrupo da columbita foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia Bruker Quantax 800 com detectores de energia dispersiva Bruker Xflash 4030 ou 5010 e tecnologia SDD (*silicon drift detector*). As condições envolveram 20 kV de aceleração potencial e spot-size com tamanho 5. As análises foram realizadas com a utilização de padrões de calibração.

Análise de elementos traços em apatita por LA-ICPMS foram realizadas utilizando um laser New Wave Research 213 nm acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies 7700x. Para manter o sinal constante em altos níveis de intensidade, o laser foi ajustado para amostrar uma linha na superfície do grão mineral, com uma frequência de 10 Hz e densidade de energia de  $3 \text{ J cm}^{-2}$ . A linha ( $25 \mu\text{m} \times 2350 \mu\text{m}$ ) foi amostrada movendo um ponto com tamanho de  $25 \mu\text{m}$  com uma velocidade de  $50 \mu\text{m s}^{-1}$ . A potência de plasma foi configurada para 1550 W. Argônio foi utilizado como gás carreador ( $900 \text{ ml min}^{-1}$ ) e gás de make-up ( $600 \text{ ml min}^{-1}$ ). Os isótopos medidos foram  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and  $^{238}\text{U}$ . A concentração média de Ca medida por EPMA na apatita foi utilizada como padrão interno de composição e o vidro NIST SRM 612 foi utilizado como padrão externo de calibração. Após a análise das amostras, o vidro NIST SRM 612 foi analisado três vezes e as concentrações medidas foram semelhantes aos valores publicados (PEARSON *et al.*, 1997). Cassiterita e minerais do subgrupo da columbita também foram analisados por LA-ICPMS, porém os resultados ainda estão em processamento.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Composição química e mineralógica das amostras provenientes da mina da Volta Grande

A tabela 1 apresenta a composição química de elementos traço do pegmatito A da mina da Volta Grande, enquanto a tabela 2 apresenta a composição mineralógica das amostras do pegmatito A, seus concentrados pesados e rejeito. O pegmatito é enriquecido em Li, P, Nb, Sn e Ta. O teor total de ETR é baixo (74,6 ppm), sendo Sc o ETR mais abundante (27,6 ppm). O conteúdo de ETR leves ( $La \leftrightarrow Eu$ ) (33,0 ppm) é menor do que o de ETR pesados ( $Gd \leftrightarrow Lu + Y + Sc$ ) (41,7 ppm).

Como reflexo do alto conteúdo de Li e P, o pegmatito da mina da Volta Grande é enriquecido em espodumênio (4,9%) e apatita (0,5%), sendo que Li também pode ocorrer na mica presente nesse pegmatito (CARDOSO e NEUMANN, 2016). A composição dos concentrados pesados revelaram que cassiterita (2,2 – 16,7%) é o principal carreador de Sn, enquanto minerais do subgrupo da columbita (3,3 – 6,8%) e grupo da microlita (1,8 – 2,5%) são os principais carreadores de Nb e Ta.

O rejeito final do processo de beneficiamento realizado na mina da Volta Grande, que corresponde ao material não-magnético e de menor densidade relativa, é composto majoritariamente por ganga. Essa amostra, no entanto, apresenta ainda elevadas concentrações de espodumênio (33,8%), apatita (6,8%), mica (5,5%), minerais do grupo da microlita (3,1%), subgrupo da columbita (1,6%) e cassiterita (1,3%).

**Tabela 1.** Composição química de elementos traço do pegmatito A da mina da Volta Grande (ALVES, 2017).

Pegmatito A da mina da Volta Grande (AECA)							
Resultados expressos em ppm							
Li	Be	B	P	Sc	Zn	Rb	Sr
1731.8	149.0	13.5	450.0	27.6	70.2	3284.3	31.9
Nb	Sn	Cs	Ba	Ta	La	Ce	Pr
43.6	234.2	177.0	90.0	233.2	6.6	14.6	2.0
Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho
7.3	2.2	0.3	2.4	0.3	1.3	7.9	0.2
Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma$ ETR	Pb	Th	U
0.5	0.1	1.2	0.1	74.6	11.2	6.2	5.7

### 4.2. Composição química de apatita, cassiterita e minerais do subgrupo da columbita

#### Apatita

Foram realizadas 43 análises pontuais por EPMA em grãos de apatita. As composições químicas obtidas revelaram que a apatita da mina da Volta Grande é uma fluorapatita com fórmula química média  $(Ca_{4,747}Mn_{0,112}Na_{0,014}ETR_{0,015})\Sigma_{4,888}P_{2,871}O_{12}(F_{0,745}OH_{0,255})$ , onde OH foi calculado para  $(F + Cl + OH) = 1$ . As análises por LA-ICPMS indicaram que o conteúdo de ETR é alto e varia entre 3500 e 5800 ppm, enquanto os teores de Pb, Th e U são baixos. Apatita apresenta um enriquecimento nos ETR médios Sm (324 – 807 ppm) e Gd (419 – 919 ppm), enquanto Y (1375 – 2254 ppm) é o ETR mais abundante.

O conteúdo de Na (400 – 1100 ppm) é alto e apresenta correlação positiva com o somatório de ETR (Figura 1a), indicando que a incorporação de ETR ocorre a partir do mecanismo  $\text{Na}^+ + \text{ETR}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Ca}^{2+}$ . Os ETR na fluorapatita da mina da Volta Grande também podem ocorrer na forma de microinclusões de monazita-(Ce) e xenotímio-(Y), que apresentam elevadas concentrações desses elementos (Figura 1b).

**Tabela 2.** Composição mineralógica das amostras determinadas por difração de raios X e quantificadas pelo método de Rietveld (ALVES, 2017). Legenda: n.d. – não detectado ou abaixo do limite de detecção.

	Pegmatito	Concentrados pesados		Rejeito
		Resultados expressos em ppm		
Albita	44,5	7,7	10,2	5,5
Cassiterita	n.d.	2,2	16,7	1,3
Espodumênio	4,9	8,4	26,1	33,8
Goethita	n.d.	2,1	2,2	3,0
Grupo da Apatita	0,5	4,7	2,9	6,8
Grupo da Clorita	n.d.	n.d.	n.d.	0,2
Grupo da Granada	0,5	24,4	2,8	16,6
Grupo da Mica	5,2	2,1	0,9	5,5
Grupo da Microlita	n.d.	2,5	1,8	3,1
Grupo do Epidoto	2,7	2,2	10,7	8,4
Ilmenita	n.d.	2,4	1,7	1,7
Magnetita	0,2	n.d.	0,2	n.d.
Microclínio	8,6	3,5	n.d.	0,8
Pirita	n.d.	2,2	0,8	1,2
Piroxênio-(Ca-Fe-Mg)	1,1	4,4	1,8	0,3
Pirrotita	n.d.	3,5	0,8	n.d.
Quartzo	29,3	9,4	7,0	5,8
Subgrupo da Columbita	n.d.	3,3	6,8	1,6
Supergrupo do Anfibólio	2,5	15,1	6,7	4,5
Total	100	100	100	100

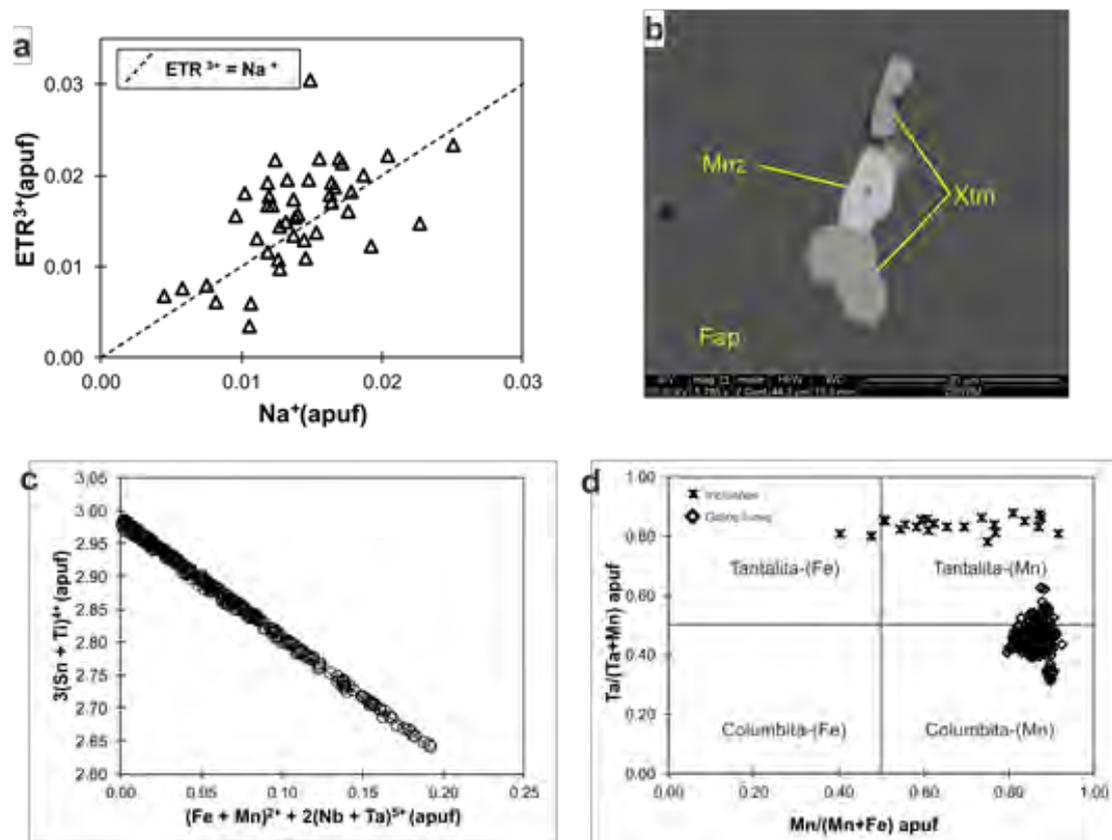
### *Cassiterita*

Foram realizadas 314 análises pontuais por MEV-EDS em grãos de cassiterita. A cassiterita da mina da Volta Grande possui a seguinte fórmula química média  $(\text{Sn}_{0,958}\text{Ta}_{0,021}\text{Fe}_{0,011}\text{U}_{0,006}\text{Nb}_{0,003}\text{Mn}_{0,002}\text{Sc}_{0,001})_{1,002}\text{O}_{2,000}$  e sua composição é consistente com o mecanismo de substituição  $3(\text{Sn} + \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow (\text{Fe} + \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb} + \text{Ta})^{5+}$  (Figura 1c). O conteúdo de Ta, Fe, Nb, U e Mn é alto e amplamente variável.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  varia entre 0 e 9,6%,  $\text{FeO}_t$  varia entre 0 e 1,7%,  $\text{UO}_2$  varia entre 0,7 e 1,4%, enquanto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{MnO}$  variam entre 0 e 1,2% e 0 e 0,8%, respectivamente. W, Sc e Ti ocorrem como elementos traço [ $\text{WO}_3$  (0 - 0,4%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (0 - 0,2%), e  $\text{TiO}_2$  (0 - 0,2%)], enquanto  $\text{ThO}_2$  não foi detectado. Minerais do subgrupo da columbita e do grupo da microlita foram observados como inclusões nas amostras de

cassiterita. As inclusões de minerais do subgrupo da columbita plotam predominantemente no campo da tantalita-(Mn) e em menores proporções no campo da tantalita-(Fe) (Figura 1d), enquanto que as composições obtidas para as inclusões de minerais do grupo da microlita classificam essas como fluorcalciomicrolita.

#### Minerais do subgrupo da columbita

Foram realizadas 278 análises pontuais por MEV-EDS em grãos de minerais do subgrupo da columbita. De forma diferente das inclusões de minerais do subgrupo da columbita presentes nas amostras de cassiterita, as composições químicas obtidas para os grãos livres de minerais do subgrupo da columbita plotaram predominantemente no campo da columbita-(Mn) e, em menor proporção, no da tantalita-(Mn) (Figura 1d). O conteúdo de  $Ta_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  é alto e varia de 37,1 a 60,1 e 21,7 a 49,6%, respectivamente.  $MnO$  varia entre 13,7 e 16,9%, enquanto  $FeO$  entre 1,4 e 3,7%.  $TiO_2$  e  $SnO$  ocorrem em menores proporções e podem chegar a até 1,0 e 1,4%, respectivamente.



**Figura 1.** (a) Correlação positiva entre Na e ETR em apatita, sugerindo a substituição  $Na^+ + ETR^{3+} \leftrightarrow 2 Ca^{2+}$ ; (b) Imagem de elétrons retroespalhados mostrando a presença de microinclusões de monazita (Mnz) e xenotímio (Xtm) em fluorapatita (Fap); (c) Correlação negativa sugerindo a substituição de  $3(Sn + Ti)^{4+}$  por  $(Fe + Mn)^{2+} + 2(Nb + Ta)^{5+}$  em cassiterita; (d) Diagrama de classificação de minerais do subgrupo da columbita.

Análises de elementos traço por LA-ICPMS foram realizadas para determinar as concentrações de Ga, Ge, In, Sb, ETR, W, Pb, Bi, Th e U em cassiterita, e ETR, W, Pb, Th e U em minerais do subgrupo da columbita. Resultados ainda estão sendo processados.

## 5. Conclusões

O corpo pegmatítico A da mina da Volta Grande é empobrecido em fases minerais essencialmente compostas por ETR. No entanto, ficou caracterizado que a fluorapatita pode acomodar variáveis proporções desses elementos em sua estrutura ou na forma de inclusões de monazita e xenotímio. A presença de fluorapatita, espodumênio e mica no rejeito proveniente da exploração do minério da mina da Volta Grande pode viabilizar o seu reprocessamento para a produção de concentrados de ETR, P e Li, respectivamente. O reprocessamento desse fluxo envolveria também a recuperação adicional de cassiterita, minerais do subgrupo da columbita e fluorcalcimicrolita.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte e bolsa. Agradecemos a Ivan Araújo e José Affonso Brod pelas análises por microsonda eletrônica no Centro para Desenvolvimento, Tecnologia e Inovação (CRTI) e a Manuel Castro Carneiro, Ana Luiza Pessanha Blanco e Lílian Silva pelas análises por LA-ICPMS no Centro de Tecnologia Mineral.

## 7. Referências Bibliográficas

- ALVES, F. E. A. **Caracterização Mineralógica do Minério de Sn-Nb-Ta-Li da Mina da Volta Grande, Com Enfoque nos Minerais Carreadores de Elementos Terras Raras**. 2017. 154f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ATENCIO, D., ANDRADE, M.B., CHRISTY A.G., GIÉRE', R., KARTASHOV, P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **The Canadian Mineralogist**, v.48, p.673-698, 2010.
- CARDOSO, C. D., NEUMANN, R. 2016. Caracterização mineralógica do minério de Li da mina da Volta Grande, Nazareno, MG. In: XXIV Jornada de Iniciação Científica do Centro de Tecnologia Mineral, 2016, Rio de Janeiro. **Série Jornada de Iniciação Científica – JIC**, 2016, p. 26-30.
- GÄBLER, H. E., REHDER, S.; BAHR, A., MELCHER, F., GOLDMANN, S. Cassiterite fingerprinting by LA-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.28, p.1247-1255, 2013.
- GRAUPNER, T., MELCHER, F., GÄBLER, H. E., SITNIKOVA, M., BRÄTZ, H., BAHR, A. Rare earth element geochemistry of columbite-group minerals: LA-ICP-MS data. **Mineralogical Magazine**, v.74, p.691-713, 2010.
- HUGHES, J.M., RAKOVAN, J.F. Structurally robust, chemically diverse: apatite and apatite supergroup minerals. **Elements**, v.11, p.165–170, 2015.
- LINNEN, R. L., LICHTERVELD, M. V., Černý, P. Granitic Pegmatites as Sources of Strategic Metals. **Elements**, v.8, p. 275-280, 2012.
- PEARCE, N. J. G., PERKINS, W. T., WESTGATE, J. A., GORTON, M. P., JACKSON, S. E., NEAL, C. R., CHENERY, S. P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. **Geostandards Newsletter**, v.21, p.115-144, 1997.
- WATANABE, Y., HITZMAN, M. W. Critical metals for the new energy future. In: 2010 GSA Denver Annual Meeting, 2010, Colorado. **Geological society of America abstracts with programs**, 2010, v. 42, n. 5, p. 334.

# O desenvolvimento sustentável e a governança do setor minerometalúrgico

## Sustainable development and governance of de mining and metallurgical sector

**Gilse Barbosa Guedes**

Bolsista PCI

**Francisco Rego Chaves Fernandes**

Supervisor, Pesquisador Sênior, D. Sc.

### Resumo

O artigo apresenta um relato sobre o surgimento, no mundo empresarial, da área Investimento Sustentável e Responsável (ISR) que é representada por alguns índices, dentre eles o *Dow Jones Sustainability* (DJSI), criado em 1999, em Nova Iorque, e o Índice de Sustentabilidade Empresarial da BM&FBOVESPA (ISE), instituído no Brasil, em 2005. Detalha-se, dentre um conjunto de informações, a metodologia do ISE (quarto índice de ações ISR instituído em âmbito mundial e o primeiro da América Latina). Apresenta-se ainda um breve relato sobre a escolha da Vale e da Petrobras para a composição do ISE, bem como a posterior decisão do conselho deliberativo (CISE) do ISE de excluir estas duas empresas do ranqueamento do índice.

**Palavras chave:** Índice de Sustentabilidade Empresarial - Investimento Sustentável e Responsável - desenvolvimento sustentável.

### Abstract

The article presents an account of the emergence of the Sustainable and Responsible Investment (ISR) area, which can be measured by some indexes, among them the Dow Jones Sustainability (DJSI), created in 1999 in New York, and the Index BM&FBOVESPA (ISE), established in Brazil in 2005. The ISE methodology, the fourth index of ISR shares to be established worldwide and the first in Latin America, will be, into a certain extent, detailed in the article. A brief report on the choice of Vale and Petrobras for ISE's composition and the subsequent decision of the ISE deliberative council (CISE) to exclude these companies, two of the largest Brazilian ones, out of the index.

**Key words:** Sustentabilidade Enterprise Index - Sustainable and Responsible Investment - Sustainable Development.

## 1. Introdução

Nas linhas de pesquisa em Ciência e Tecnologia aprovadas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) para o período de 2015-2017, destaca-se a linha estratégica de Promoção do Desenvolvimento Sustentável. Este programa prevê a realização de Estudos e Atividades no âmbito do Desenvolvimento Sustentável, o que possibilita a abertura de diferentes caminhos de pesquisa, dentre eles os referentes à área da economia no que diz respeito à sustentabilidade.

Na área econômica, um dos campos de estudo que dialoga com o desenvolvimento sustentável é o do Investimento Sustentável e Responsável (ISR), campo representado por alguns índices, dentre eles o *Dow Jones Sustainability* (DJSI), criado em 1999, em Nova Iorque, e o Índice de Sustentabilidade Empresarial da BM&FBOVESPA (ISE), instituído no Brasil, em 2005. Os índices ISR são uma interface entre o espaço das finanças e o do desenvolvimento sustentável. Para ser a temática do presente artigo, foi escolhido o ISE, o quarto índice de ações ISR a ser criado em âmbito mundial e o primeiro da América Latina.

## 2. Objetivos

O objetivo do presente artigo teve como finalidade apresentar um relato descritivo do ISE da BM&FBOVESPA, o surgimento dos índices ISR em âmbito mundial, o contexto internacional no que diz respeito ao debate sobre o desenvolvimento sustentável, além de uma abordagem sobre a participação da Vale no ISE e sobre sua posterior exclusão em 2016. Também foi destacado o caso da Petrobras, que também deixou de pertencer ao índice. Sem a pretensão de esgotar as várias possibilidades de estudo do tema, considera-se que o trabalho contribuiu para o cumprimento de etapas do projeto intitulado **O desenvolvimento sustentável e a governança do setor minerometalúrgico** ao qual a autora está vinculada.

## 3. Material e Métodos

O caminho metodológico escolhido para produzir o presente artigo foi o levantamento de dados do portal da BM&FBOVESPA e de publicações sobre ISE no portal institucional do Centro de Estudos em Sustentabilidade (GVCes) da Escola de Administração de Empresas de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas (FGV-EAESP). Também foi realizada uma pesquisa a fontes bibliográficas, a matérias publicadas em jornais e a páginas de notícias na internet.

#### 4. Resultados e Discussão

O objetivo do ISE é ser um indicador do desempenho médio das cotações de uma carteira teórica de ações de empresas de capital aberto listadas na BM&FBOVESPA. São convidadas a participar de um processo com periodicidade anual as companhias com as 200 ações mais líquidas da Bolsa na virada de cada período. Um conselho deliberativo (CISE)<sup>2</sup> do ISE escolhe empresas com base em critérios em que é avaliado o comprometimento com a sustentabilidade corporativa cujas bases são a eficiência econômica, o equilíbrio ambiental, a justiça social e a governança corporativa (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2012).

Ao ser uma ferramenta para análise comparativa da performance de empresas listadas na BM&FBOVESPA, o ISE pode servir de referencial (*benchmark*) para os chamados investimentos sustentáveis, possibilitando a comparação de práticas corporativas. Ao longo do pregão, o ISE é calculado em tempo real pela BM&FBOVESPA, tendo como base os preços dos últimos negócios efetuados no mercado à vista (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2012).

A vigência do ciclo anual da carteira, que é formada por no máximo 40 empresas, tem início na primeira segunda-feira de janeiro – ou dia subsequente em caso de não haver negociações na Bovespa na segunda - e encerra-se em janeiro do ano posterior, no dia anterior ao início do novo período da carteira. O desenho metodológico é de responsabilidade do Centro de Estudos em Sustentabilidade (GVCes) da Escola de Administração de Empresas de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas (FGV-EAESP) (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2012).

A metodologia baseia-se em um questionário para avaliar o desempenho das empresas não apenas nas tradicionais dimensões ambiental, social e econômico-financeira, conhecidas como TBL (*triple bottomline*), mas em outras quatro dimensões: Geral, Natureza do Produto, Governança Corporativa e Mudanças Climáticas. Cada dimensão é subdividida em critérios que, por sua vez, são subdivididos em indicadores (BM&FBOVESPA, 2015).

As dimensões Ambiental, Social, Econômico-financeira e de Mudanças Climáticas são organizadas em critérios que tratam, por exemplo, da gestão (indicadores de programas, metas e monitoramento). Em razão da diversidade dos setores que participam do ISE, a dimensão ambiental é subdividida em seis modelos de questionários para avaliar os aspectos ambientais conforme os seis grupos de empresas reunidos de acordo com a natureza da produção, áreas afins, etc. O setor mineral insere-se no grupo da Dimensão Ambiental B destinado às companhias de artefatos de cobre; ferro e aço; fertilizantes; minerais metálicos; petróleo e gás (exploração e ou refino); petroquímicos; e siderurgia (BM&FBOVESPA, 2015).

---

<sup>2</sup> O CISE é composto por 11 instituições: BM&FBOVESPA, Associação dos Analistas e Profissionais de Investimento do Mercado de Capitais (APIMEC), Associação Brasileira das Entidades Fechadas de Previdência Complementar (ABRAPP), Associação Brasileira das Entidades dos Mercados Financeiro e de Capitais (ANBIMA), Instituto Ethos de Empresas e Responsabilidade Social, Instituto Brasileiro de Governança Corporativa (IBGC), Instituto dos Auditores Independentes do Brasil (IBRACON), International Finance Corporation (IFC), Grupo de Instituições Fundações e Empresas (GIFE), Ministério do Meio Ambiente (MMA), Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) (MACEDO *et al.*, 2012).

A dimensão Geral avalia o comprometimento da empresa com acordos globais relacionados ao desenvolvimento sustentável e a transparência de suas ações, como a divulgação das respostas do questionário do ISE e a publicação de relatório anual de sustentabilidade, por exemplo. Quanto à dimensão Natureza do Produto, há questões que buscam obter informações das empresas sobre eventuais danos e riscos à saúde dos consumidores e de terceiros em consequência das atividades das companhias e dos produtos (BM&FBOVESPA, 2015).

Os questionários são constituídos de perguntas objetivas e são respondidas de forma voluntária pelas companhias. Além disso, é necessário que as empresas apresentem documentos com o objetivo de comprovar, de forma amostral, o que foi respondido. Tendo como base as respostas objetivas, é gerado um resultado com o desempenho quantitativo e um desempenho qualitativo com os documentos encaminhados pelas empresas. Com o conjunto de informações, é produzida uma matriz de resultados a ser analisada pelo CISE para a escolha dos integrantes da carteira anual de ações do ISE cujo cálculo e gestão técnica do índice são de responsabilidade da BM&FBOVESPA (BM&FBOVESPA, 2015; MACEDO *et al.*, 2012).

O ISE foi financiado inicialmente pela *International Finance Corporation* (IFC), braço financeiro do Banco Mundial (Bird). Como foi citado anteriormente, o primeiro índice ISR a ser criado foi o *Dow Jones Sustainability Index* (DJSI), o segundo foi o FTSE4Good na Bolsa de Londres, em 2001 e o terceiro, o JSE, em Joanesburgo, África do Sul, em 2003 (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2012).

Na época da criação do *Dow Jones Sustainability Index*, era calculado que, para cada US\$ 8 em investimentos no mercado financeiro nos Estados Unidos, US\$ 1 era aplicado nos chamados fundos éticos, ou seja, em carteira de ações associadas a princípios culturais, morais, religiosos ou de preservação ambiental. Estes fundos já apresentavam sinais de crescimento na década de 60 com a visibilidade da mobilização dos movimentos sociais pelos direitos civis, contra empresas ligadas à Guerra do Vietnã, contra o regime do *apartheid* na África do Sul, por exemplo. Nos anos que se seguiram, essa pressão foi ampliada com o aumento do espaço ocupado pela agenda internacional relacionada aos diagnósticos sobre os impactos da ação humana (MARCONDES; BACARJI, 2010).

Depois de desastres ambientais de grandes proporções, como o acidente nuclear de *Chernobyl*, na antiga União Soviética, em abril de 1986, foi divulgado um relatório da Comissão sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento da ONU denominado Nosso Futuro Comum ou Relatório *Brundtland*, introduzindo a expressão desenvolvimento sustentável, que indicava a necessidade de produção de bens para o presente sem comprometer a existência das futuras gerações (MARCONDES; BACARJI, 2010).

Já nos anos 2000 ficava mais evidente para os investidores de que era preciso ampliar a carteiras de ativos relacionados às preocupações das corporações com a responsabilidade social, no plano internacional e nacional (MARCONDES; BACARJI, 2010).

No Brasil, já foram selecionadas 12 carteiras do ISE (MACEDO *et al.*, 2012). Na carteira de 2017<sup>3</sup>, foi definido como pré-requisito para a participação no ISE o *disclosure*, ou seja, a disponibilização, pelas empresas, das respostas dos questionários. Também foram incluídos no questionário os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODSs), definidos como prioritários pela Organização das Nações Unidas (ONU). São feitas perguntas voltadas à identificação, pelas companhias, de práticas empresariais relacionadas aos ODSs, e a de indicadores e metas em relação aos ODSs e seus resultados esperados. A carteira tem representantes de 15 setores, dentre eles o de energia, de telefonia, bancos, cosméticos, papel e celulose. O setor mineral não está representado na carteira vigente, assim como na carteira do ano anterior (BM&FBOVESPA, 2016).

O ISE não restringe a participação de setores, adotando o chamado *positive screening* (cenário positivo), ao contrário de outros índices, como o FTSE4Good, que aplica o *negative screening* (cenário negativo) estabelecendo, como um de seus critérios, a exclusão automática de empresas de determinados setores, como os de armas e tabaco (SARTORE, 2011).

Embora não seja adotado nenhum critério de exclusão para a composição do ISE, as chamadas empresas elegíveis (candidatas à carteira de um determinado ano) podem deixar de compor o índice, seja por uma decisão de cada corporação ou então por não serem escolhidas pelo conselho do ISE após análise dos questionários e documentos apresentados. Escolhemos dois casos de exclusão de empresas do ISE que foram discutidos em publicações acadêmicas, veículos de imprensa e portais de notícias. Destacamos os casos da Petrobras e da Vale, duas das maiores empresas brasileiras.

O caso da Petrobras teve grande repercussão à época da decisão do CISE de não listar a companhia para a composição da carteira para o ano de 2009. Segundo Sartore (2011), apesar de seus investimentos em programas socioambientais e culturais e de seu prestígio no mercado brasileiro, a companhia hesitou em ingressar no ISE por críticas ao formato metodológico do índice, mas acabou decidindo se candidatar para ingressar no índice da BMF&FBOVESPA. Neste cenário, em 2005, a Petrobras passou a integrar o Índice de Sustentabilidade do Setor de Energia instituído pelo banco de investimento *Goldman Sachs* e, em setembro de 2006, a companhia foi listada na carteira do *Dow Jones Sustainability* (SARTORE, 2011).

A Petrobras permaneceu no ISE por dois anos consecutivos (carteiras para 2007 e 2008). Naquele contexto, organizações da sociedade civil<sup>4</sup> vinham divulgando o descumprimento, por parte da Petrobras, da resolução nº 315 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama), editada em 2002, que

---

<sup>3</sup> Na atual edição do ISE (período de 2 de janeiro de 2017 a 5 de janeiro de 2018), 34 corporações participam da carteira, tendo sido convidadas 179 empresas, das quais 41 participaram do processo (BM&FBOVESPA, 2016).

<sup>4</sup> Entre os críticos, estavam o Instituto Ethos de Empresas e Responsabilidade Social. Por questionar publicamente a participação da Petrobras no ISE, o CISE suspendeu a participação do instituto por um ano no conselho como punição pela quebra do sigilo, já que são vedadas que se tornem públicas as razões pelo ingresso ou não de uma companhia no ISE (MACEDO *et al.*, 2012).

estabelecia que o fornecimento de diesel deveria ocorrer com baixos teores de emissão de gases particulados, entre os quais o enxofre (MACEDO, *et al.*, 2012). No final de 2008, o conselho do ISE divulgou que a Petrobras estaria fora da carteira para o ano de 2009. A empresa não mais voltou a figurar nas carteiras subsequentes (MACEDO, *et al.*, 2012; SARTORE, 2011).

No caso do setor mineral, considera-se relevante lembrar o caso da participação da Vale na composição do índice. A empresa ingressou pela primeira vez no índice na carteira de 2011, sendo escolhida, sucessivamente, para compor as carteiras de 2012, 2013, 2014 e 2015. Embora figurasse na listagem das empresas elegíveis para a carteira de 2016 (cujo período base é 2015), a Vale não integrou o índice daquele ano (BM&FBOVESPA, 2016; ARARIPE, 2015; EXAME, 2015).

Seguindo o critério de sigilo, o conselho do ISE não comentou a ausência da empresa na carteira de 2016, assim como procedeu no caso da Petrobras. De acordo com Araripe (2015), analistas financeiros e especialistas em sustentabilidade avaliaram que, à época da decisão, a Vale havia tido a sua reputação abalada após a ruptura, em 5 de novembro de 2015, da barragem conhecida por Fundão, em Mariana (MG), de propriedade da mineradora Samarco, empresa controlada pela Vale e a BHP Biliton.

Antes do anúncio oficial do conselho, veículos de comunicação e sites de notícias destacavam a opinião de especialistas, que já previam que a Vale não estaria listada na carteira de 2016 em razão do caso de Mariana (EXAME, 2015). Segundo Araripe (2015), em nota, após a divulgação da carteira de 2016, o diretor de Relações com Investidores da Vale, Luciano Siani Pires, disse que a empresa entendia que a decisão do CISE refletia a reação dos conselheiros ao colapso da barragem em Mariana, acrescentando, no entanto, que a mineradora tinha compromisso com a sustentabilidade em suas operações.

## **5. Conclusão**

O relato apresentado neste trabalho indica que há um processo de formação do mercado das finanças sustentáveis no Brasil e que ainda está em curso. O ISE é uma das variáveis relevantes deste processo e pode contribuir para que haja uma melhoria contínua da governança corporativa no setor mineral e nos demais setores econômicos do País com a incorporação do desenvolvimento sustentável em todas as etapas operacionais e de gestão das empresas.

Com este estudo, pode-se também verificar que o ISE está em contínuo processo de adequação de sua metodologia, tendo sido citadas o *disclosure* e a inclusão dos ODSs nos questionários que são respondidos pelas empresas. Considera-se ainda que a apresentação dos casos da Petrobras e da Vale, que deixaram de figurar no ISE, pode servir de elementos para o debate sobre o longo caminho que as empresas precisam seguir para comprovar para a sociedade que efetivamente incorporam, em seus processos de gestão e operacionais, o desenvolvimento sustentável, em especial os ODSs, da ONU.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao orientador da minha pesquisa Francisco Rego Chaves Fernandes pela oportunidade de participar da equipe do CETEM/MCTIC, à direção do CETEM/MCTIC, aos colegas bolsistas pelo apoio e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## 7. Referências Bibliográficas

ARARIPE, S. **Vale está fora do Índice de Sustentabilidade Empresarial da BM&FBOVESPA de 2016**. 2015. Disponível em: <http://www.plurale.com.br/site/noticias-detalhes.php?cod=14534&codSecao=5>. Acesso em: 13 abr. 2017.

EXAME. **Índice de Sustentabilidade para 2016 encolhe e exclui Vale**. São Paulo: Editora Abril. 2015. Disponível em: <http://exame.abril.com.br/negocios/indice-de-sustentabilidade-para-2016-encolhe-e-exclui-vale/>. Acesso em: 13 abr. 2017.

BM&FBOVESPA. **Metodologia do Índice de Sustentabilidade Empresarial (ISE)**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2015. Disponível em: [http://www.bmfbovespa.com.br/pt\\_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm](http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm). Acesso em 15 jul. 2017.

BM&FBOVESPA. **Seleção ISE 2016/2017**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2016. Disponível em: [http://www.bmfbovespa.com.br/pt\\_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm](http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm). Acesso em 15 jul. 2017.

BM&FBOVESPA. **Seleção ISE 2010/2011**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2010. Disponível em: [http://www.bmfbovespa.com.br/pt\\_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm](http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm). Acesso em 15 jul. 2017.

MACEDO, F.; BARBOSA, H.; CALLEGARI, I.; MONZONI, M.; SIMONETTI, R. **O valor do ISE - principais estudos e a perspectiva dos investidores**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2012. Disponível em: [http://www.bmfbovespa.com.br/pt\\_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm](http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm). Acesso em 15 jul. 2017.

MARCONDES, A. W.; BACARJI, C. D. **ISE – sustentabilidade no mercado de capitais**. São Paulo: Report Editora. 2010. Disponível em: [http://www.bmfbovespa.com.br/pt\\_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm](http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm). Acesso em: 15 jul. 2017.

SARTORE, M. de S. **O contencioso sociedade – ISE – Petrobrás**. 35º Encontro Anual da ANPOCS. GT 16 – Grupos Dirigentes e Estruturas de Poder. 2011. Disponível em: <http://www.anpocs.com/index.php/35o-encontro-anual-2011>. Acesso em: 10 jul. 2017.

# Avaliação do ciclo de vida da produção de elementos de terras raras em longo prazo através do uso de um modelo dinâmico

## Life cycle assessment of the production of rare earth elements in the long term by the use of a dynamic model

**Ligia Marcela Tarazona Alvarado**

Bolsista Capacitação Institucional, Eng. Elétrica, M. Sc.

**Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima**

Supervisor, Eng. Mineral, D. Sc.

### Resumo

Os elementos terras raras (ETR) são recursos cruciais para o novo milênio por apresentarem características únicas a diversas aplicações tecnológicas. A crescente demanda por esses elementos vem associada à problemática das questões ambientais decorrentes da sua produção; por isso, estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) são necessários para se determinar os potenciais impactos gerados por essa produção. O objetivo deste trabalho é avaliar os impactos ambientais da produção de óxidos de terras raras (OTRs) a partir de um minério brasileiro utilizando a metodologia da ACV, baseada na norma ISO 14040 e uma projeção dinâmica para 10 anos. A modelagem e os cálculos do sistema em estudo foram estruturados a fim retratar as características da realidade brasileira, com a coleta de dados a partir de uma amostra de monazita do Brasil, proveniente dos resíduos do beneficiamento do nióbio. A metodologia de avaliação dos impactos utilizada foi a ReCiPe e o software utilizado para o tratamento dos dados foi o SimaPro 8.02. Os resultados mostraram o consumo significativo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e NH<sub>4</sub>OH afetam significativamente as categorias de impacto ambiental Mudanças Climáticas para a Saúde Humana, Mudanças Climáticas para os Ecossistemas e à Depleção de Combustíveis Fósseis para todos os cenários propostos.

**Palavras chave:** Avaliação do ciclo de vida; elementos de terras raras; sistemas dinâmicos minério brasileiro.

### Abstract

Rare earth elements (REEs) are crucial resources for the new millennium because they present unique characteristics to multiple technological applications. The growing demand for these elements is associated with the problems of environmental issues arising from their production. Therefore, Life Cycle Assessment (LCA) studies are necessary to determine the potential impacts generated by this production. This work evaluates the environmental impacts of rare earth oxides (REOs) production from a Brazilian ore using the LCA methodology based on ISO 14040 and a dynamic projection for 10 years. The modeling and estimation of the system of this study were structured in order to portray the characteristics of the Brazilian reality. The data was obtained via a sample of Brazilian monazite from niobium beneficiation residues. The methodology of the evaluation of the impacts used was the ReCiPe and the software used for data processing was SimaPro 8.02. The results showed significant consumption of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl and NH<sub>4</sub>OH and their significantly affect on the environmental impact categories: Climate Change for Human Health, Climate Change for Ecosystems and Depletion of Fossil Fuels for all scenarios proposed.

**Key words:** Life cycle assessment; mining; rare earth elements; system dynamics; Brazilian ore.

## 1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETRs) são definidos como 17 elementos da tabela periódica que estão presentes em minerais como a monazita, a bastnasita, o xenotímio e argilas iônicas (Koltun & Tharumarajah, 2014). Segundo Ortiz & Junior (2014), a demanda de ETRs vem se intensificando devido a suas propriedades físicas e químicas. Os ETRs estão incorporados em aplicações como supercondutores, ímãs de alto desempenho, catalisadores, entre muitas outras (Diamond, 2005). Por exemplo, a Petrobras depende de catalisadores para o refino de petróleo que são produzidos a partir de 900 toneladas de óxidos de lantânio (Villela, 2016).

Recentemente, no Brasil, os ETRs despertaram interesse governamental pela constatação da vulnerabilidade econômica na repentina elevação dos preços destes elementos frente ao mercado internacional. Segundo Souza & Serra (2014), há um grande potencial mineral brasileiro na extração de ETRs. Consequentemente, estes foram incluídos como mineral estratégico no Plano Nacional de Mineração-PNM 2030 (PNM, 2010) para o desenvolvimento do tecnológico-econômico do Brasil.

No entanto, Zaines *et al.* (2015) evidenciou que a extração dos óxidos de terra raras (OTRs) ocasiona graves problemas e impactos. Tais como o esgotamento de recursos naturais, poluição da água, poluição do ar e a exposição a materiais radioativos; sendo assim, é fundamental destacar a importância de quantificar os impactos à saúde humana e ao meio ambiente de toda a produção desses elementos. Visando verificar os pontos críticos da mineração, aprimorando-os para obter a uma produção mais sustentável.

Os impactos ambientais causados por um produto ou processo, podem ser quantificados e avaliados corretamente através da metodologia dita, avaliação do ciclo de vida (ACV), que considera de forma integral o consumo de recursos e todos os tipos emissões para o ambiente ao longo de todos os estágios do ciclo de vida do objeto em estudo. Particularmente, fornece uma compreensão mais abrangente do perfil ambiental da produção brasileira desses elementos e inclui detalhes específicos para o Brasil através de uma avaliação completa da produção na indústria nacional num período de 10 anos.

## 2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo avaliar os impactos ambientais da produção de OTRs, a partir de um minério brasileiro utilizando ACV, baseada na norma ISO 14040 com um modelo de sistema dinâmico ao longo de um período de 10 anos. Desta forma, as características dinâmicas e não lineares serem avaliadas. Este trabalho visa gerar uma nova base de dados para produção de OTRs, bem com os impactos ambientais em todo o seu ciclo de vida.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Avaliação do ciclo de vida da produção de OTRs a partir da monazita brasileira

Definido o modelo, foi aplicada a metodologia da avaliação do ciclo de vida com base na ISO 14040 (2009). A metodologia da avaliação do ciclo de vida (ACV) inclui as seguintes etapas: 1) definição de objetivo e escopo; 2) análise do inventário do ciclo de vida; 3) avaliação dos resultados da ACV e seus impactos sobre diferentes parâmetros ambientais; 4) interpretação, (Vahidi et al., 2016).

O objetivo do estudo é avaliar o ciclo de vida da produção de OTRs a partir de um minério brasileiro, cuja unidade funcional definida de 1866,66 ton de óxidos de terras raras provenientes da fração leve e 466,67 ton de óxidos na forma de hidróxido 466,67 ton de óxidos na forma de hidróxido úmido das frações média e pesada para uma produção total de 2800 ton referente à taxa de recuperação definida.

A modelagem da produção de OTRs a partir da monazita brasileira, proveem do resíduo do beneficiamento do nióbio de Araxá/MG. Segundo Villela, 2016, após o processamento de nióbio, 70 mil toneladas de rejeitos são encaminhadas para as barragens. Os processos necessários para a obtenção dos OTRs e suas interações estão ilustrados na Figura 1. A construção do modelo foi feita visando à separação da fração leve e da fração dita média/pesada. A fração leve é composta por quatro elementos: Lantânio La, Cério Ce, Praseodímio Pr, Neodímio Nd. A recuperação da monazita começa a partir dos rejeitos do beneficiamento do nióbio, com uma taxa de recuperação 4%.

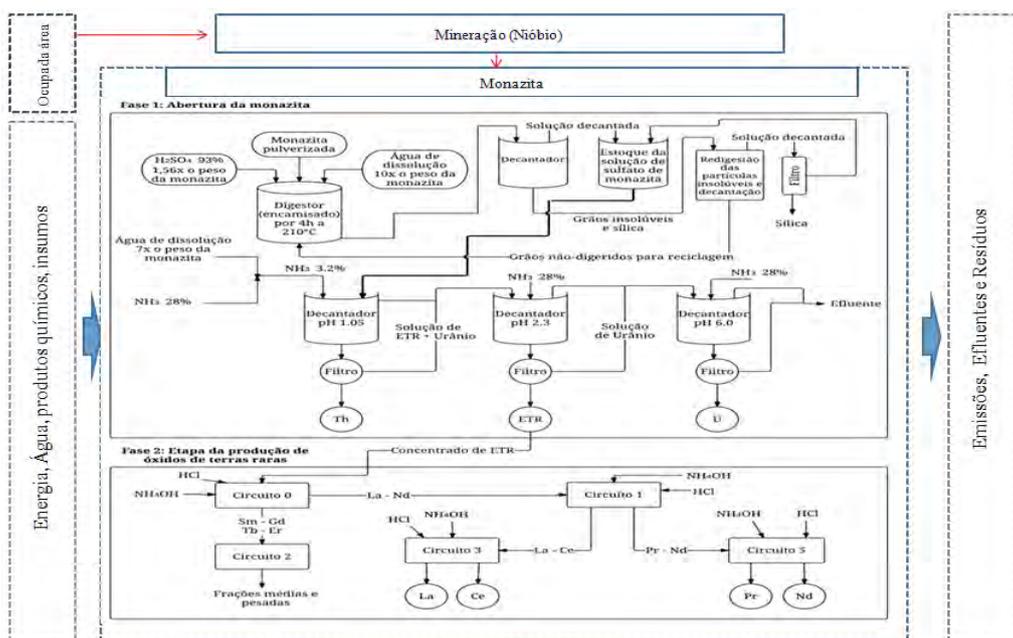


Figura 1. Modelagem do sistema da produção de OTRs.

A abertura da monazita (Fase 1) é caracterizada decomposição da monazita, com ácido sulfúrico e liberação do tório, dos ETRs e o urânio sob a forma de sulfatos ou como complexos de fosfato. Após o beneficiamento dos ETRs, o seu concentrado segue para etapa da produção de OTRs (Fase 2).

Essa solução, chamada de “cloreto normal de terras raras”, é uma solução clorídrica proveniente da abertura sulfúrica e posterior tratamento químico da monazita. Os cinco circuitos independentes da Fase 2 são os responsáveis por separar os quatro OTRs de interesse da fração leve, bem como as duas frações dos elementos restantes.

O inventário do ciclo de vida (ICV) das entradas e saídas foi feito a partir de fontes de informação publicamente disponíveis, principalmente do banco de dados Eco-Invent e aliado aos dados coletados no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM (Da Cunha & Wildhagem, 2016) usando o software SimaPro 8.02.

A metodologia de avaliação de impacto ambiental ReCiPe v1.08 foi utilizada para avaliar os dados do inventário. Foram considerados os impactos mais relevantes para cada categoria de danos: Mudanças Climáticas, Material Particulado, Mudanças Climáticas para os Ecossistemas; e finalmente Depleção de Combustíveis Fósseis. Posteriormente, foi determinado a contribuição dos insumos em cada uma das categorias de impactos ambientais. Que corresponde ao uso de hidróxido de amônio, ácido clorídrico, o hidróxido de amônio.

### 3.2. Modelagem dinâmica

Uma vez de posse do modelo estático e suas relações, a modelagem dinâmica foi desenvolvida com o auxílio do MATLAB® e seguindo a metodologia proposta por Forrester (1958). Forrester (1958) relaciona processos causais com o comportamento temporal de sistemas complexos. As estruturas do sistema conceptual são trazidas para modelos numéricos dinâmicos que podem ser usados como ferramenta de apoio à decisão, geração de diferentes cenários e análise de resultados das simulações associadas.

Adicionalmente, desenvolveu-se uma interface gráfica para auxiliar a interpretação das simulações apresentada na Figura 2. O método de integração de Euler foi utilizado com uma taxa de amostragem de um ano e com uma unidade fixa de entrada de rejeito de 70 mil ton. Desta forma, o modelo representará qual seria a variação dos indicadores de impacto após de 10 anos de produção dos OTRs. Foram criados três cenários: (1) cenário base, a partir da metodologia ReCiPe; (2) cenário da projeção dinâmica de 5 anos e (3) cenário da projeção dinâmica de 10 anos.



Figura 2. Interface Gráfica.

#### 4. Resultados e Discussão

O ICV foi estimado a partir das entradas e saídas de energia e insumos para a produção de OTRs para todos os cenários propostos, destacado na Tabela 1. Os dados para base de cálculo foram obtidos a partir de fontes de informação publicamente disponíveis. Para o cálculo do consumo de energia elétrica, foi selecionada a base de dados brasileira de energia elétrica do Eco-Invent 3, assim como todos os demais insumos do inventário; e os processos de pós-tratamento dos resíduos radioativos de tório e urânio não foram levados em conta.

**Tabela 1.** Inventário do ciclo de vida da produção de OTRs para os diferentes cenários.

Fase 1: Abertura da monazita	Unidade	Cenário base	Cenário 2	Cenário 3
		Quantidade		
Monazita	kg	4,59E+06	6,89E+07	2,53E+8
Ácido Sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%	kg	7,17E+06	1,08E+08	3,94E+8
Amônia NH <sub>3</sub> 28%	kg	9,27E+05	1,39E+07	5,10E+7
Água	L	7,81E+07	1,17E+09	4,29E+9
Saídas				
Tório	kg	1,84E+05	2,75520E+6	1,01E+7
Urânio	kg	6,89E+03	1,0332E+5	3,79E+5
Fase 2: Separação OTRs				
Ácido Clorídrico HCl 37%	L	1,51E+08	2,26E+09	8,29E+9
Hidróxido de Amônio NH <sub>4</sub> OH 25%	L	1,40E+08	2,09E+09	7,67E+9
Energia				
Eletricidade	kWh	1,28E+08	1,91E+09	7,01E+9

A Tabela 2 relaciona os impactos com os diferentes cenários propostos e os insumos que mais contribuem aos danos. Pode-se observar na Tabela 2, que uso de hidróxido de amônio e de ácido clorídrico, são responsáveis pela maior parte dos impactos ambientais nas categorias analisadas. Também que é o uso de amônia, que contribui em menor proporção em todas as categorias. A taxa média de incremento do uso dos insumos ao longo dos 10 anos avaliados é do 72%, o que representa um aumento acumulativo dos danos ocasionados ao meio ambiente.

**Tabela 2.** Relação de incremento das categorias de impacto do selecionadas do ReCipe para a análise do ICV da produção de OTRs para os diferentes cenários.

<b>Categorias de impacto</b>	<b>Insumos</b>	<b>Cenário base</b>	<b>Cenário 2</b>	<b>Cenário 3</b>
Mudanças Climáticas para a saúde humana	HCl	43%	127%	218%
	NH4SOH	45%	133%	229%
	NH3	10%	28%	48%
	Outros	2%	6%	10%
Material Particulado	HCl	51%	153%	263%
	NH4SOH	37%	110%	189%
	NH3	8%	23%	40%
	Outros	4%	13%	22%
Mudanças Climáticas para o Ecossistema	HCl	44%	131%	250%
	NH4SOH	45%	135%	232%
	NH3	10%	31%	53%
	Outros	2%	4%	7%
Depleção de combustíveis Fósseis	HCl	44%	131%	225%
	NH4SOH	50%	149%	256%
	NH3	5%	14%	24%
	Outros	1%	4%	7%

## 5. Conclusão

Neste trabalho, avaliou-se os impactos ambientais da produção de OTRs a partir de um minério brasileiro. Aplicou-se a metodologia da ACV e uma projeção dinâmica para 10 anos. As características da produção local foram inseridas ao modelo visando fornecer uma projeção mais próxima da realidade brasileira. Uma interface amigável foi fornecida para aumentar a produtividade das análises. Os resultados do inventário do ciclo de vida mostraram que o consumo de quantidades significativas de ácido clorídrico, hidróxido de amônio e amônia, são altamente contaminantes ao meio ambiente. A taxa média de incremento do uso dos insumos ao longo dos 10 anos avaliados é do 72%, acentuando assim o impacto acumulativo ambiental. Uma nova base de dados para produção de OTRs foi gerada, permitindo estender a análise dos impactos ambientais em todo o seu ciclo de vida.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq e ao CETEM, pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 14040**: Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estruturas. ABNT, 2009.
- DA CUNHA, J. W. S. D.; WILDHAGEN, G. R. da S. **Elaboração de modelo de produção de elementos e óxidos de terras raras**. CW CONSULTORIA QUÍMICA E AMBIENTAL LTDA – Relatório técnico, 21p, 2016.
- DIAMOND, J. **Collapse: How Societies Choose to Fail or Survive**. *Environmental History*, v. 10, n. 3, p. 538-540, 2005.
- FORRESTER, J. 1958. **Industrial Dynamics: A Major Breakthrough for Decision Makers**; Harvard Business Review. 36: 37-66.
- KOLTUN P, THARUMARAJAH A. **Life Cycle Impact of Rare Earth Elements**. ISRN Metallurgy [internet] 2014; [citado 2016 Dec 2]; 2014: 10p. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/907536>
- ORTIZ, C. E., & JÚNIOR, E. M. **Rare earth elements in the international economic scenario**. Revista Escola de Minas, v.67, p.361-366, 2014.
- SOUSA FILHO, Paulo C. de and SERRA, Osvaldo A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas**. Quím. Nova [online]. 2014, vol.37, n.4, pp. 753-760.
- VAHIDI, E.; NAVARRO, J.; ZHAO, F. **An Initial Life Cycle Assessment of Rare Earth Oxides Production From Ion-Adsorption Clays**. Resources, Conservation and Recycling, v.113, p 1–11, 2016.
- VILLELA, M.; **CBMM anuncia exploração de Terras Raras**. Mining.com a mine of information. Nov. 2016. Disponível em: < <http://noticiasmineracao.mining.com/2016/11/01/cbmm-surpreende-e-anuncia-exploracao-de-terras-raras/>> Acesso em: 29 Aug. 2016.
- ZAIMES, G.G.; HUBLER, B.J.; WANG, S.; KHANNA, V. **Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v.3 (2), p 237–244, 2015.

# Caracterização de minérios de terras raras utilizando diferentes métodos

## Rare earth ores characterization using different methods

**Lilian da Silva**

Bolsista de Capacitação Institucional, Química, M.Sc.

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico, D.Sc.

### Resumo

Dois métodos contendo misturas ácidas foram avaliados para a digestão de minérios de terras raras. Em um método, somente ácidos sulfúrico e fluorídrico foram utilizados enquanto que no outro método, ácido fosfórico também foi adicionado. Um total de 16 e 15 analitos (lantanídeos, Sc e Y) foram determinados nos materiais de referência certificados (MRC) NCS DC 86309 e AMIS 0355 por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), respectivamente, enquanto que os elementos majoritários (Ca, Mg, Al e Si) foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os resultados revelaram que a adição de ácido fosfórico facilitou a liberação e dissolução de elementos terras raras. Recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos foram obtidas nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente, enquanto que nenhuma recuperação satisfatória foi encontrada quando o ácido fosfórico estava ausente.

**Palavras chave:** digestão de minérios, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, minérios de terras raras.

### Abstract

Two methods containing acid mixtures were evaluated for the digestion of rare earth ores. In one method, only sulfuric and hydrofluoric acids were used whereas in the other method, phosphoric acid was also added. A total of 16 and 15 analytes (lanthanides, Sc and Y) were determined in the certified reference materials (CRM) NCS DC 86309 and AMIS 0355 by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), respectively, whereas the major elements (Ca, Mg, Al and Si) were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The results revealed that the addition of phosphoric acid facilitated the release and dissolution of rare earth elements. Satisfactory recoveries of 10 and 11 analytes were obtained in the CRMs NCS DC 86309 and AMIS 0355, respectively, while no satisfactory recovery was found when phosphoric acid was absent.

**Keywords:** ores digestion, phosphoric acid, sulphuric acid, hydrofluoric acid, rare earth ores

## 1. Introdução

Os elementos terras raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, acrescidos de ítrio (Y) e escândio (Sc), que apresentam comportamentos químicos similares (DE ANDRADE, 2013). As principais fontes de lantanídeos são materiais geológicos, e podem ser encontrados em mais de 250 minerais diferentes. Eles são utilizados em diversas aplicações tecnológicas, tais como: catalisadores, cristais geradores de *laser*, ímãs permanentes, determinação da impressão digital de amostras geoquímicas e de vinhos e como indicadores de fontes antropogênicas (JORDENS; CHENG e WATERS, 2013; PINTO; JUNIOR e SAINT-PIERRE, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011). Devido à sua importância para o avanço tecnológico, a determinação rápida e exata da concentração de ETR em amostras geológicas tem se tornado cada vez mais requisitada (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

A determinação de ETR em amostras geológicas tem se tornado um grande desafio para os químicos analíticos, principalmente devido à etapa de pré-tratamento da amostra sólida. Idealmente, o método de digestão deve garantir a transferência completa dos ETR da amostra sólida para a fase líquida. Entretanto, a digestão completa de amostras contendo ETR é complexa, já que os óxidos de lantanídeos são conhecidos como materiais refratários que exigem condições de dissolução agressivas para serem representativos do conteúdo mineral (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

Em uma recente revisão sobre a preparação de amostras para a determinação de ETR em materiais geológicos por ICP-MS, Pinto e colaboradores (2012) citaram que os procedimentos predominantemente empregados para a determinação das concentrações totais de ETR em amostras geológicas envolvem um consumo drástico de tempo e condições para assegurar a completa dissolução da matriz de silicato das amostras utilizando misturas de ácidos, principalmente HF e aquecimento. Embora o uso de HF seja essencial para a dissolução de silicatos, ETR bem como outros elementos, podem co-precipitar com Ca, Mg e Al também presentes nas amostras minerais, formando fluoretos complexos. De acordo com Abrão (1994) a adição de ácido fluorídrico ou de íons fluoreto às soluções contendo cátions trivalentes causa precipitação de fluoretos, mesmo em  $\text{HNO}_3$  3 mol L<sup>-1</sup>, o que constitui um dos testes característicos dos ETR. Entretanto, os fluoretos, especialmente dos lantanídeos pesados, são levemente solúveis em excesso de ácido fluorídrico devido à formação de complexos.

Ácido fosfórico, embora utilizado com pouca frequência, também pode dissolver silicatos seletivamente sem atacar o quartzo (DEAN, 1995). Entretanto, em análises por ICP-MS, a digestão de matrizes geológicas com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  deve ser utilizada com cautela, uma vez que pode causar erosão dos cones de níquel em concentrações maiores que 1% em solução (MESTER e STURGEON, 2003).

Ácido sulfúrico também pode ser utilizado com HF para decompor minerais resistentes, como zircão, cromita, monazita e halogenetos que ocorrem naturalmente. Esse ácido concentrado é desidratante, levemente oxidante e devido ao seu alto ponto de ebulição (338°C), ele é eficaz na remoção de flúor (MESTER e STURGEON, 2003).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das principais técnicas utilizadas para a determinação de ETR. Essa técnica é muito atrativa para análises de rotina porque apresenta muitas vantagens, quais sejam: capacidade de determinação multielementar, alta sensibilidade ( $\text{ng L}^{-1}$ ), seletividade, precisão e rapidez (PINTO; JUNIOR e SAINTPIERRE, 2012). Entretanto, apresenta algumas desvantagens, quais sejam: susceptibilidade à contaminação e presença de interferências espectrais. No caso dos ETR, as interferências existem devido à sobreposição de picos de massas dos óxidos de lantanídeos que possuem massas mais baixas sobre aqueles que possuem massas mais altas, como por exemplo, as interferências de  $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$  na medida de massa de  $^{159}\text{Tb}^+$  e de  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  na medida de massa de  $^{165}\text{Ho}^+$ . Essas interferências podem ser minimizadas utilizando uma célula de colisão ou de reação ou espectrometria de massa em tandem com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS) (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

## 2. Objetivo

Avaliar a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a uma mistura ácida contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HF para a digestão de minérios de terras raras em frascos de teflon semiabertos aquecidos com um bloco de grafite com temperatura programável.

## 3. Materiais e Métodos

Um material de referência certificado (MRC) de mineral de terras raras NCS DC 86309 e um de pegmatito AMIS 0355 contendo minerais de ETR foram utilizados para avaliar os métodos de digestão. Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) P.A, pureza 85% da Alphatec, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A, pureza 95 - 99% da Vetec e ácido fluorídrico (HF) P.A, pureza  $\geq 40\%$  da Honeywell Fluka foram utilizados nos métodos de digestão. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada em todo o trabalho. Soluções-padrão de Ca, Mg, Al, Si, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  da SpecSol foram diluídas adequadamente para o preparo das soluções-padrão intermediárias das curvas de calibração.

Uma balança analítica da Sartorius, modelo Secura 124 1-S com resolução de  $0,0001 \text{ g}$  foi utilizada para as medidas de massa dos materiais de referência. Um bloco de grafite da ODLAB COMPANY, modelo ECOPRE-II com temperatura programável foi utilizado para promover a digestão dos MRCs contidos em frascos semi-abertos de teflon.

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Agilent modelo 7700, com célula de colisão, foi utilizado para a determinação de ETR. Os gases utilizados foram: hélio (99,999%) da White Martins e argônio (99,95%) da Linde. As condições operacionais utilizadas foram: vazão do gás principal (Ar) =  $15 \text{ L min}^{-1}$ ; vazão do gás de diluição (Ar) =  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ ; vazão do gás carreador (Ar) =  $0,8 \text{ L min}^{-1}$ ; potência de rádio-frequência =  $1550 \text{ W}$ ; vazão do gás da célula de colisão

(He) = 1 L min<sup>-1</sup>; padrão interno = 5 µg L<sup>-1</sup> Ir e tempo de integração dos isótopos = 100 ms. Os isótopos monitorados foram: <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb e <sup>175</sup>Lu. A quantificação foi realizada utilizando calibração externa na faixa de 0,5 a 50 µg L<sup>-1</sup> para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram maiores que 0,999.

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos majoritários: Ca, Mg, Al e Si. Argônio (99,95%) da Linde foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min<sup>-1</sup>; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min<sup>-1</sup>; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 422,673 (Ca), 285,213 (Mg), 308,212 (Al) e 212,415 (Si). A faixa de concentração da curva analítica foi de 0,5 a 50 mg L<sup>-1</sup> para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram maiores que 0,999.

### 3.1. Métodos de digestão

Dois métodos (A e B) foram testados para a digestão dos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355. Uma alíquota de aproximadamente 100 mg de cada MRC foi medida no vaso de reação. Em seguida, foram adicionados: 4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 mL de HF + 8 mL de água (método A) e 4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 mL de HF + 4 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 4 mL de água (método B). A digestão foi realizada mediante aquecimento em bloco de grafite com rampa de aquecimento de 30 min para alcançar a temperatura de 180°C, e mantida a essa temperatura durante 3 h. Após arrefecimento a temperatura ambiente, os MRCs foram transferidos quantitativamente para frascos de polipropileno e os volumes foram completados até 50 mL com água. Após a decantação de um precipitado gelatinoso obtido em cada um dos digeridos, alíquotas dos sobrenadantes foram diluídas adequadamente com uma solução de HNO<sub>3</sub> 2% v/v para a determinação analítica dos ETR por ICP-MS e de elementos majoritários por ICP-OES. As concentrações de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nas soluções analisadas por ICP-MS foram ≤ 0,7% v/v.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Determinação dos ETR e dos elementos majoritários

A Tabela 1 apresenta as concentrações e as recuperações de 16 e 15 ETR determinados nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente. Recuperações dos analitos entre 85 e 115% foram consideradas satisfatórias. Cabe ressaltar que precipitados gelatinosos foram obtidos nos digeridos dos dois métodos de digestão (A e B). Esse fato indica que a digestão foi incompleta, e que provavelmente ocorreu precipitação de fluoretos de ETR (Abrão, 1994) e/ou co-precipitação de ETR com os elementos majoritários (Pinto *et al.*, 2012).

Recuperações não satisfatórias de todos os analitos foram obtidas em ambos MRCs, quando o método de digestão A ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ ) foi utilizado. Os analitos apresentaram baixas recuperações ( $\leq 24\%$  no NCS DC 86309 e  $\leq 50\%$  no AMIS 0355), exceto Sc, que apresentou altas recuperações (301% no DC 86309 e 551% no AMIS 0355), provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ .

A adição de ácido fosfórico (método de digestão B) facilitou a liberação e dissolução dos analitos resultando em recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos nos MRCs DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente. Apesar das diferenças de concentrações de Gd ( $1,05$  e  $27 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Tb ( $0,26$  e  $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Dy ( $0,83$  e  $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Er ( $0,2$  e  $16 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Yb ( $0,22$  e  $12,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nos MRCs AMIS 0355 e NCS DC 86309, respectivamente, esses analitos apresentaram recuperações satisfatórias. As razões entre as concentrações desses analitos nos dois MRCs variaram de 18 (Tb) a 80 (Er). Também, recuperações satisfatórias de Eu, Ho, Tm, Lu e Sc foram obtidas no MRC NCS DC 86309 e de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Y no MRC AMIS 0355.

**Tabela 1.** Concentrações e recuperações de ETR obtidas nos métodos de digestão A e B (n = 3).

NCS DC 86309					
Elemento	Valor certificado ± SD (mg kg <sup>-1</sup> )	Método A		Método B	
		Concentração ± SD (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação ± SD (%)	Concentração ± SD (mg kg <sup>-1</sup> )	Recuperação ± SD (%)
La	266 ± 17	26 ± 11	10 ± 4	105 ± 12	40 ± 5
Ce	74 ± 9	10 ± 4	14 ± 5	37 ± 4	50 ± 5
Pr	40 ± 3	7 ± 3	18 ± 8	24 ± 2	60 ± 5
Nd	146 ± 17	25 ± 10	17 ± 7	91 ± 7	62 ± 5
Sm	29 ± 2	5 ± 2	17 ± 7	21 ± 1	72 ± 3
Eu	7,0 ± 0,3	1,5 ± 0,8	21 ± 11	6,0 ± 0,3	86 ± 4
Gd	27 ± 2	5 ± 2	19 ± 7	23 ± 1	85 ± 4
Tb	4,6 ± 0,3	0,59 ± 0,53	13 ± 12	3,8 ± 0,1	83 ± 2
Dy	24 ± 2	5 ± 2	21 ± 8	21,5 ± 0,4	90 ± 2
Y	141*	7 ± 3	5 ± 2	90 ± 6	64 ± 4
Ho	4,98 ± 0,17	1,1 ± 0,6	22 ± 12	4,9 ± 0,1	98 ± 2
Er	16 ± 1*	3 ± 2	19 ± 13	13,9 ± 0,3	87 ± 2
Tm	2,1 ± 0,3	0,38 ± 0,23	18 ± 11	1,92 ± 0,03	91 ± 1
Yb	12,4 ± 0,8	3 ± 1	24 ± 8	12,6 ± 0,2	102 ± 2
Lu	1,8 ± 0,2	0,3 ± 0,2	17 ± 11	1,80 ± 0,03	100 ± 2
Sc	7,3 ± 0,5	22 ± 1	301 ± 14	7,1 ± 0,8	97 ± 11
AMIS 0355					
La	2,66 ± 0,95*	0,11 ± 0,02	4 ± 1	2,53 ± 0,064	95 ± 2
Ce	4,98 ± 1,83*	0,07 ± 0,003	1,4 ± 0,1	5,25 ± 0,045	105 ± 1
Pr	0,6 ± 0,1*	0,02 ± 0,008	3 ± 1	0,59 ± 0,011	98 ± 2
Nd	2,12 ± 0,46*	0,065 ± 0,023	3 ± 1	2,05 ± 0,04	97 ± 2
Sm	1,16 ± 0,24*	0,036 ± 0,008	3 ± 1	1,19 ± 0,053	103 ± 5
Eu	0,06 ± 0,03*	0,02 ± 0,001	33 ± 2	0,08 ± 0,005	133 ± 8
Gd	1,05 ± 0,11*	0,04 ± 0,01	4 ± 1	1,19 ± 0,04	113 ± 4
Tb	0,26 ± 0,04*	0,02 ± 0,007	8 ± 3	0,268 ± 0,010	103 ± 4
Dy	0,83 ± 0,16*	0,08 ± 0,02	10 ± 2	0,94 ± 0,028	113 ± 3
Y	4,07 ± 0,66*	0,20 ± 0,10	5 ± 2	4,359 ± 0,031	107 ± 0,8
Ho	0,06 ± 0,04*	0,014 ± 0,006	23 ± 10	0,09 ± 0,001	150 ± 2
Er	0,2 ± 0,02*	0,032 ± 0,010	16 ± 5	0,22 ± 0,01	110 ± 5
Tm	---	n.d	n.d	n.d	n.d
Yb	0,22 ± 0,04*	0,039 ± 0,012	18 ± 5	0,215 ± 0,012	98 ± 5
Lu	0,02 ± 0,03*	0,01 ± 0,005	50 ± 25	0,03 ± 0,002	150 ± 10
Sc	1,99 ± 0,002*	10,97 ± 0,23	551 ± 12	11,282 ± 0,016	567 ± 1

\* Valor informativo; n.d. não determinado.

**Tabela 2.** Concentração dos elementos majoritários presentes nos digeridos obtidos nos métodos A e B

NCS DC 86309					
Elemento	Valor certificado (%)	Método A		Método B	
		Concentração ± SD (%)	Recuperação ± SD (%)	Concentração ± SD (%)	Recuperação ± SD (%)
Ca	0,02	< L.D	n.c.	0,008 ± 0,006	40 ± 30
Mg	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,02	64 ± 14	0,09 ± 0,02	64 ± 14
Al	10,08 ± 0,08	9 ± 1	89 ± 10	7 ± 1	69 ± 10
Si	31,45 ± 0,07	26 ± 4	83 ± 13	24 ± 3	76 ± 10
AMIS 0355					
Ca	0,48 ± 0,01	0,34 ± 0,01	71 ± 2	0,35 ± 0,01	73 ± 2
Mg	0,90 ± 0,02	0,027 ± 0,0005	3 ± 0,06	0,74 ± 0,01	82 ± 1
Al	8,2 ± 0,1	3,52 ± 0,07	43 ± 1	6,18 ± 0,07	75 ± 1
Si	33,5 ± 0,4	26,4 ± 0,6	79 ± 2	24,2 ± 0,5	72 ± 1

n.c. – recuperação não calculada. L.D<sub>(Ca)</sub> = 0,006 mg L<sup>-1</sup>

Também, quando o método de digestão B foi utilizado, recuperações  $\geq 133\%$  de Eu, Ho, Lu e Sc foram obtidas no MRC AMIS 0355 enquanto que recuperações satisfatórias (entre 86 e 100%) desses elementos foram encontradas no NCS 86309. Como as razões entre as concentrações interferente/analito (Sm/Ho = 19 e Tb/Lu = 13) no AMIS 0355 são maiores do que aquelas presentes no NCS DC 86309 (Sm/Ho = 6 e Tb/Lu = 2,6), interferências espectrais de <sup>149</sup>Sm<sup>16</sup>O<sup>+</sup> e <sup>159</sup>Tb<sup>16</sup>O<sup>+</sup> provavelmente ocorreram nas medidas de massa de Ho e Lu no digerido do MRC AMIS 0355, respectivamente. Baixas recuperações ( $\leq 72\%$ ) foram obtidas para La, Ce, Pr, Nd e Sm somente no MRC NCS DC 86309.

Determinação quantitativa de Ca, Mg, Al e Si foi realizada nos digeridos obtidos nos dois métodos A (sem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e B (com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (Tabela 2) para investigar se ocorreu co-precipitação. A recuperação de Ca presente no digerido do MRC NCS DC 86309 não foi calculada, devido à sua baixa concentração não detectada pelo ICP-OES. As recuperações de Mg, Al e Si presentes nos digeridos obtidos nos métodos A e B da amostra de NCS DC 86309 foram semelhantes. A semelhança dessas recuperações não apresenta relação com as recuperações não satisfatórias de todos os ETR obtidas no método A e recuperações satisfatórias de 10 analitos no método B. Possível precipitação de fluoreto com La, Ce, Pr, Nd e Sm pode ter ocorrido no método B, devido à maior concentração desses elementos no MRC NCS DC 86309. Por outro lado, no digerido do MRC AMIS 0355 obtido no método A, as recuperações de Mg e Al foram menores (cerca de 27 e 2 vezes, respectivamente) que aquelas encontradas no método B. Portanto, co-precipitação de ETR com fluoretos complexos da matriz e/ou precipitação de fluoretos provavelmente ocorreu na digestão da amostra AMIS 0355 pelo método A. Os resultados mostraram que a digestão ácida de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos.

## 5. Conclusão

Ácido fosfórico facilitou a liberação e dissolução de ETR. Recuperações satisfatórias de 10 e 11 analitos (total de 16 e 15 analitos) foram obtidas nos MRCs NCS DC 86309 e AMIS 0355, respectivamente, enquanto que nenhuma recuperação satisfatória foi encontrada quando o ácido fosfórico estava ausente.

Escândio apresentou altas recuperações (301% para o DC 86309 e 551% para o AMIS 0355) no método A, provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ . Interferências espectrais de  $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$  e  $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$  provavelmente ocorreram nas medidas de massas de Ho e Lu no digerido do MRC AMIS 0355 obtido no método B.

Co-precipitação de ETR com fluoretos complexos da matriz e/ou precipitação de fluoretos provavelmente ocorreu na digestão do MRC AMIS 0355 pelo método A.

Os resultados mostraram que a digestão ácida de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos. Os testes com outras misturas ácidas assim como a investigação de mecanismos de reação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  continuam.

## 6. Agradecimentos

À Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) pela oportunidade, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela orientação, ao Andrey Linhares pela colaboração técnica e científica, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pelas valiosas sugestões e correções do texto, aos meus colegas de laboratório e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212p.
- DEAN, J. **Analytical Chemistry Handbook**, McGraw-Hill, New York, 1995.
- DE ANDRADE, H. P. **Terras raras**. Departamento Mineral de Produção Mineral. Sumário Mineral, 2014.
- JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.
- PINTO, F. G.; JUNIOR, R. E.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by icp-ms: a critical review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.
- WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; TURGEON, K.; BAZIN, C.; LARIVIÈRE, D. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 33-41, 2017.
- ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373–2390, 2011.

# Desenvolvimento metodológico do ensaio de polimento para rochas ornamentais carbonáticas

## Methodological development of carbonatic dimension stones polishing test

**Marília Lopes de Souza**

Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### Resumo

Rochas carbonáticas e silicáticas apresentam propriedades diferentes, que exigem procedimentos diferentes na etapa de polimento de chapas de rochas ornamentais. O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolveu um simulador de polimento de rochas ornamentais (S-PRO) que permite estudar, em laboratório, as condições de polimento empregadas em politrizes na indústria. O presente trabalho descreve as melhorias e adaptações realizadas no S-PRO para permitir sua utilização com mármore, e apresenta os resultados das primeiras atividades realizadas neste equipamento com este tipo de material. Foram instalados uma bomba de água e um sistema de contrapressão que permitiram o uso do equipamento em condições equiparáveis às utilizadas em fábrica com politriz semiautomática. Os testes iniciais detectaram algumas dificuldades na operação do equipamento no polimento de rochas carbonáticas, e indicaram que os rebolos do tipo Frankfurt, comumente utilizados no polimento de mármore, não são adequados para utilização no S-PRO.

**Palavras chave:** Mármore, Polimento, Rocha ornamental.

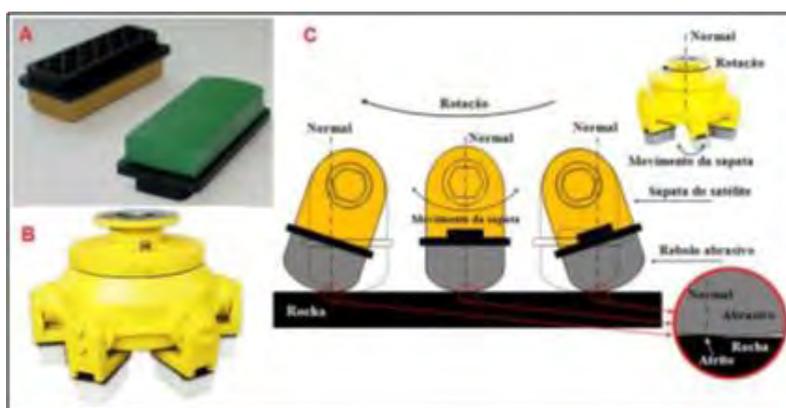
### Abstract

Carbonate and silica rocks have different properties, which require different procedures in the polishing of ornamental stone slabs. The Center for Mineral Technology (CETEM) has developed an ornamental stone polishing simulator (S-PRO) to study, within the lab, polishing conditions found in polishing machines in plants. This study describes improvements and adaptations performed in the S-PRO to enable its use with marbles, and presents the results of the first activities carried out with this type of material in the equipment. A water pump and a backpressure system were installed to enable the use of the equipment in conditions comparable to those used in plants with semi-automatic polishing machines. The initial tests detected some difficulties in operating the equipment for polishing carbonate rocks, and indicated that Frankfurt grinding, commonly used in marble polishing, is not suitable for use in S-PRO.

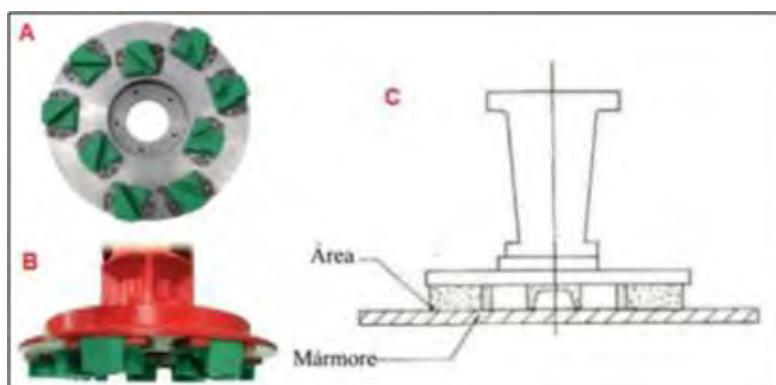
**Key words:** Marble, Polishing, Dimension Stone.

## 1. Introdução

O mercado de rochas ornamentais costuma diferenciar as rochas entre mármore e granitos. Essa distinção não segue a classificação das rochas oriunda da Geologia, que tem como base a composição mineralógica, a estrutura e a gênese das rochas. Os granitos são rochas silicáticas compostas predominantemente por quartzo e feldspato, que apresentam dureza na escala Mohs entre 6 e 7. Os mármore, por sua vez, são rochas carbonáticas, compostas predominantemente por calcita e/ou dolomita, que possuem dureza entre 3 e 4, ou seja bem mais brandas, e apresentam menos resistência ao corte em relação às rochas silicáticas. Essa propriedade exige esforços diferentes no processo de polimento, e por isso o beneficiamento de mármore e granitos é feito de maneira distinta pela indústria. Os rebolos abrasivos utilizados no polimento de granito são do tipo espatulante, que garantem um movimento oscilatório de forma que o contato entre o rebolo e a chapa seja linear, exercendo assim maior pressão (Figura 1). Já os abrasivos utilizados no polimento de mármore são do tipo *Frankfurt*, em que o contato entre o abrasivo e a chapa planar, garantindo assim maior área de atuação e conseqüentemente menor pressão (Figura 2).

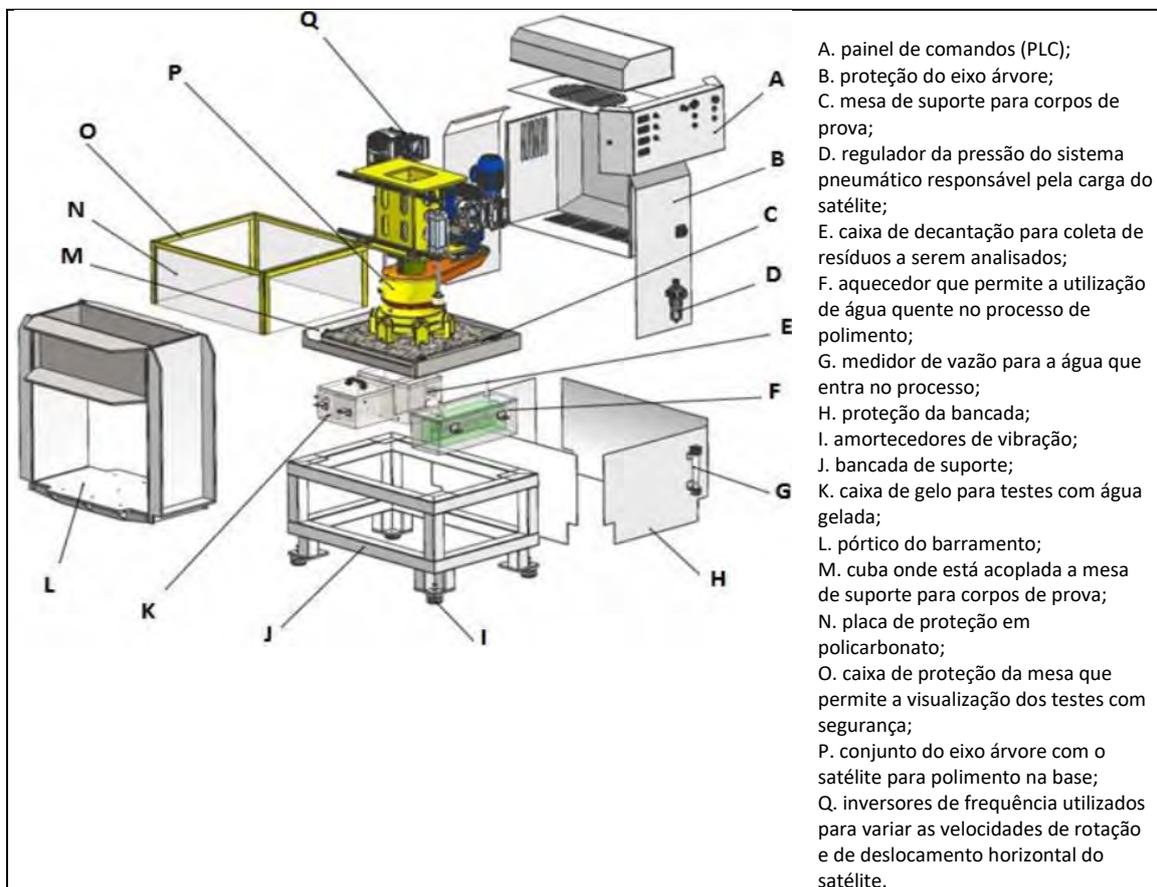


**Figura 1.** Equipamento para polimento de granitos. (A) Abrasivos espatulantes; (B) Cabeça do satélite; (C) Esquema ilustrativo sobre a Interação entre rebolo e rocha.



**Figura 2.** Equipamento para polimento de mármore. (A) Abrasivos do tipo *Frankfurt*; (B) Prato de fixação dos rebolos; (C) Interação entre rebolo e rocha (Fonte: Paço, 2008).

Além da superfície de contato e pressão, outros fatores podem influenciar o resultado do polimento. De acordo com os estudos da Tribologia, o atrito e o desgaste gerado entre os corpos no processo de polimento devem ser analisados considerando os elementos presentes no tribossistema: a rocha, o elemento abrasivo e as variáveis operacionais como pressão, temperatura, tempo, entre outros (Silveira 2007). Tendo em vista estudar o polimento de rochas sob os conceitos da Tribologia, o CETEM desenvolveu o Simulador de Polimento de Rochas Ornamentais S-PRO (BR 10 2015 031693 3). Este equipamento permite simular, em laboratório, as condições de polimento empregadas nas politrizes pela indústria, bem como testar situações operacionais que ainda não são aplicadas pelas politrizes atualmente presentes no mercado, sendo possível variar condições de pressão, vazão, temperatura de rotação e de deslocamento horizontal do satélite e o tempo de ensaio (Figura 3). O S-PRO já foi utilizado em estudos de polimento de rochas graníticas, em que foi possível determinar uma diminuição na vazão de água em relação à vazão utilizada no processo industrial (Bolonini, 2016), mas ainda não havia sido utilizado em ensaios com rochas carbonáticas.



**Figura 3.** Componentes do S-PRO em sua versão inicial.

## 2. Objetivos

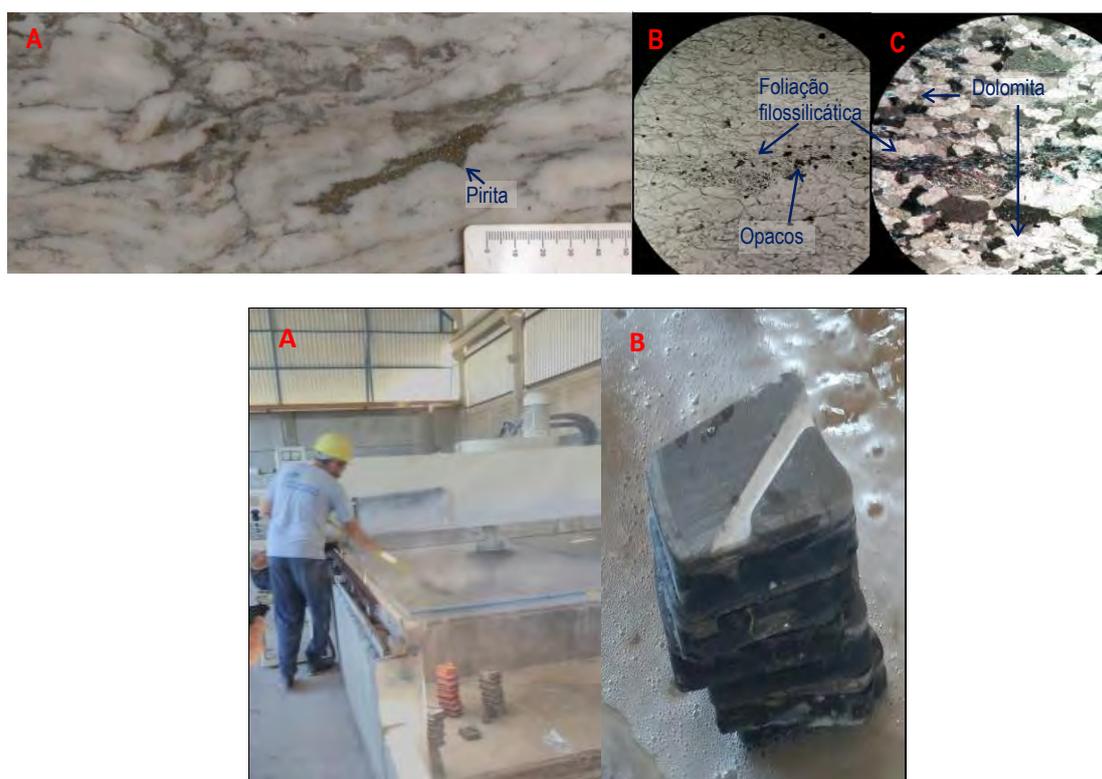
O objetivo deste trabalho foi adequar o equipamento de Simulação do Polimento de Rochas Ornamentais S-PRO para sua utilização com rochas ornamentais carbonáticas e testar seu funcionamento na utilização com este tipo de material.

### 3. Materiais e Métodos

A metodologia proposta consiste em identificar as variáveis operacionais utilizadas pela indústria no polimento de rochas carbonáticas e, a partir dos dados obtidos, determinar e realizar as modificações no equipamento de Simulação de Polimento de Rochas Ornamentais S-PRO.

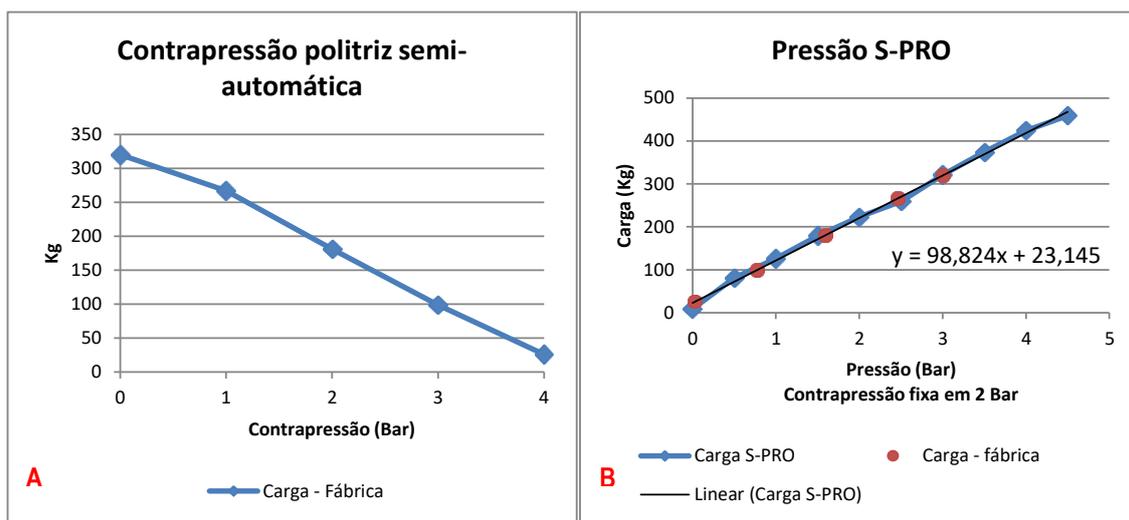
A rocha carbonática utilizada na identificação dos parâmetros utilizados na indústria e na aplicação dos testes é um mármore dolomítico composto por dolomita e ainda com presença de quartzo, muscovita e pirita como minerais principais. A rocha apresenta estrutura brechada e bandamento com foliação filossilicática (Figura 4). Este bandamento faz com que a rocha apresente uma resposta fortemente anisotrópica ao processo de polimento, e os testes foram aplicados em chapas cortadas na direção com maior dificuldade de obtenção de brilho.

Primeiramente foram identificados os parâmetros atualmente utilizados no o polimento deste material na fábrica. A fábrica utiliza uma politriz semiautomática da Metafill, e foram medidas a vazão de água, a velocidade de rotação do satélite e a carga que a politriz exerce sobre a chapa. (Figura 5). Além disso, foram identificados os tipos de abrasivo e a sequência granulométrica, bem como a carga de atuação e o tempo de cada uma das etapas do polimento deste material.



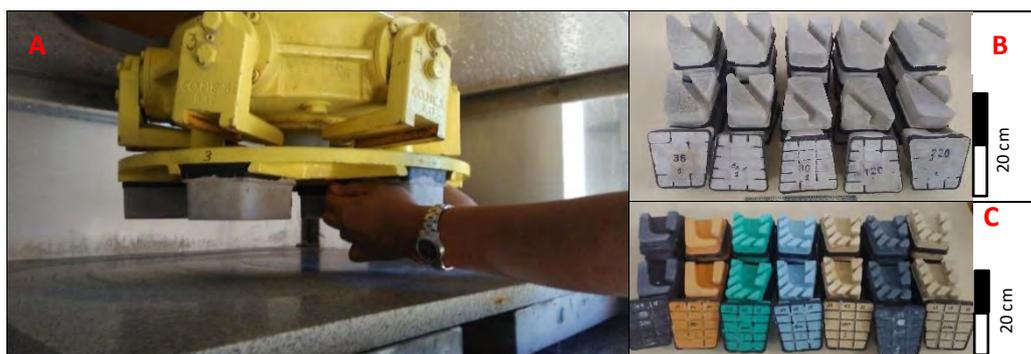
**Figura 5.** (A) Acompanhamento do polimento na fábrica. (B) Identificação de abrasivos utilizados. (C) Medição da velocidade de rotação do satélite.

A segunda etapa do projeto consistiu em fazer as devidas adaptações no S-PRO para seu uso com o mármore. Foi instalada uma bomba Dancor modelo CAM-W4 de 0,5cv de potência, que fez com que a vazão de água máxima a entrar no circuito passasse de 14l/min para 26 l/min, um valor mais próximo do aplicado pela indústria. Foi instalado, também, um sistema de contrapressão, que permite o uso do equipamento utilizando cargas com uma extensão maior de valores, variando entre aproximadamente 10kg a 500 kg (Figura 6). Por fim foi instalado no satélite um prato que permite a utilização de rebolos do tipo *Frankfurt*, comumente utilizado em mármore.



**Figura 6.** (A) Gráfico de correlação entre o peso e níveis de contrapressão da politriz semi-automática na fábrica. (B) Gráfico de correlação entre o peso e níveis de pressão do S-PRO.

Na última etapa, o equipamento foi utilizado para abrir os abrasivos do tipo *Frankfurt* utilizando a mesma sequência granulométrica utilizada pela indústria, sendo aplicados em rocha silicática, para acelerar o processo de desgaste dos rebolos, e no mármore selecionado para este estudo (Figura 7).



**Figura 7.** (A) Mesa para instalação de rebolos do tipo *Frankfurt*. Sequência de abrasivos convencionais (B) e resinoides (C).

#### 4. Resultados e Discussão

A partir das modificações feitas no equipamento de simulação de polimento foi possível determinar as diferentes variáveis das condições de operação e compará-las com as condições aplicadas em fábrica (Tabela 1). É possível notar que foi necessária uma correção no cálculo da velocidade de rotação do satélite para que fosse possível tal correlação, uma vez que o prato do S-PRO possui 6 rebolos, e o da fábrica onde foi realizado o acompanhamento possui 8.

Os testes iniciais do S-PRO consistiram no desgaste inicial dos rebolos. Nessa etapa, o tempo de ensaio foi superdimensionado, sendo interrompido apenas quando cada conjunto de reboło estivesse totalmente aberto, com o elemento abrasivo aflorante.

**Tabela 1.** Comparativo entre as condições de operação da politriz em fábrica e do S-PRO.

Parâmetro	Fábrica	S-PRO
Vazão (L/min)	30	0 a 26
Carga (Kg)	26 a 320	16 a 500
Tempo	Indeterminado	Até 10 minutos ininterruptos
Velocidade de rotação (RPM)	430* (Prato com 8 rebolos)	50 a 880 (prato com 6 rebolos)*
Temperatura da água	Invariável	Sistema de aquecimento e resfriamento
Termômetro	Não possui	Possui

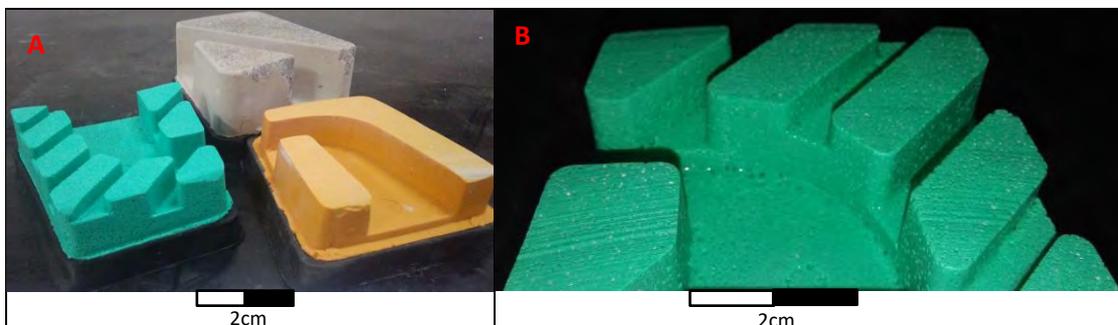
\*Equivalente a 573 RPM em um prato com 6 rebolos

Nos rebolos convencionais foi utilizada uma chapa de uma rocha silicática buscando, assim, acelerar o processo, uma vez que este tipo de material apresenta maior dureza em relação à rocha carbonática. Foi possível notar que, apesar do deslocamento horizontal do satélite sobre a chapa, o polimento não foi realizado em toda extensão (Figura 8 A), uma vez que o S-PRO foi dimensionado a princípio para testes em rochas silicáticas, e os rebolos do tipo *Frankfurt* são menores que os rebolos para o polimento de rochas graníticas. O desnível gerado entre a área de atuação do reboło e a área inalterada favorece o impacto na borda do reboło abrasivo conforme ocorre o deslocamento horizontal do satélite, acarretando em perda de materiais que ficou ainda mais intenso ao se utilizar os rebolos resinoides, que apresentam dimensão ligeiramente menor que o reboło convencional (Figura 9 A).



**Figura 8.** (A) Chapa de rocha silicática aplicada no procedimento de desgaste dos rebolos convencionais (chapa de 60 cm de largura). (B) Chapa de mármore aplicada no procedimento de desgaste dos rebolos resinoides (chapa de 60 cm de largura).

O desgaste dos rebolos abrasivos resinoides, de granulometria mais fina, foi realizado utilizando a rocha carbonática e, para evitar impactos e perda de material abrasivo, o procedimento foi realizado sem o deslocamento horizontal do satélite (Figura 8 B). Apesar da diminuição do impacto, notou-se que o desgaste dos rebolos ocorreu de forma desigual, e os mesmos ficaram sulcados devido ao movimento circular repetitivo sempre na mesma área de atuação (Figura 9 B).



**Figura 9.** (A) Rebolos fraturados e com desgaste. (B) Detalhe dos sulcos no rebolo.

## 5. Conclusão

Após as modificações realizadas no S-PRO é possível fazer uma correlação direta entre as condições de operação do equipamento em laboratório com as condições de operação na indústria.

Os primeiros testes realizados utilizando o equipamento para o polimento de rocha carbonática apresentaram alguns pontos desfavoráveis, como o a presença de área sem polimento e formação de desnível ou sulcos na rocha e nos rebolos abrasivos. A ocorrência de áreas sem polimento indica que o S-PRO não está dimensionado para a utilização com rebolos do tipo *Frankfurt*. Quanto à formação de desníveis, o tempo de ensaio necessário para o desgaste dos rebolos (mais de uma hora), é muito maior que o tempo para o polimento da rocha (alguns segundos), e espera-se, portanto, que a realização dos ensaios em condições equivalentes às da fábrica não gerem as irregularidades que foram observadas nesta etapa de testes.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq (Proc. Nº 300542/2017-8), ao CETEM, aos pesquisadores, técnicos e colaboradores do NR-ES e à Amagran por disponibilizar os materiais de ensaio.

## 7. Referências Bibliográficas

- BOLONINI TM, SILVEIRA LLL. **Desenvolvimento metodológico do ensaio de polimento para rochas ornamentais silicáticas**. In: V JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL – CETEM, 2016. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/component/k2/item/2025-desenvolvimento-metodologico-do-ensaio-de-polimento-para-rochas-ornamentais-silicaticas>. 20 ago. 2017.
- PAÇO JLG. **Desenvolvimento de um sistema automático de estagiamento de moldes vazados com material abrasivo**. 2008. Dissertação de (mestrado) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- SILVEIRA LLL. **Polimento De Rochas Ornamentais: Um Enfoque Tribológico Ao Processo**. 2007. Tese (doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

# Desenvolvimento de técnicas para identificação e quantificação de maghemita em minérios de ferro brasileiros

## Development of identification and quantification techniques for maghemite in Brazilian iron ores

**Renata Hiraga**

Bolsista Capacitação Institucional, Geóloga, M. Sc.

**Reiner Neumann**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### Resumo

A maghemita é mineral formado a partir do intemperismo (ou oxidação) em baixas temperaturas da magnetita, sendo também produto intermediário da oxidação magnetita-hematita. Acredita-se que a maghemita possa estar sendo identificada como magnetita e/ou hematita em alguns minérios de ferro brasileiros, conforme observado por difração de raios X. A validação da detecção de magnetita não estequiométrica por difração de raios X foi possível em uma amostra de latossolo. O uso da estrutura da magnetita não estequiométrica durante o refinamento apontou que a amostra de latossolo apresenta seus minerais magnéticos fortemente oxidados, tendo como fases predominantes a magnetita não estequiométrica e a maghemita. Estes dados puderam ser confirmados com o auxílio da microscopia ótica em conjunto com espectroscopia Raman, comprovando que difração de raios X com o refinamento da substituição isomórfica da oxidação de Fe<sup>+2</sup> a Fe<sup>+3</sup> na magnetita caracteriza adequadamente maghemita, e permite que seja aplicada para a análise de minérios de ferro.

**Palavras chave:** maghemita, magnetita não-estequiométrica, minério de ferro, difração de raios X, latossolo

### Abstract

Maghemite is a mineral formed from magnetite weathering (or oxidation) in low temperatures, thus the intermediate term of the magnetite-hematite oxidation. Maghemite could be identified as magnetite and/or hematite in some Brazilian iron ores, as observed by X-ray diffraction. Nevertheless, the detection of non-stoichiometric magnetite was validated in a latosol sample. The refinement with this structure pointed that the magnetic mineral phases in latosols are strongly oxidized with non-stoichiometric magnetite and maghemite as main magnetic minerals, confirmed by optical microscopy and Raman spectroscopy. X-ray diffraction with the refinement of the isomorphic substitution of Fe<sup>+2</sup> by Fe<sup>+3</sup> in magnetite could help to suitably characterize maghemite in iron ores.

**Key words:** maghemite, non-stoichiometric magnetite, iron ore, X-ray diffraction, latosol

## 1. Introdução

O minério de ferro é um dos principais produtos de exportação mineral do Brasil, cujos principais produtores são os estados do Pará e Minas Gerais com seus depósitos de Carajás e Quadrilátero Ferrífero, respectivamente. A mineralogia principal desses minérios é constituída por hematita pura ou associada à magnetita na região de Carajás, e hematita com goethita em quantidades muito variáveis e rara magnetita no Quadrilátero.

A conversão de magnetita para hematita ou goethita pode passar por maghemita metaestável (Walter *et al.*, 1995; Gallagher *et al.*, 1968), o que geralmente leva à coexistência com um produto denominado magnetita não-estequiométrica que consiste numa solução sólida com variadas proporções de  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ . Supõe-se que, em escala de tempo geológica, a maghemita possa ter se transformado em hematita.

As propriedades de superfície de magnetita e maghemita diferem pela presença de vacâncias para compensar a carga da oxidação de até 1/3 dos átomos de Fe, o que pode ter implicações para o seu eventual beneficiamento, ou até reológicas, afetando sua tixotropia. Ademais a conversão mineralógica pode afetar as propriedades de quebra das partículas, e dessa forma é imprescindível a quantificação precisa dos minerais, e também de seu arcabouço textural. O desenvolvimento de técnicas para identificação e quantificação de maghemita abriria a possibilidade de se aferir essas implicações.

Neumann e Medeiros (2015) propuseram a quantificação da substituição isomórfica da oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  em  $\text{Fe}^{+3}$  na solução sólida magnetita-maghemita, a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010), usando difração de raios X e método de Rietveld. Mas o método precisa ser validado por outras técnicas para assegurar a confiabilidade de seus resultados. Trabalho recente (Hiraga *et al.*, 2016) mostrou que a identificação da maghemita em concentrados de minério de ferro é incerta. Devido às estruturas cristalinas similares, a maghemita apresenta assinatura difratométrica muito semelhante à da magnetita, dificultando a diferenciação de ambas por difração de raios X. Além disso, ambos os minerais possuem valores de magnetização muito próximos ( $(\text{MS}(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 90 \text{ emu g}^{-1}$ ,  $\text{MS}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 83.5 \text{ emu g}^{-1}$ ) (Cullity e Graham, 2009). Na bibliografia disponível, os dados sobre a maghemita, principalmente em sua forma natural, são escassos e muitas vezes controversos, como no caso da microscopia ótica e espectroscopia Raman, onde não há um consenso sobre características e espectros que identifiquem esse mineral. Por fim, a existência de vários polimorfos e suas possíveis transformações através da oxidação durante o manuseio das amostras e execução das técnicas analíticas são mais um agravante.

Diante da problemática aqui exposta, se fez necessário preliminarmente a análise de amostras provenientes de depósitos já conhecidos por conterem maghemita (segundo dados disponíveis na literatura) para estudo de caso e então, uma vez que se comprove que a metodologia é eficaz pode ser aplicada em amostras de Carajás e outros minérios de ferro brasileiros. No Brasil existem apenas três depósitos nos quais foram registradas a ocorrência de maghemita (segundo o site [www.mindat.com](http://www.mindat.com)):

Boquira (BA), Jacadigo (Corumbá, MS) e Maicuru (PA). Porém a presença desse mineral em latossolos roxos, principalmente quando derivados de basaltos e tufitos, é amplamente difundida na literatura e são ocorrentes em diversas regiões do país, principalmente no sudeste e sul, mas também em menores quantidades no centro-oeste do Brasil (Ker, 1997). Devido à dificuldade em se conseguir amostras de concentrados magnéticos de algum dos três depósitos minerais supracitados optou-se em realizar o estudo em amostras deste tipo de solo.

## **2. Objetivos**

O objetivo principal é validar a estrutura “magnetita não estequiométrica” (Neumann e Medeiros (2015) a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010)) para aplicação no refinamento da substituição isomórfica  $Fe^{+2}$  por  $Fe^{+3}$  na magnetita, permitindo assim, a identificação da maghemita ou produtos intermediários nos minérios de ferro.

De forma mais geral, objetiva-se desenvolver técnicas analíticas de caracterização que permitam uma melhor identificação e separação das fases minerais magnetita-maghemita e/ou suas fases intermediárias (magnetita não estequiométrica). Uma vez que a maghemita seja caracterizada adequadamente, será possível também avaliar a sua influência nas propriedades do minério e pesquisar o efeito sobre processamento do minério de ferro, e as demais operações unitárias até a siderurgia.

## **3. Material e Métodos**

As análises foram executadas em uma amostra de latossolo roxo, da região de Guaira (SP), cedida gentilmente pela Embrapa Solos (RJ). O produto ferromagnético, após concentração com imã de ferrite, foi quarteado, separando-se alíquotas de 4 g para análise por difração de raios X e aproximadamente 1 g para confecção de seção polida.

Para a difração de raios X, as amostras foram moídas em moinho McCrone em 15 ml de água, com meio moedor de ágata, por 10 minutos. A suspensão da amostra moída foi descarregada numa placa de Petri de teflon, e seca em estufa a 60°C. Depois de seca, a amostra foi retomada com auxílio duma espátula plástica e pincel, desagregada por moagem manual num gral de ágata, montada no suporte do tipo backload (para redução de orientação preferencial) e analisada no difratômetro de raios X (equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor), radiação  $Co\ K\alpha$  (40 kV/40 mA). As análises quantitativas foram calculadas pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld), com software Bruker AXS Topas, v. 4.2. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da Bruker-AXS e COD (Crystallographic Open Database). A partir desta quantificação e da composição de cada mineral (obtidas no site [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)), considerando-se inclusive as substituições isomórficas, as composições químicas puderam ser calculadas.

Para a análise de microscópica ótica de luz refletida, a alíquota foi embutida em resina epóxi, desbastada e polida usando-se exclusivamente diamante como abrasivo. As seções polidas foram analisadas em microscópio ótico de luz refletida Zeiss Axioimager M2m.

Os espectros de espectroscopia Raman foram obtidos em equipamento Horiba-Jobin Yvon LABRAM 800, com microscópio acoplado Olympus BX41 utilizado para focalizar o laser no ponto desejado e para coletar a radiação espalhada. Foram acumuladas 5 repetições com tempo de aquisição de 15 segundos. A faixa espectral foi de 100 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  e a potência do laser foi mantida baixa, em 0.7 mW, para evitar possível degradação da maghemita similar à da magnetita descrita por Farias *et al.* (1997).

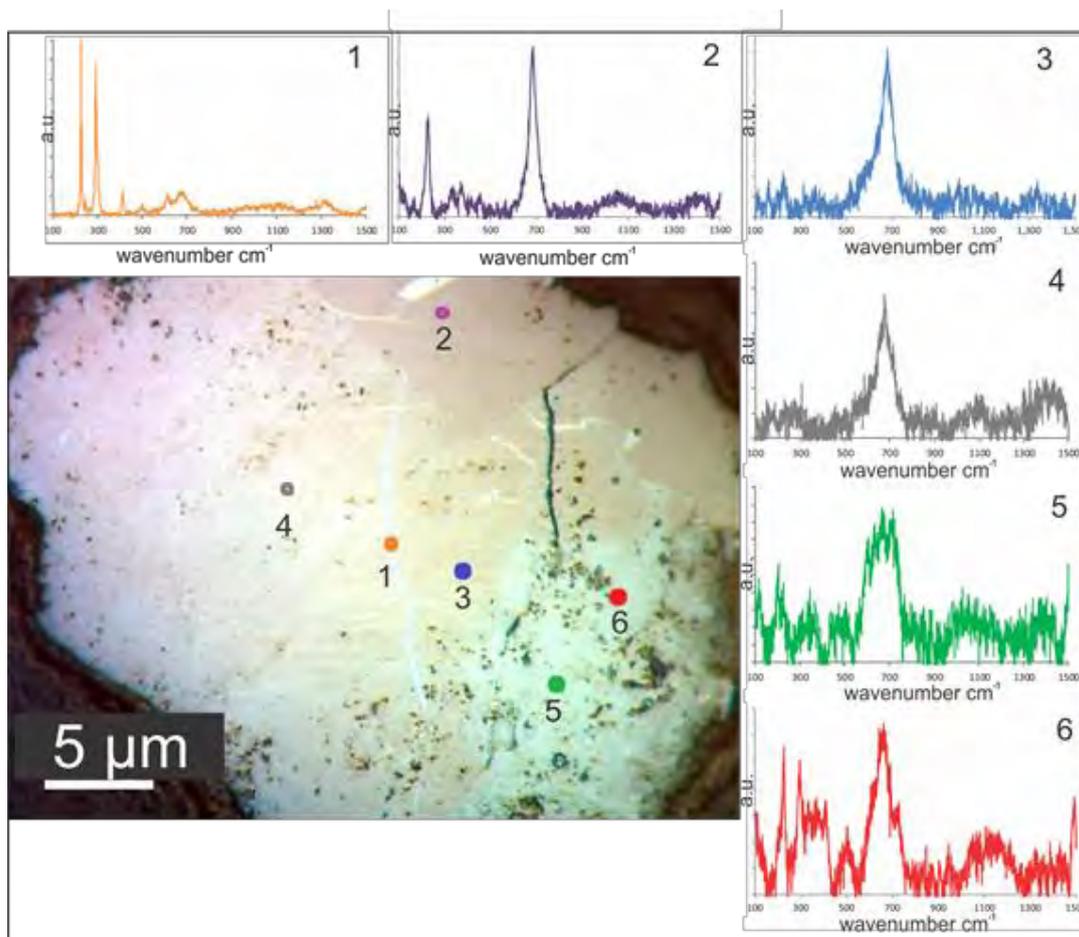
#### 4. Resultados e Discussão

Foram identificadas por difração de raios X as fases minerais majoritárias: hematita, caulinita, gibbsita, ilmenita, magnetita-maghemita, quartzo, anatásio, titanita e goethita. Também foram calculados os resultados do refinamento das substituições isomórficas de Fe por Al em goethita (Knorr e Neumann, 2012) e hematita (Neumann *et al.*, 2014), de oxigênio por hidroxila em hematita (Tabela 1). A diferenciação das fases  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (magnetita e maghemita) no difratograma é difícil, visto que possuem uma estrutura cristalográfica muito similar, e qualitativamente a presença de picos diagnósticos de baixa intensidade não é observada quando maghemita é subordinada nas amostras. A oxidação da magnetita, sendo transformada em maghemita, pôde ser calculada pelo refinamento da estrutura dos minerais, utilizando-se do método proposto por Gorski e Scherer (2010) implementado por Neumann e Medeiros (2015), que se baseia na diferença de coeficiente de espalhamento entre ferro bi- e trivalente, moderada por uma variação linear do tamanho do eixo cristalográfico a da célula unitária, estabelecendo uma relação com X (a proporção estequiométrica  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) igual  $a=0.1094\chi+8.3424$ . Desta forma constatou-se que a amostra do latossolo está fortemente oxidada, com valor de  $X=0$ , o que indica que a magnetita já não está presente, pois já foi totalmente convertida em maghemita.

**Tabela 1.** Resultados do refinamento quantitativo (método Rietveld) na difração de raios X.

Fase mineral	Latossolo_Guaíra	N4WN_Carajás	N4WS_Carajás
Hematita Al	32,5	87,5	77,5
Caulinita	26,9	1,4	0,2
Gibbsita	26,5	0	0,4
Ilmenita	3,7	n.d.	n.d.
Anatásio	3,4	n.d.	n.d.
Quartzo	2,3	0,7	0,4
Magnetita não estequiométrica	2,3	4,6	3,1
Titanita	1,5	n.d.	n.d.
Goethita Al	0,9	5,8	18,5
Total	100	100	100
<b>Substituições</b>			
$\text{Fe}^{+3}$ em hematita	0,871	0,971	0,963
$\text{Al}^{+3}$ em hematita	0,122	0,005	0,007
OH <sup>-</sup> em hematita	0,019	0,073	0,091
$\text{Al}^{+3}$ em goethita	0,228	0,009	0,035
X magnetita	0	0,065	0,375

Imagens de luz refletida e espectros Raman corroboraram os resultados de difração de raios X/método de Rietveld: a magnetita não está presente na amostra, e, portanto, não foram obtidos espectros referentes a esse mineral (com vibração diagnóstica a  $663\text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 1 ilustra um grão típico da amostra; formato quadrangular, euédrico de aproximadamente  $20\text{ }\mu\text{m}$ , com intercrescimento de diversos óxidos. Neste foram encontrados espectros referentes à magnetita não estequiométrica com bandas próximas a  $675\text{ cm}^{-1}$  (pontos 3 e 4). Segundo alguns autores (van der Weerd *et al.* 2004; Muralha *et al.* 2011), o aumento do estado de oxidação pode deslocar a vibração principal de  $665\text{-}670\text{ cm}^{-1}$  para valores maiores. Espectros referentes à maghemita com o dublete  $667\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  (Legodi e de Waal, 2007; De Faria *et al.*, 1997; Ohtsuka *et al.*, 1996) foram obtidos no ponto 5 e 6; neste último provavelmente ocorre uma mistura de fases maghemita + goethita ( $243, 293, 385, 470\text{ cm}^{-1}$ ), uma associação frequentemente observada. É importante ressaltar que na amostra como um todo, espectros da maghemita foram obtidos majoritariamente em grãos com textura de martita (hematita substituindo pseudomorficamente magnetita, mantendo a sua forma original). Ainda no mesmo grão observou-se também hematita ( $225, 243, 298, 500, 618\text{ cm}^{-1}$ ) no ponto 1 e provavelmente da ilmenita ( $226\text{ e }678\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 1.** Espectros Raman obtidos em grão com intercrescimento dos seguintes minerais: magnetita não estequiométrica (espectros 3 e 4), hematita (espectro 1), ilmenita (espectro 2), maghemita (espectro 5) e (provavelmente) mistura goethita + maghemita (espectro 6).

Em trabalho anterior, Hiraga *et al* (2016) constatou, por meio de difração de raios X, que a mineralogia do minério de ferro N4WS e N4WN compreende hematita, goethita, magnetita/maghemita, quartzo, caulinita e gibsitita (Tabela 1). Através do refinamento da quantificação da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  foi possível verificar que na mina N4WN ( $X= 0,065$ ) predomina maghemita como fase magnética, em contraste com a magnetita mais abundante nas amostras da mina N4WS ( $X= 0,375$ ) (Tabela 1). Hiraga *et al.*, 2016, no entanto, não puderam confirmar as análises por outros métodos, principalmente porque os domínios que se supõe sejam da solução sólida magnetita maghemita são menores que a resolução espacial das técnicas aplicadas para a validação do método. A partir da validação aqui obtida com uma amostra de latossolo, o refinamento da estrutura da magnetita não estequiométrica se mostrou eficiente na caracterização da maghemita e/ou magnetita deficiente em  $\text{Fe}^{2+}$ , e pode ser afirmado que na mina N4WN a magnetita já não está presente, tendo sido substancialmente oxidada para maghemita e hematita. Por outro lado, a amostra N4WS, com valor de  $X$  mais próximo de 0,5, provavelmente apresenta coexistência das fases minerais da solução sólida magnetita-maghemita (e seus membros intermediários), porém não foi possível ainda individualizar e quantificar cada uma das três fases. Dessa forma, faz-se necessário dar prosseguimento à pesquisa a fim de compatibilizar o refinamento de magnetita, magnetita não estequiométrica, e possivelmente maghemita coexistentes.

## 5. Conclusão

A difração de raios X, refinando a oxidação do  $\text{Fe}^{+2}$  para  $\text{Fe}^{+3}$  na magnetita, na amostra de latossolo roxo apontou que a magnetita já foi totalmente transformada em magnetita não estequiométrica, maghemita e hematita, fato confirmado por microscopia ótica em conjunto com espectroscopia Raman. Portanto, o uso da estrutura da magnetita não estequiométrica desenvolvido por Neumann e Medeiros (2015) a partir do método proposto por Gorski e Scherer (2010) é uma útil ferramenta para auxiliar na caracterização de minérios (ou solos, rochas) a fim de verificar o estado da oxidação da magnetita e/ou inclusive a presença de maghemita. Dessa forma, puderam ser confirmados os resultados do refinamento por difração de raios X das amostras provenientes das minas N4WN e N4WS (Carajás-PA), onde a primeira apresenta a fase mineral magnética fortemente oxidada, predominando maghemita, enquanto em N4WS possivelmente ocorre a coexistência da solução sólida magnetita-maghemita (Hiraga *et al* 2016), incluindo seus constituintes intermediários, que não puderam ser individualizados. Como continuidade do presente trabalho, pretende-se desenvolver o refinamento da coexistência de duas ou mais fases, incluindo magnetita estequiométrica e não-estequiométrica e maghemita.

## 6. Agradecimentos

Gostaria de manifestar os agradecimentos ao CNPQ e ao MCTIC, financiadores do projeto e da bolsa. Aos meus orientadores Reiner e Otavio pela oportunidade e todos os ensinamentos que me foram transmitidos. Aos doutores Carlos Rosière (UFMG), Wenceslau Geraldes Teixeira (Embrapa Solos) e Frederico Q.G. Góes (Vale/ Carajás) pelo fornecimento de amostras. Aos colegas Fabiano Faulstich e Felipe Alves pela ajuda na microscopia Raman, e por fim à equipe do laboratório do SCT - CETEM (Setor de Caracterização Tecnológica); “Nininho”, Josimar e Adauto pela ajuda na preparação das amostras.

## 7. Referências Bibliográficas

- Cullity B. D. and Graham C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. Hoboken, NJ, USA: Wiley. 2009. 544p.
- Faria, D.L.A.d., Silva, S.V., and Oliveira, M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.28, p.873-878, 1997.
- Gallagher, K. J., Feitknecht, W., and Mannweiler, U. Mechanism of Oxidation of Magnetite to bold italic gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Nature**, v.217, p.1118-1121, 1968.
- Gorski, C.A. and Scherer, M.M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. **American Mineralogist**, v.95(7), p.1017-1026, 2010.
- Hanesch, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)-hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v.177, p.941–948, 2009.
- Hiraga, R.V.C.; Neumann, R. and Gomes, O.F.M. Maghemita como mineral intermediário da transformação magnetita-hematita em minérios de ferro brasileiros: caracterização mineralógica, tecnológica e implicações para beneficiamento. In: V Jornada PCI Cetem, 2016, Rio de Janeiro, Brasil. 2016.
- Ker, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v.5, p.17-40, 1997.
- Legodi, M.A. and De Waal, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste, **Dyes and Pigments**, v.74, p.161–168, 2007.
- Knorr, K. and Neumann, R. Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite. In: INTERNATIONAL CONGRESS FOR APPLIED MINERALOGY, 2012, Heidelberg, Germany. **Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy**, 2012, Berlin Heidelberg, Germany: ICAM-DE, 2012. p. 377-384.
- Muralha, V.S.F.; Rehren, T. and Clark, R.J.H. Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis. **Journal Raman Spectroscopy**, V.42, p.2077–2084, 2011.
- Neumann, R.; Avelar, A.N., and da Costa, G.M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. **Minerals Engineering**, v.55, p.80-86, 2014.
- Neumann, R. and Medeiros, E.B. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, 144, p.1-10, 2015.

- Ohtsuka, T.; Kubo, K. and Sato, N. Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150° C in air. **Corrosion-NACE**, v.42, p. 476–481, 1986.
- Ramanaidou, E.R.; Wells, M.; Belton, D.; Verrall, M. and Ryan, C. Mineralogical and microchemical methods for the characterization of high-grade banded iron formation-derived iron ore. **Social Economy Geology**, v.15, p.129–156, 2008.
- van der Weerd, J., Rehren; T., Firth; S., Clark, R.J.H. Identification of iron oxide impurities in earliest industrial-scale processed platinum. **Materials Characterization**, V.53, p.63–70, 2004.
- Walter, A.V., Nahon, D., Flicoteaux, R., Girard, J.P., and Melfi, A. (1995) Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. **Earth And Planetary Science Letters**, v.136(3-4), p.591-602, 1995.

# Monitoramento molecular da comunidade bacteriana durante a biorremediação de solos multi-contaminados

## Molecular monitoring of bacterial community during bioremediation of contaminated soils

**Sandy Sampaio Videira**

Bolsista PCI, Eng. Agrônomo, D.Sc.

**Claudia Duarte da Cunha**

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### Resumo

Avaliar a distribuição das sequências do gene 16S rRNA em uma amostra ambiental é fundamental para determinar a composição da microbiota dos solos. No entanto, uma representação mais precisa da comunidade bacteriana pode ser fortemente influenciada pelos protocolos para a extração de DNA bem como pela escolha dos iniciadores usados nas reações de amplificação. Neste estudo, exploramos sistematicamente o impacto de diferentes kits comerciais de extração de DNA, escolha dos iniciadores e condições de PCR especificamente projetados para as tecnologias de sequenciamento pelo Ion Torrent PGM e DGGE com base nas regiões V3 e V6 do gene 16S rRNA. As amostras utilizadas neste trabalho são de um solo multi-contaminado com diferentes concentrações de níquel e óleo combustível, antes e após o processo de biorremediação. Em geral, as metodologias de extração de DNA apresentaram diferenças na eficiência de obtenção de DNA de qualidade, que influenciaram diretamente as etapas de amplificação do gene de interesse. A escolha dos iniciadores e as condições de PCR também mostraram efeito quanto aos produtos gerados. Para as análises do gene 16S rRNA, nas condições testadas, os melhores resultados foram obtidos com o kit de extração DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit e os iniciadores para a região V3 do gene 16S rRNA, tanto para os protocolos de Ion Torrent quanto para DGGE.

**Palavras chave:** hidrocarboneto, níquel, DNA, sequenciamento de nova geração, DGGE.

### Abstract

Assessing the distribution of 16S rRNA gene sequence within an environmental sample is fundamental to determine soil microbiota composition. However, the precise representation of this bacterial community may be affected by the protocols used for DNA extraction as well as by the PCR primers employed in the amplification reaction. In this study we systematically explored the impact of different commercial kits for DNA extraction, primer choice and PCR settings for the Ion Torrent PGM and DGGE technologies based on the V3 and V6 regions of 16S rRNA gene. The samples used in this study are soil artificially contaminated with different concentrations of nickel and oil, before and after the bioremediation process. In general, DNA extraction showed differences in DNA quality obtained, influencing directly the amplification steps of the gene of interest. The primers choice and PCR conditions also affected the products obtained. For 16S rRNA gene analysis in soils, under the tested conditions, the best results were obtained using DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit and primer for V3 region of 16S rDNA, for Ion Torrent protocol as well as DGGE.

**Key words:** hydrocarbon, nickel, DNA, new generation sequencing, DGGE.

## 1. Introdução

Métodos independentes de cultivo tem revolucionado nosso entendimento sobre a microbiologia de comunidades de ambientes naturais ou sob influências antropogênicas. Os métodos de análises filogenéticas baseados em DNA vêm sendo cada vez mais aplicados, devido principalmente à diminuição exponencial dos custos de análise e do grande volume de dados que os mesmos são capazes de gerar (CAPORASO *et al.*, 2012). No entanto, nestes tipos de análises, só é possível conhecer o que é possível sequenciar e só é possível sequenciar aquilo que é possível extrair e amplificar (ALBERTSEN *et al.*, 2015). Diante destes fatos, a seleção dos protocolos de extração e amplificação do DNA é fundamental para o resultado mais preciso sobre a composição, diversidade e riqueza das comunidades microbianas em amostras ambientais.

A fim de alcançar resultados precisos sobre a microbiota dos ambientes, muitos fatores têm sido considerados incluindo o tipo de amostra, estocagem das amostras antes da extração do DNA, os procedimentos de extração de DNA, as sequências dos iniciadores e até as plataformas de sequenciamento (TREMBLAY *et al.*, 2015). Depois do método de extração de DNA, uma das etapas mais críticas para a acurácia de amplificação dos genes de interesse é escolha dos iniciadores, já que o uso de iniciadores inadequados pode levar a sub-representação de grupos bacterianos, gerando conclusões biológicas questionáveis (KLINDWORTH *et al.*, 2013). Para a diversidade bacteriana são utilizados iniciadores para diferentes regiões do gene 16S rRNA, que permitem a classificação taxonômica a nível de espécie (LUNDBERG *et al.*, 2013). Este gene é subdividido em 9 regiões distintas com alta variabilidade genética, V1-V9; as quais estão diretamente relacionadas a taxonomia microbiana. Há algumas décadas os trabalhos consideravam a região V6 como a mais promissora para as análises de diversidade, mas, recentemente, os estudos mostram que as regiões V3 e V4 são mais representativas para amostras ambientais (WALTERS *et al.*, 2016).

Embora a escolha do iniciador seja crucial para minimizar a introdução de erros, os parâmetros utilizados nos protocolos de amplificação por PCR também influenciam no resultado (KENNEDY *et al.*, 2014). Reações não otimizadas podem amplificar fragmentos não específicos, como cloroplastos e mitocôndrias, no caso das plantas, gerando informações equivocadas da estrutura e composição da microbiota dos ambientes (THIJS *et al.*, 2017). Por isso, a análise comparativa dos resultados deve ser feita de maneira cuidadosa em termos de cobertura taxonômica e amplificação não específica, a fim de aumentar a eficiência das análises moleculares e ampliar o volume de informações de qualidade sobre as comunidades microbianas.

Essas premissas reforçam a necessidade de estabelecimento de protocolos confiáveis para investigar a composição do microbioma dos solos. Aqui, descrevemos os procedimentos preliminares especificamente projetados para as tecnologias de DGGE e Ion Torrent PGM com base nas regiões V3 e V6 do gene 16S rRNA e amostras de solo multi-contaminado com metal pesado e óleo combustível. O DGGE é uma técnica rápida, sensível e, conseqüentemente, promissora para distinguir a diversidade de diferentes

grupos filogenéticos com atividades específicas no processo de biorremediação (MEEBOON *et al.*, 2016), no entanto dentre suas limitações está a identificação taxonômica dos micro-organismos. Para este fim, o sequenciamento de DNA é a metodologia mais utilizada. Atualmente, com o avanço das tecnologias e consequente redução dos custos, estas análises têm sido realizadas pelo sequenciamento de nova geração (SNG), que é capaz de “ler” até bilhões de fragmentos de DNA ao mesmo tempo, permitindo a geração mais rápida e completa de perfis genômicos de amostras ambientais. Na área da biorremediação, as pesquisas microbianas e ambientais estão mais direcionadas a aplicação desta técnica (MORAES *et al.*, 2016;THIJS *et al.*, 2017), a fim de identificar os micro-organismos, bem como seus genes funcionais, associados a altas taxas de degradação de contaminantes. As informações geradas podem ser utilizadas como indicadores do potencial dos solos para a biorremediação, além de identificar organismos potenciais para a aplicação no processo de biorremediação.

## **2. Objetivos**

O objetivo deste estudo é produzir um protocolo confiável, para DGGE e Ion Torrent PGM, a fim de investigar, em análises futuras, as mudanças estruturais e de diversidade genética ocorridas em comunidades microbianas de solos multi-contaminados submetidos ao processo de biorremediação.

## **3. Material e Métodos**

### **Amostras**

Para o estabelecimento dos protocolos foram utilizadas amostras de terra do horizonte B de um Chernossolo localizado na região de Vila Kennedy, no município de Bangu, RJ. As amostras foram contaminadas artificialmente e utilizadas para ensaios de biorremediação variando os teores de umidade (30 e 50% da CRA), concentração de níquel (130 e 260 mg/Kg) e óleo combustível (1 e 5%) (Tabela 1). Estes ensaios foram conduzidos em microcosmos por um período de 42 dias. Amostras de 5 gramas de cada tratamento foram retiradas no tempo inicial (0h) e final (42 dias) e armazenadas individualmente em tubos tipo Falcon sob temperatura de -20°C para as análises moleculares.

### **Extração de DNA**

Para a identificação do melhor método de extração de DNA das amostras foram utilizados 4 kits de extração comerciais: (i) FastDNA® Spin (MP Biomedicals), utilizado por grande parte dos artigos disponíveis na literatura; (ii) PowerSoil® DNA Isolation (MoBio), recomendado pelo Earth Microbiome Project (EMP) (<http://www.earthmicrobiome.org/>), (iii) DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit (Qiagen), kit de nova geração com tecnologia de remoção de inibidores presentes em solos e (iv) ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (ZymoResearch), desenvolvido para análises de microbioma e metagenômica. Todos os protocolos foram realizados de acordo com as instruções dos fabricantes. Para comparação inicial, foram utilizadas quatro amostras representativas: solo virgem, 1 amostra multi-contaminada no tempo 0h (PC2\_0h) e 2 amostras multi-contaminadas no tempo 42 dias (1/130/10\_42d\_A e 5/260/10\_42d\_A).

**Tabela 1.** Descrição dos tratamentos utilizados neste estudo.

Identificação da amostra	Descrição dos tratamento				
	Óleo (%)	[ ] níquel (mg)	Umidade (%)	Tempo (Dias)	Ensaio
1. Virgem*	-	-	-	0	-
2. Níquel 130 mg	-	130	-	0	-
3. Níquel 260 mg	-	260	-	0	-
4. Óleo 1%	1	-	-	0	-
5. Óleo 5%	5	-	-	0	-
6. PC2_0h*	2,5	195	40	0	-
7. 1/130/10_0h	1	130	30	0	-
8. 5/260/20_0h	5	260	50	0	-
9. PC2_42d_A	2,5	195	40	42	A
10. 1/130/10_42d_A*	1	130	30	42	A
11. 1/130/20_42d_A	1	130	50	42	A
12. 1/260/10_42d_A	1	260	30	42	A
13. 1/260/20_42d_A	1	260	50	42	A
14. 5/130/10_42d_A	5	130	30	42	A
15. 5/130/20_42d_A	5	130	50	42	A
16. 5/260/20_42d_A	5	260	30	42	A
17. 5/260/10_42d_A*	5	260	50	42	A
18. PC2_42d_B	2,5	195	40	42	B
19. 1/130/10_42d_B	1	130	30	42	B
20. 1/130/20_42d_B	1	130	50	42	B
21. 1/260/10_42d_B	1	260	30	42	B
22. 1/260/20_42d_B	1	260	50	42	B
23. 5/130/10_42d_B	5	130	30	42	B
24. 5/130/20_42d_B	5	130	50	42	B
25. 5/260/10_42d_B	5	260	30	42	B
26. 5/260/20_42d_B	5	260	50	42	B

\*Amostras utilizadas para os ensaios preliminares de extração de DNA e amplificação do gene 16S rRNA.

### Amplificação do gene 16S rRNA

Sequências parciais do gene 16S rRNA foram amplificadas usando iniciadores específicos para as regiões hipervariáveis V6 e V3 do gene em questão. A lista completa dos iniciadores utilizados neste estudo está reportada na tabela 2. Para explorar o efeito das condições de PCR, foram variadas as quantidades de MgCl<sub>2</sub> e DNA, acréscimo de BSA e Formamida, o número de ciclos e a temperatura de anelamento. Para comparação inicial, foram utilizadas quatro amostras representativas: solo virgem, 1 amostra multi-contaminada no tempo 0h (PC2\_0h) e 2 amostras multi-contaminadas no tempo 42 dias (1/130/10\_42d\_A e 5/260/10\_42d\_A).

Ao final de inúmeros testes para as reações de PCR, as amplificações das regiões V3 e V6 do gene 16S rRNA otimizadas para análise de sequenciamento (Ion Torrent PGM) foram realizadas num volume final de 50 µL contendo a mistura de 5,0 µL de tampão 10 x, 2,5 µL de MgCl<sub>2</sub> (50 mM), 1,0 µL de dNTP (10 mM), 1,0 µL BSA (20 mg.mL<sup>-1</sup>), 1,0 µL de cada iniciador (10 µM), 0,5 µL Taq DNA polimerase (5U.µl<sup>-1</sup>) (Invitrogen) e, aproximadamente, 25 ng de DNA. As condições de PCR usadas foram: desnaturação inicial a 95°C por 5 min., seguida de 30 ciclos a 95°C por 1 min., 50°C por 45 seg., 72°C por 45 seg., e extensão final a 72°C por 7 min.. Para as análises de DGGE, as reações otimizadas foram semelhantes às desenvolvidas para o sequenciamento, com exceção para a temperatura de anelamento e extensão que passaram de 50°C por 45 seg. e 72°C por 45 seg para 50°C por 1 min. e 72°C por 1 min.. Todas as amplificações foram conduzidas em um termociclador Verity (ThermoFisher) e os produtos da reação foram verificados em eletroforese em gel de agarose 1%.

**Tabela 2.** Iniciadores usados neste estudo.

Nome do Oligonucleotídeo	Sequência do Adaptador/Grampo	key+ Barcode	Sequência do Oligonucleotídeo	Região do 16S rRNA	Referência
<b>Ion Torrent PGM</b>					
806R	CCT CTC TAT GGG CAG TCG GTG AT		GACTACHVGGGTWTCTAAT	V3	Caporaso et al., 2012
515F	CCA TCT CAT CCC TGC GTG TCT CCG AC	TCAG+BC	GTGCCAGCMGCCGCGTAA	V3	Caporaso et al., 2012
1193R	CCT CTC TAT GGG CAG TCG GTG AT		GAA GGY GGG GAY GAC G	V6	Bodenhausen et al., 2013
967F	CCA TCT CAT CCC TGC GTG TCT CCG AC	TCAG+BC	CAACGCGAAGAACCCTTACC	V6	Sogin et al., 2006
<b>DGGE</b>					
P2R			TTC CCC ACG CGT TAC TCA CC	V3	Muyzer et al. 1993
P3_P1 <sup>AGC</sup>	CGC CCGCCGGCC CCC GCGCCC GTC CCGCCGCC CCGCC		GGA ATC TTC CAC AAT GGG CG	V3	Muyzer et al. 1993
968F <sup>AGC</sup>	CGC CCGCCGGCC CCC GCGCCC GTC CCGCCGCC CCGCC		AAC GCG AAG AAC CTT AC	V6	Nübel et al., 1996
1378R			CGG TGT GTA CAA GGC CCG GGA ACG	V6	Heuer et al., 1997

## 4. Resultados e Discussão

### Extração de DNA

Amostras de solo de 4 tratamentos distintos foram utilizadas para extração de DNA com 4 diferentes kits comerciais. O kit FastDNA® Spin não mostrou resultado satisfatório quanto a qualidade e quantidade de DNA extraído. Os kits PowerSoil® DNA Isolation e ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit apresentaram qualidade e quantidade de DNA superior ao kit FastDNA® Spin, mas o rendimento das reações não foi tão bom quanto os observados pelo kit DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit. Este kit apresentou melhor qualidade e quantidade de DNA obtido, o que interferiu positivamente nos resultados de amplificação do gene 16S rRNA com os iniciadores utilizados neste estudo. Após obtenção destes resultados, todas as amostras foram submetidas à extração de DNA utilizando o kit supracitado. A concentração de DNA média obtida variou de 2,3 a 15 ng/μl.

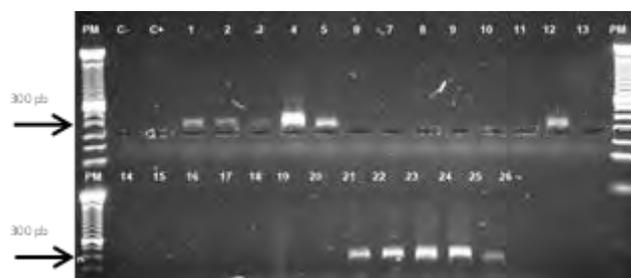
### Amplificação do gene 16S rRNA

Dois pares de iniciadores específicos para a análise de sequenciamento no Ion Torrent PGM (806R/515F e 1193R/967F) foram usados para amplificar as regiões V3 e V6 do gene 16S rRNA. Após inúmeras modificações dos protocolos disponíveis na literatura, foi possível obter produtos de PCR com tamanhos esperados de 291 pares de bases para a região V3 (806R/515F) do gene 16S rRNA (Figura 1). Como somente 11 amostras apresentaram produtos de amplificação, novos testes foram realizados com maior quantidade de DNA e menor temperatura de anelamento dos iniciadores. Após estes testes, um total de 15 amostras, do total de 26, apresentaram resultado positivo de amplificação para a região V3 do gene 16S rRNA.

Como as demais amostras não amplificaram, mesmo após inúmeras modificações no protocolo de amplificação, os iniciadores foram testados com um controle positivo e chegou-se a conclusão de que os iniciadores contendo os barcodes 7, 8, 9, 11, 13, 16, 17 e 20 não estavam funcionando.

Com relação à amplificação da região V6 (1193R/967F) do gene 16S rRNA, não foram obtidos produtos de amplificação com tamanho e qualidade adequados, sendo necessário novos ajustes para melhorar a eficiência da reação.

Para as análises de DGGE, após os testes de otimização das reações de amplificação por PCR para ambas as regiões do gene 16S rRNA, foi possível obter produtos de PCR com tamanhos esperados de 193 e 410 pares de bases para as regiões V3 e V6, respectivamente (Figura 2 A e B).



**Figura 1.** Gel de agarose 1% com produtos de PCR da região V3 do gene 16S rRNA obtidos com a combinação de iniciadores 806R e 515F. Legenda: PM: peso molecular; C-: controle negativo; C+ controle positivo; 1-20: amostras de DNA de solo com barcodes de 1 a 20, respectivamente. Amostras de 21 a 26: amostras de DNA de solo com barcodes de 1 a 6, respectivamente. A numeração das amostras está relacionada na tabela 2.

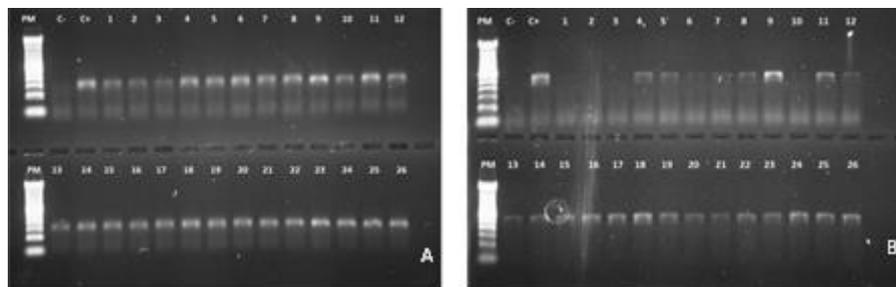
De maneira geral, os resultados obtidos, nas condições testadas, foram melhores para a região V3 do gene 16S rRNA quando comparada a região V6 do gene em questão. Isto foi observado tanto para os protocolos de sequenciamento de DNA - Ion Torrent PGM - quanto para o DGGE. Estes resultados corroboram os dados da literatura que relatam que os iniciadores para a região V3 são mais promissores para as análises de comunidades bacterianas em amostras ambientais, pois mostram maior eficiência na amplificação por PCR, além de maior cobertura taxonômica, diversidade e reprodutibilidade das análises (THIJS et al., 2017).

As próximas etapas do trabalho serão aplicar os produtos de PCR obtidos às técnicas de sequenciamento de DNA, utilizando a plataforma Ion torrent PGM e para o DGGE, de acordo com instruções dos fabricantes. Os dados gerados serão de grande importância para o conhecimento da comunidade microbiana, e sua variabilidade, nas diferentes amostras de solos multi-contaminadas submetidas ao processo de biorremediação.

## 5. Conclusões

Este trabalho mostra que, nas condições testadas, as diferentes metodologias de extração de DNA de amostras de solo apresentam diferenças na eficiência e qualidade do DNA obtido, influenciam diretamente nas etapas de amplificação dos genes de interesse. Com relação aos fatores inerentes a amplificação do gene 16S rRNA, incluindo a escolha dos iniciadores e as condições de PCR, é possível concluir que estes devem ser considerados como uma parte essencial dos desenhos experimentais, pois seus resultados interferem diretamente na alta ou baixa representatividade das técnicas para conhecimento da comunidade microbiana em questão. De maneira geral, nossos resultados são significativos, pois destacam considerações importantes para a concepção e interpretação de estudos de

sequenciamento de DNA de amostras ambientais. Como entramos num período de rápido desenvolvimento, progresso e melhoria das metodologias de sequenciamento, é de extrema importância considerar, avaliar e analisar continuamente os melhores protocolos para concepção, realização e interpretação de estudos de sequenciamento de microbiomas.



**Figura 3.** Eletroforese em gel de agarose 1% com produtos de PCR da região V3 do gene 16S rRNA obtidos com a combinação de iniciadores P2R/P3\_LGC (A) e V6, com a combinação de iniciadores 968F\_LGC/1378R(B). Legenda: PM: peso molecular; C-: controle negativo; C+: controle positivo; 1 a 26: amostras de DNA de solo descritas na tabela 2.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida ao Programa de Capacitação Institucional e ao CETEM pela infraestrutura para o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

- ALBERTSEN M., KARST S.M., ZIEGLER A.S., et al. Back to Basics – The Influence of DNA Extraction and Primer Choice on Phylogenetic Analysis of Activated Sludge Communities. **PLoS ONE**, v.10, e0132783, 2015.
- CAPORASO J.G., LAUBER C.L., WALTERS W.A., et al. Ultra-high-throughput microbial community analysis on the Illumina HiSeq and MiSeq platforms. **The ISME Journal**, v.6, p. 1621–1624, 2012.
- KENNEDY K.; HALL M.W.; LYNCH M.D.J.; et al. Evaluating bias of Illumina-based bacterial 16S rRNA gene profiles. **Appl Environ Microbiol.**, v. 80, p.5717–22, 2014.
- KLINDWORTH A., PRUESSE E., SCHWEER T., et al. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. **Nucleic Acids Res.** v. 41: e1, 2013.
- LUNDBERG D.S., YOURSTONE S., MIECZKOWSKI P. et al. Practical innovations for high-throughput amplicon sequencing. **Nature Methods** v.10, p.999–1002, 2013.
- MEEBOON N.; KAEWSUWAN S., LEIGH M.B.; MANEERAT S. Assessment of the bacterial community of soils contaminated with used lubricating oil by PCR-DGGE. **J. Sci. Technol.** V.38, p.667-674, 2016.
- MORAIS D., PYLRO V., CLARK I.M., HIRSCH P.R., TÓTOLA M. Responses of microbial community from tropical pristine coastal soil to crude oil contamination. **PeerJ PrePrints** v.4:e1254, 2016.

- THIJS S., OP DE BEECK M., BECKERS B., TRUYENS S., STEVENS V., et al. Comparative Evaluation of Four Bacteria-Specific Primer Pairs for 16SrRNA Gene Surveys. **Front. Microbiol.** v.8, 15p., 2017.
- TREMBLAY, L.B., SCHMIDT G.A., PFIRMAN S., et al. Is ice-rafted sediment in a North Pole marine record evidence for perennial sea-ice cover? **Phil. Trans. Roy. Soc. A**, 373, no. 2052, 2015.
- WALTERS W., HYDE E.R., BERG-LYONS D., et al. Improved bacterial 16S rRNA gene (V4 and V4-5) and fungal internal transcribed spacer marker gene primers for microbial community surveys. **mSystems**, v.1, p.e00009-15, 2015.

# BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE ROCHA

## BIOSOLUBILIZATION OF POTASSIUM FROM ROCK

**Tamara Azevedo Schueler**

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga, M. Sc.

**Andrea Camardella de Lima Rizzo**

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

### Resumo

A solubilização biológica de potássio a partir da rocha verde foi estudada a fim de desenvolver rota alternativa para a obtenção desse elemento. Quatro culturas bacterianas (*Burkholderia anthina*, *Paenibacillus* sp., *Caballeronia glathei* e *Paraburkholderia caribensis*) foram utilizadas. Os ensaios foram conduzidos em triplicata para cada bactéria, em meio líquido contendo 2,0 % de densidade de polpa da rocha, como única fonte de potássio, a 150 rpm,  $30 \pm 1$  °C durante 15 dias. Os frascos foram inoculados com 10 % (v/v) ( $10^4$  UFC/mL) após realização da curva de crescimento dos microrganismos. Controles abióticos foram considerados. Duas linhagens foram capazes de solubilizar o potássio: *B. anthina* e *Paenibacillus* sp. que liberaram  $5,93 \pm 0,45$  mg/L ( $0,55 \pm 0,04$  %) e  $5,10 \pm 0,28$  mg/L ( $0,47 \pm 0,03$  %) de  $K^+$  respectivamente. Comparativamente, a ação microbiana dessas duas estirpes possibilitou aumento de extração de 37,8 e 18,4 % em relação ao controle. Verificou-se queda do valor de pH inicial para 3,0 e 4,0 apenas para os ensaios contendo *B. anthina* e *Paenibacillus* sp., podendo ser indicativo da produção de ácidos orgânicos. Pode-se concluir que essas culturas microbianas foram capazes de atuar na extração de potássio a partir do verde, mostrando potencial para estudos de otimização do processo de **biossolubilização**.

**Palavras chave:** potássio; biossolubilização; verde; *Burkholderia anthina*; *Paenibacillus* sp.

### Abstract

Biological solubilization of potassium from the rock verde was studied to develop an alternative route to obtain this element. Four bacterial cultures (*Burkholderia anthina*, *Paenibacillus* sp., *Caballeronia glathei* and *Paraburkholderia caribensis*) were used. The experiments were performed in triplicate for each bacterium in liquid medium containing 2.0 % rock pulp density as the sole source of potassium at 150 rpm,  $30 \pm 1$  °C for 15 days. Experiments were inoculated with 10 % (v/v) ( $10^4$  CFU/mL) after the growth curve of the microorganisms. Abiotic controls were considered. Two strains were able to solubilize the potassium: *B. anthina* and *Paenibacillus* sp. which released  $5,93 \pm 0,45$  mg/L ( $0,55 \pm 0,04\%$ ) and  $5,10 \pm 0,28$  mg/L ( $0,47 \pm 0,03\%$ ) of  $K^+$ , respectively. Comparatively, the microbial action of these two strains allowed an increase of extraction of 37.8 and 18.4 % in relation to the control. The initial pH value dropped to 3.0 and 4.0 only for the experiments with *B. anthina* and *Paenibacillus* sp., which may be indicative of the production of organic acids. It can be concluded that these microbial cultures were able to act in the extraction of potassium from the verde, showing potential for studies of biosolubilization process optimization.

**Key words:** potassium; biosolubilization; verde; *Burkholderia anthina*; *Paenibacillus* sp.

## 1. Introdução

O Brasil é o quarto maior consumidor de NPK, com 6 % de participação mundial, após China, Índia e Estados Unidos (ANDA, 2011). A insuficiente produção interna de matérias-primas para fertilizantes constitui um ponto fraco da agricultura nacional, tornando o Brasil fortemente dependente de importações para os minerais utilizados como insumos. A situação se agrava em relação ao potássio, visto que a única mina em produção de potássio, a mina Taquari-Vassouras, localizada no estado de Sergipe, possui capacidade total instalada de 3,2 milhões de toneladas/ano (ROM) com vida útil, a princípio, até 2018. Em 2014, a produção nacional de KCl representou 8,6% do consumo interno aparente (DNPM, 2015).

A desintegração e a decomposição dos minerais das rochas podem ocorrer através de processos físicos, químicos e biológicos. Alguns estudos (GIRGIS, et al., 2008; BINBIN e BIN, 2011; ZHANG e KONG, 2014; CARA *et al.*, 2015; SETIAWATI e MUTMAINNAH, 2016), demonstram a existência de microrganismos capazes de promover a solubilização de rochas potássicas. O contato da rocha com microrganismos e/ou subprodutos derivados do metabolismo microbiano pode resultar na biossolubilização da mesma e na consequente liberação do elemento para o meio. Desta forma, novas oportunidades para a geração de tecnologias de produção de fertilizantes devem ser investigadas.

## 2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral realizar estudo prospectivo sobre o desenvolvimento de processos biotecnológicos a serem aplicadas na biossolubilização de agro-minerais brasileiros, visando posterior aplicação como fontes alternativas de fertilizantes tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de bioenergia.

Como objetivo principal, selecionar a cultura microbiana que exercesse maior influência na liberação do elemento potássio da rocha verde.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Microrganismos e meios de cultivo

Quatro bactérias foram utilizadas nesse estudo: *Burkholderia anthina* e *Paenibacillus* previamente isoladas por Cara e colaboradores (2015) a partir do solo rizosférico de girassol. *Caballeronia glathei* (DSM 50014) e *Paraburkholderia caribensis* (MWAP64) foram adquiridas de bancos de cepas, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ) e do Centro de Recursos Biológicos Johanna Döbereiner (CRB-JD)-Embrapa Agrobiologia, respectivamente.

Foram utilizados dois meios de cultura, o meio GEL (DALCIN, 2008) foi utilizado para manutenção das culturas estoque, enquanto o meio *Aleksandrov* (HU et al., 2006) para os ensaios. Ao meio *Aleksandrov* foi acrescido o pó de rocha como única fonte de potássio nos ensaios de solubilização. O pH de ambos os meios foram ajustados para 7,0.

### 3.2. Verdete

O verdete foi utilizado como pó de rocha e única fonte de potássio nos ensaios de solubilização. A rocha foi cedida pela COPM/CETEM contendo 6,5 % de  $K_2O$  em sua composição. Esta amostra foi moída em moinho de barras e peneirada para obter granulometria de 100 # utilizada nos ensaios. Foi realizada técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) junto a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) (HITACHI, TM3030Plus) com o intuito de visualizar mudanças na estrutura e na concentração de potássio da rocha antes e após tratamento biológico.

### 3.3. Ensaio de solubilização de potássio

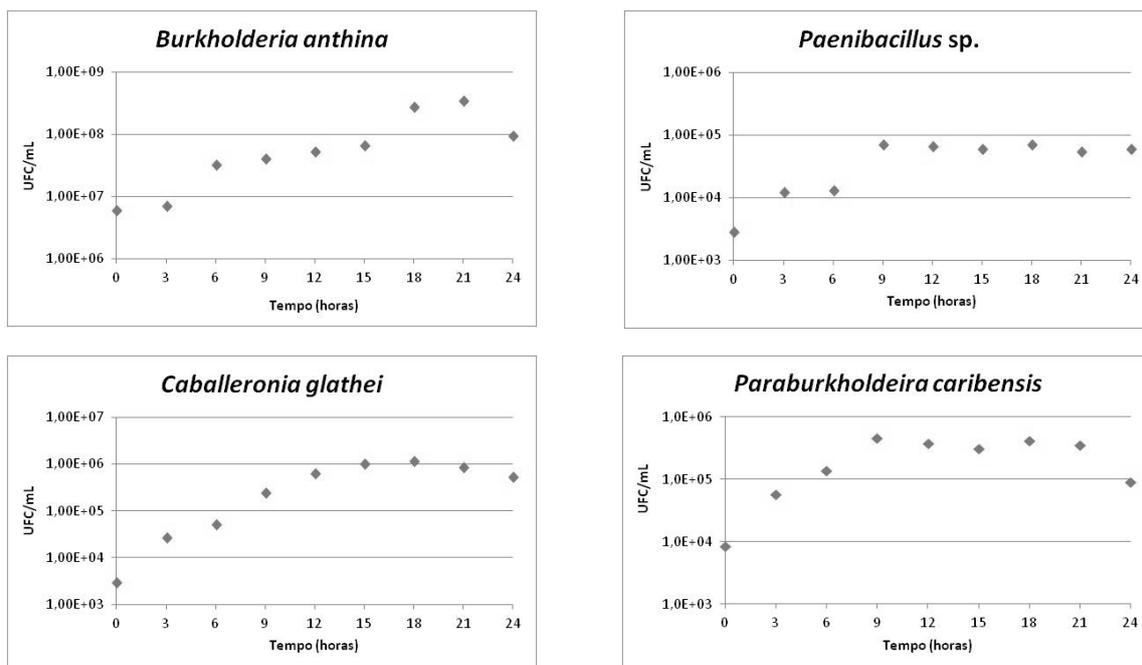
Os ensaios foram conduzidos em triplicata para cada bactéria em frascos *Erlenmeyer* de 250 mL contendo 100 mL de meio a 150 rpm e 30 °C, durante 15 dias. Todas as condições continham 2 % (m/v) de densidade de polpa do pó de rocha e 10 % (v/v) de inoculo. Seis controles abióticos foram considerados. O inoculo foi padronizado para todas as bactérias através da realização das curvas de crescimento durante 24 h.

Após o término do processo, as amostras foram centrifugadas a 4000 g por 20 min e 4 °C a fim de separar as células bacterianas e o pó de rocha do sobrenadante. Metade do volume obtido de sobrenadante foi congelado para análises futuras. À outra metade, foi medido o pH final da amostra e, posteriormente, adicionou-se peróxido de hidrogênio (6% v/v) (LIU *et al.*, 2006; SHENG e HE, 2006), seguido de autoclavagem a 121°C e 1 atm por 20 min para decomposição do polímero extracelular e liberação do potássio retido em sua estrutura. Em seguida, esse material foi filtrado em membrana de éster de celulose (0,22 µm), acidificada com ácido nítrico até pH 2,0 e encaminhado para análise por espectrometria de absorção atômica realizada pelo Laboratório do Serviço de Caracterização Química SCQ-COAM/CETEM.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Curvas de crescimento

Os gráficos a seguir (Figura 1) mostram as curvas de crescimento das bactérias em meio ágar *Aleksandrov* em UFC/mL durante 24 h. A confecção destes gráficos permite avaliar o perfil do crescimento populacional de cada linhagem e padronizar o inoculo. A concentração celular inicial de inoculo nos ensaios foi determinada pela *Paenibacillus* sp., visto que alcançou, na fase exponencial de crescimento, o valor de  $10^4$  UFC/mL em 6 horas. Para tanto, as demais foram diluídas a fim de alcançar a concentração padrão.



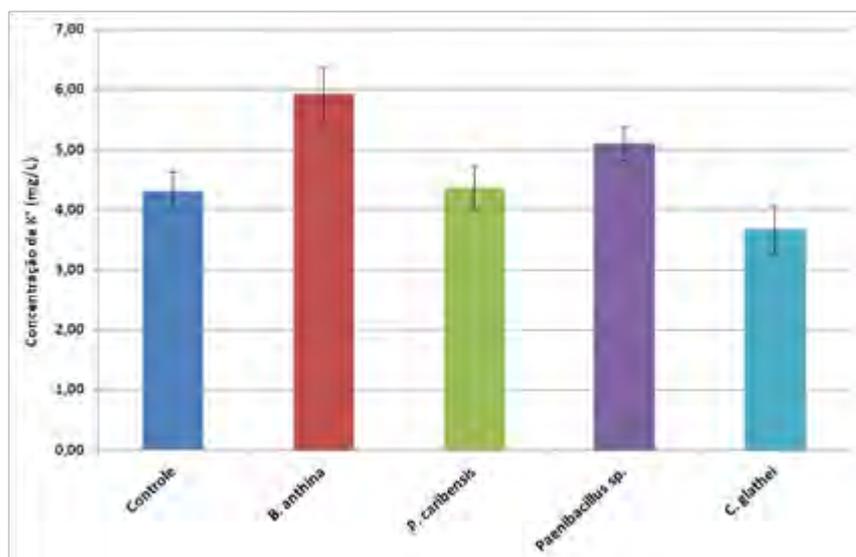
**Figura 1.** Curvas de crescimento das quatro linhagens pertencentes ao LABIOTEC (SEMEB/COPMA) durante 24 h de crescimento em meio ágar Aleksandrov.

#### 4.2 Ensaios de solubilização

Este estudo preliminar foi realizado a fim de selecionar a linhagem microbiana que exercesse maior influência na liberação de potássio do verdete durante sua atividade biológica, e comparar com os ensaios abióticos (controle).

Sabe-se que os microrganismos utilizam mecanismos como a produção de polímero e ácidos orgânicos no ataque à rocha e, conseqüentemente, na liberação do elemento de interesse (LIU *et al.*, 2006). Neste estudo foi possível verificar visualmente aumento da viscosidade dos meios de cultivo inoculados, que pode estar correlacionado à produção de polissacarídeo microbiano, característico dos gêneros estudados. Em relação ao pH, observou-se queda para valores próximos a pH 3,0 e 4,0 para os ensaios estudados na presença da *B. anthina* e *Paenibacillus* sp., respectivamente, sendo também indicativo da produção de ácidos orgânicos. O pH dos ensaios contendo as demais culturas, permaneceram similar ao encontrado nos ensaios controle (pH 6,3).

A Figura 2 apresenta os resultados de liberação do potássio em mg/L após 15 dias de tratamento para cada condição. Pode-se observar que os ensaios onde houve queda do valor de pH para condições ácidas (*B. anthina* e *Paenibacillus* sp.) ocorreu maior liberação de  $K^+$ , enquanto em pH próximo a neutralidade (*P. caribensis* e *C. glathei*) a solubilização do potássio foi semelhante à encontrada no controle.



**Figura 2.** Concentração de potássio liberado do verdete após 15 dias de tratamento biológico e seu controle. As barras de erro indicam o desvio padrão das médias.

O meio *Aleksandrov* utilizado como ensaio controle revela que o potássio é capaz de ser liberado da matriz da rocha apenas pela presença de seus constituintes, alcançando  $4,31 \pm 0,33$  mg/L ( $0,40 \pm 0,03$  %) de extração nas condições ensaiadas.

As linhagens bacterianas isoladas da rizosfera de girassol, *B. anthina* e *Paenibacillus sp.*, foram capazes de solubilizar o potássio oriundo unicamente do verdete, enquanto as duas linhagens adquiridas de banco de cepas, *P. caribensis* e *C. glathei*, não apresentaram diferença quando comparado ao controle. Comparativamente, *B. anthina* e *Paenibacillus sp.* liberaram  $5,93 \pm 0,45$  mg/L ( $0,55 \pm 0,04$  %) e  $5,10 \pm 0,28$  mg/L ( $0,47 \pm 0,03$  %), respectivamente, de K<sup>+</sup> no meio de cultivo. A ação microbiana dessas duas linhagens possibilitou aumento de extração de 37,8 e 18,4 % em relação ao controle. Zhang e Kong (2014) utilizando feldspato ( $\approx 11$  % K<sub>2</sub>O) como única fonte de K<sup>+</sup>, obtiveram 4,4 mg/L de K<sup>+</sup> pela bactéria isolada XF11, posteriormente identificada como *Klebsiella variicola*, após 7 dias de ensaio. Esse valor foi 8,8 vezes maior que o controle (0,5 mg/L). Outros 3 isolados apresentaram solubilização maior que 2 mg/L, enquanto 8 solubilizaram entre 1 e 2 mg/L e 15 foram menores que 1 mg/L.

A levedura *Torulaspota globosa* elevou a liberação de potássio em 38 % após 15 dias de tratamento e o aumento da acidez do meio durante o processo pode ter sido o mecanismo que levou a levedura a solubilizar o potássio (ROSA-MAGRI *et al.*, 2012).

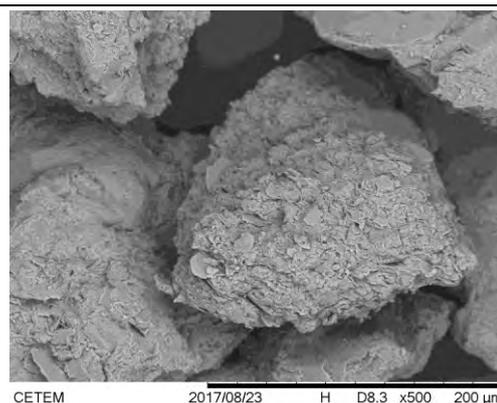
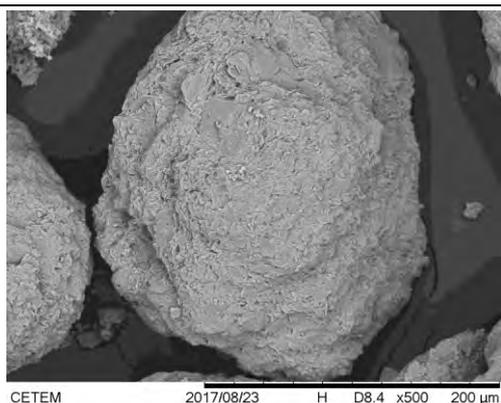
#### 4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiu observar a estrutura do pó de rocha. A Figura 3 apresenta as imagens do verdete antes e após ensaio com a *B. anthina* (Figura 3). A análise visual da rocha não apresentou grande diferença entre as amostras analisadas, entretanto, a análise pontual de EDS demonstrou uma tendência à queda da concentração do potássio (dados não mostrados) em todas as condições ensaiadas quando comparado à rocha sem qualquer tratamento.

---

### Verdete sem tratamento

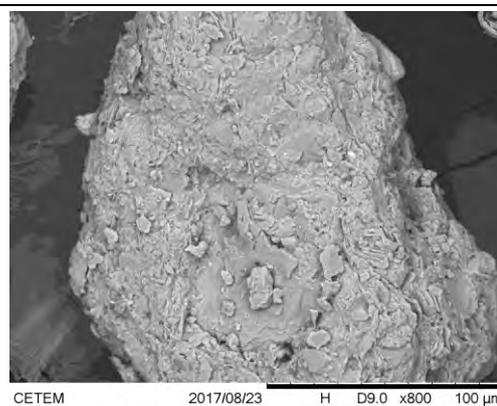
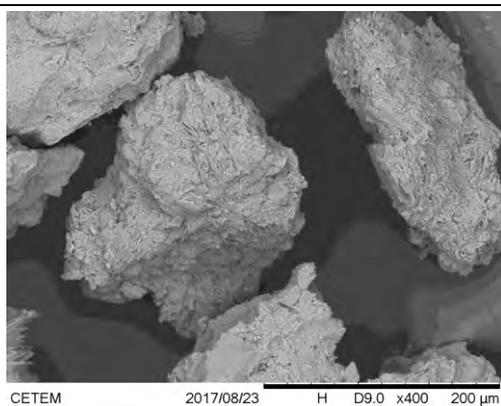
---



---

### Ensaio com *B. anthina*

---



---

**Figura 3.** Imagens do verdete sem tratamento e após ensaio com *B. anthina*.

## 5. Conclusão

*B. anthina* e *Paenibacillus* sp. foram capazes de atuar na solubilização de potássio da rocha verdete, aumentando sua liberação em até 38 % em 15 dias. A ação dessas cepas levou a queda do valor de pH do meio de cultivo para pH ácido, sendo indicativo da produção de ácidos orgânicos. A produção de ácidos pode estar diretamente relacionada à extração do elemento. Não foi possível visualizar diferença na estrutura da rocha antes e após os tratamentos, apesar disso, a análise pontual EDS mostrou queda da concentração de potássio em todas as condições ensaiadas.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida ao Programa de Capacitação Institucional do CETEM, à COPM pela doação da amostra de verdete e à equipe do Laboratório do Serviço de Caracterização Química SCQ-COAM/CETEM pelas análises realizadas. Agradecemos também ao Dr. Luiz Carlos Bertolino pela ajuda nas análises com MEV/EDS.

## 7. Referências Bibliográficas

- ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Investimentos no Brasil 2011**. Disponível em: <[www.anda.org.br/multimedia/investimentos.pdf](http://www.anda.org.br/multimedia/investimentos.pdf)> Acesso em: 22 ago. 2017.
- BINBIN, M. O.; BIN, L. Interactions between *Bacillus mucilaginosus* and silicate minerals (weathered adamellite and feldspar): Weathering rate, products, and reaction mechanisms. **Chinese Journal of Geochemistry**, v.30, p.187-192, 2011.
- CARA, D. V. C.; RIZZO, A. C. L.; CUNHA, C. D.; ROCHA, D. L.; LEONEL, R. S.; SÉRVULO, E. F. C. Isolation of bacterial cultures from *Helianthus annuus* L. rhizosphere and assessment of bioweathering of verdete. **International Journal of Engineering & Technology**, v.15, p.11-18, 2015.
- DALCIN, G. **Seleção De Microrganismos Promotores Da Disponibilidade De Nutrientes Contidos Em Rochas, Produtos E Rejeitos De Mineração**. 2008. 100p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil).
- DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2015**. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>> Acesso em: 23 ago. 2017.
- GIRGIS, M. G. Z.; KHALIL, H. M. A.; SHARAF, M. S. *In vitro* evaluation of rock phosphate and potassium solubilizing potential of some *Bacillus* strains. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.2, p.68-81, 2008.
- HU, X.; CHEN, J.; GUO, J. Two phosphate- and potassium-solubilizing bacteria isolated from Tianmu Mountain, Zhejiang, China. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.22, p.983-990, 2006.
- LIU, W.; XU, X.; WU, X.; YANG, Q.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture. **Environmental Geochemistry and Health**, v.28, p.133-140, 2006.
- ROSA-MAGRI, M. M.; AVANSINI, S. H.; LOPES-ASSAD, M. L.; TAUKE-TORNISIELO, S. M.; CECCATO-ANTONINI, S. R. Release of potassium from rock powder by the yeast *Torulopsis globosa*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.55, p.577-582, 2012.
- SETIAWATI, T. C.; MUTMAINNAH, L. Solubilization of potassium containing mineral by microorganisms from sugarcane rhizosphere. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v.9, p.108-117, 2016.
- SHENG, X. F.; HE, L. Y. Solubilization of potassium-bearing minerals by a wild-type strain of *Bacillus edaphicus* and its mutants and increased potassium uptake by wheat. **Canadian Journal of Microbiology**, v.52, p.66-72, 2006.
- ZHANG, C.; KONG, F. Isolation and identification of potassium-solubilizing bacteria from tobacco rhizospheric soil and their effect on tobacco plants. **Applied Soil Ecology**, v.82, p.18-25, 2014.

# Avaliação da toxicidade de dois elementos do grupo dos lantanídeos para organismos aquáticos

## Toxicity evaluation of two elements from the lanthanides group for aquatic organisms

**Tamine Martins Roldão**

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga, M.Sc.

**Silvia Gonçalves Egler**

Supervisora, Bióloga, M.Sc.

### Resumo

O interesse pelos Elementos de Terras Raras (ETRs) vem crescendo nos últimos tempos devido à variedade de suas aplicações, particularmente, em altas tecnologias. O aumento na utilização destes elementos, faz crescer a probabilidade de exposição e contaminação ambiental e assim, tornando crucial a avaliação ecotoxicológica dos ETRs. O presente estudo visa avaliar o efeito de samário e lantânio, individualmente e em mistura, sobre a reprodução e sobrevivência de organismos aquáticos pertencentes a dois níveis tróficos. Foram avaliados os efeitos tóxicos, agudo e crônico, de duas soluções sintéticas dos ETRs lantânio e samário, sobre bioindicadores aquáticos. Representando os consumidores primários na cadeia trófica foi avaliado o microcrustáceo *Daphnia similis*, que foi mais sensível a ambos os lantanídeos, sendo lantânio mais tóxico que samário para este organismo. A biodisponibilidade dos elementos estudados foi reduzida pela presença de EDTA e da vitamina B12, constituintes do meio MS utilizado, em vista do efeito quelante destes compostos e, portanto, seu uso deve ser evitado em ensaios para avaliação da toxicidade dos ETRs. Representando os produtores, foram avaliadas as microalgas *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* porém, até este momento apenas com o ETR samário. Não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios com algas, no entanto, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito individual de lantânio e em misturas com samário para as diferentes espécies destas algas.

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

### Abstract

The Interest in Rare Earth Elements (REE) has been growing in recent years, due to the variety of their applications, particularly in high technologies. The growth of the use of these elements, increases the probability of environmental exposure and contamination. In this context, REE ecotoxicological evaluation is crucial. The present study aims to evaluate the effect of samarium and lanthanum, individually and in mixture, on the reproduction and survival of aquatic organisms belonging to two trophic levels. The toxic effects, acute and chronic, of two synthetic solutions of REE lanthanum and samarium were analysed over aquatic bioindicators. The microcrustacean *Daphnia similis* was used to represent the primary consumers of food chain. This organism was more sensitive to both lanthanides, being lanthanum the most toxic for it. The bioavailability of the studied elements was reduced by the presence of EDTA and B12 vitamin, both being constituents of the used medium, in view of their chelating effects and therefore their use should be avoided in trials aiming to evaluate the toxicity of the REE. Until this moment, only samarium toxicity was evaluate for the microalgae *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* and *Ankistrodesmus falcatus* (food chain producer representatives). There was no significant difference between the responses obtained in the algae assays, however, new trials will be performed to evaluate the individual effect of lanthanum and its mixtures with samarium, for the different species of these algae.

**Keywords:** rare earth elements, toxicity, bioindicators

## 1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) são um grupo de elementos, da tabela periódica, compostos por 15 lantanídeos além do escândio e ítrio. Os lantanídeos possuem propriedades muito similares em consequência de sua distribuição eletrônica (GONZÁLEZ *et al.*, 2015). Os lantanídeos possuem características similares ao cálcio e alta afinidade por grupos fosfato em moléculas biológicas. Em consequência, interagem com sistemas biológicos provocando toxicidade, influenciando no metabolismo e comprometimento funcional (GONZÁLEZ, *et al.*, 2015). Os ETRs são encontrados nos minerais: monazita, bastnasita, xenotima, loparita e nas argilas lateríticas. Em geral ocorrem em baixas concentrações no solo, sedimentos e na água e o crescente interesse por eles deve-se a variedade de aplicações, principalmente, em altas tecnologias (GONZÁLEZ *et al.*, 2015).

O lantânio (La) é o lantanídeo mais eletropositivo entre os ETRs e apresenta propriedades químicas similares as dos alcalinos-terrosos. O La é muito utilizado em fertilizantes, no entanto, Barry e Meehan (2000) demonstraram que o La causou toxicidade em *Daphnia*. O samário (Sm) é um lantanídeo que pode formar fluoretos, cloretos e sulfetos, entre outros compostos e assim como outros ETRs pode influenciar o metabolismo de organismos. Apesar de sua toxicidade parecer ser baixa, Blaise *et al.* (2008) demonstraram que Sm causou toxicidade em bioindicadores de diferentes grupos taxonômicos.

A mineração e o descarte inapropriado são as principais fontes de contaminação ambiental por estes elementos. O destino e mecanismos pelos quais os ETRs podem afetar o ambiente, não são claros pois fatores físico-químicos podem afetar sua mobilidade e biodisponibilidade. Esses fatos reafirmam a necessidade do entendimento dos efeitos tóxicos provocados pelos ETRs (GONZÁLEZ *et al.*, 2015). Em consequência, estudos sobre ecotoxicidade, bioacumulação e modo de ação devem ser desenvolvidos para um melhor entendimento e prevenção dos riscos associados a esta disposição (GONZÁLEZ *et al.*, 2015), uma vez que há pouca informação disponível sobre suas toxicidades (BARRY; MEEHAN, 2000).

Estudos ecotoxicológicos são ferramentas para o monitoramento da qualidade ambiental, avaliando os impactos de contaminantes (e seus metabólitos) sobre organismos vivos ou ecossistemas, considerando a influência de fatores ambientais (ROLDÃO, 2014), para prever níveis de exposição seguros. Para a realização destes estudos, são aplicados ensaios de toxicidade (agudos e crônicos), padronizados nacional e internacionalmente, com o uso de bioindicadores (ROLDÃO, 2014). Existe muito pouca literatura focando na avaliação dos efeitos tóxicos de ETRs sobre bioindicadores, o que eleva a importância deste estudo.

## 2. Objetivo

O presente estudo visa avaliar o efeito de samário e lantânio, individualmente e em misturas, sobre a reprodução e sobrevivência de organismos aquáticos pertencentes a dois níveis tróficos.

### 3. Material e Métodos

Os organismos testes utilizados neste estudo foram: *Daphnia similis* (microcrustáceo planctônico de água doce) e as microalgas clorofíceas *Ankistrodesmus falcatus*, *Chlorella vulgaris* e *Raphidoceles subcapitata* (unicelulares de água doce), cultivados no Laboratório de Ecotoxicologia aplicado à Indústria Minerometalúrgica (LECOMIN) da Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais (COPMA) do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Estes organismos são bioindicadores padronizados para análises ecotoxicológicas e utilizados em larga escala por pesquisadores da área.

O cultivo de *Daphnia similis* pré-estabelecido no LECOMIN/COPMA/CETEM foi iniciado em 2009 e segue a norma da ABNT-NBR 12713/09 (ABNT, 2016). O meio de cultivo utilizado é o MS (ABNT, 2016), o pH do meio é mantido entre 7 e 7,6 e a dureza entre 40 e 48 mg de CaCO<sub>3</sub>/L, com oxigênio dissolvido (O.D.) superior a 5 mg/L. Os organismos são mantidos na temperatura de 20 ± 2 °C, fotoperíodo de 16 h de luz e 8 h de escuro e iluminação de 500 a 1000 lux. O meio de cultivo é trocado duas vezes por semana e a alimentação é diária com a microalga *Raphidoceles subcapitata*, na quantidade de 1 a 5 x 10<sup>5</sup> células por organismo. Com o objetivo de avaliar a qualidade e padronização das culturas, mensalmente foram realizados ensaios de sensibilidade para o estabelecimento da faixa de sensibilidade a uma substância de referência (NaCl) (ABNT, 2016).

As microalgas foram cultivadas em meio L.C. Oligo, que é trocado semanalmente, mantendo o cultivo em fase de crescimento exponencial, o que é ideal para a aplicação em ensaios ecotoxicológicos. O cultivo é mantido com aeração constante com bombas de aquário, a 25 ± 2 °C e iluminação contínua de 4500 lux (± 10%). Mensalmente foram realizados ensaios de sensibilidade com a substância de referência (KCl) (ABNT, 2011).

Os ensaios com os organismos-teste, cultivados no LECOMIN, seguiram as normas da ABNT NBR, ensaio agudo de 48 h com *D. similis* (ABNT, 2016) e crônico de 96 h com as microalgas (ABNT, 2011). As soluções-testes foram preparadas a partir de uma solução-estoque de 5 g/L de samário e lantânio diluída no meio de cultivo específico de cada organismo, individualmente e em misturas dos dois elementos nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1. As soluções-estoque foram preparadas a partir da solubilização de óxidos dos lantanídeos estudados em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Devido ao uso de ácido nítrico no preparo da solução-estoque, foram realizados ensaios de toxicidade de HNO<sub>3</sub> agudo (*D. similis*) e crônico (*C. vulgaris*), utilizando como maior concentração aquela presente na solução-estoque.

Com os resultados dos ensaios, foram avaliados os efeitos letais e subletais para os bioindicadores e estes foram expressos em relação às concentrações nominais (iniciais) CE(I)<sub>50, 48h</sub>, (concentração efetiva mediana inicial que causou toxicidade em 50% dos organismos testados) que possui relação inversa com a toxicidade, quanto menor o valor, maior a toxicidade; UT (unidade tóxica = 100/CE<sub>50</sub>) onde a relação é direta, quanto maior o valor da UT mais alta é a toxicidade para *D. similis* e CI<sub>50, 96h</sub>, (concentração de inibição mediana inicial que causou 50% de efeito na multiplicação das células) para as microalgas.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os programas Statistica 13.1, *Trimmed Spearman-Kärber* e *Linear Interpolation*.

Os ensaios agudos (cladocero *Daphnia similis*) foram realizados em beckeres de vidro de 25 mL, sob temperatura constante (21 °C) e sem iluminação e alimento, por um período de 48 horas. Para tal, foram utilizados 20 neonatos com 6 a 24 horas de nascidos, divididos em quadruplicatas de cinco indivíduos, por concentração-teste e controle. As concentrações utilizadas estavam na faixa entre 2 e 25 mg/L de ETR. Para diluição das soluções de ETRs e seu controle, foram utilizados os meios de cultivo MS completo (ABNT, 2016) e o MS incompleto, caracterizado pela ausência de EDTA e Vitamina B12 (ABNT, 2016). Os parâmetros pH e Oxigênio Dissolvido (OD) foram monitorados no início e no final dos ensaios para cada concentração-teste e controle. Ao final das 48 horas de ensaio, as amostras foram observadas e os organismos mortos ou imóveis foram contabilizados. A partir desta contabilização, os resultados foram expressos em CE(I)<sub>50</sub> e UT. Para se considerar o ensaio válido, a mortalidade no controle deve ser ≤ 10% e os resultados do ensaio de sensibilidade no intervalo de ± 2 DP (desvio-padrão) das médias das CE<sub>50</sub> dos ensaios anteriores.

Os ensaios crônicos (microalgas) foram realizados em Erlenmeyers de vidro de 250 mL (com 100 mL de solução), na temperatura de 25 ± 2 °C, iluminação contínua de 4500 lux (± 10%), velocidade de agitação contínua de 130 rpm, em triplicata e a partir de um inóculo de alga de 3 x 10<sup>5</sup> células/mL de *A. falcatus*, *C. vulgaris* ou *R. subcapitata*. As concentrações utilizadas estavam na faixa entre 30 e 70 mg/L de ETR. Para diluição das amostras e seu controle, foi utilizado o meio de cultivo L.C. Oligo, mesmo meio utilizado no cultivo dos organismos. Ao final das 96 h de ensaio, as biomassas (densidade celular) das amostras foram obtidas através da leitura em Espectrofotômetro (marca LaMotte, modelo Smart Spectro), com absorbância determinada em 675 nm para *C. vulgaris* e *R. subcapitata* e 450 nm para *A. falcatus*. O ensaio foi considerado válido quando a biomassa algácea no controle foi, pelo menos, 100 vezes superior à inicial para 96 h e o coeficiente de variação da biomassa algácea final, entre as réplicas (três) do controle for ≤ 20%.

#### 4. Resultados e Discussão

A CE(I)<sub>50, 48h</sub>, e seu 95% de Intervalo de Confiança, obtido para o ensaio com o ácido nítrico foram, 2,51 (2,34-2,69) mL/L para *D. similis* e 5,04 (4,93-5,13) mL/L para *C. vulgaris*, sendo estas, concentrações muito superiores aquela utilizadas nos ensaios após a diluição da solução-estoque pelo meio de cultivo apropriado.

Os resultados obtidos dos ETRs, individualmente são apresentados na Tabela 1. Nos ensaios de *D. similis* com samário não foi observada diferença significativa em relação aos meios MS completo e incompleto (Kruskal-Wallis: H = 2,00, p = 0,1573), provavelmente devido a toxicidade deste elemento ser inferior a do lantânio para este organismo, como confirmado mais abaixo. Já nos ensaios com lantânio, foi

possível observar que houve diferença significativa entre os meios MS completo e incompleto (Kruskal-Wallis:  $H = 4,50$ ,  $p = 0,0339$ ), demonstrando que a presença de EDTA e Vitamina B12 pode ter interferido na biodisponibilidade destes elementos. Trabalhos anteriores demonstraram ser estes elementos mais tóxicos, quando apresentados na forma de íons livres (BARRY; MEEHAN, 2000). Diferença significativa também foi observada entre samário e lantânio com meio MS incompleto (Kruskal-Wallis:  $H = 3,85$ ,  $p = 0,0495$ ), confirmando que lantânio foi mais tóxico para *D. similis* do que samário. Esta diferença na toxicidade entre os dois elementos pôde ser observada apenas nos ensaios com meios incompletos, em vista dos efeitos quelantes do EDTA e da vitamina B12.

Quando comparado com as algas estudadas, o microcrustáceo *D. similis* foi mais sensível ao samário do que estas, com  $CE_{50}$  em menores concentrações e maiores valores de UT. Este resultado era esperado uma vez que os ETRs são utilizados como fertilizantes em diversas culturas vegetais, principalmente na China (BARRY; MEEHAN, 2000), o que denota um menor efeito aos vegetais destes elementos. Não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios com as diferentes microalgas (Kruskal-Wallis:  $H = 0,0000$ ,  $p = 1,00$ ). No entanto novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de lantânio individualmente e em misturas com samário para as diferentes espécies de microalgas.

**Tabela 1.** Resultados em  $CEI_{50}$ , 48 ou 96 h e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de lantânio e samário individualmente. NC = não calculado.

Espécies	ETRs	Samário mg/L- UT	95% Intervalo de Confiança	Lantânio mg/L- UT	95% Intervalo de Confiança
<i>Daphnia similis</i> – MS completo		22,36 – 4,47	21,54 – 23,22	22,49 – 4,45	NC
		22,59 – 4,43	21,40 – 23,84	19,05 – 5,25	17,77 – 20,41
		21,49 – 4,65	22,38 – 20,64	22,29 – 4,49	NC
		16,89 – 5,92	16,07 – 18,05	18,97 – 5,27	NC
<i>Daphnia similis</i> – MS sem EDTA e vitamina B12		16,85 – 5,93	15,58 – 18,23	10,79 – 9,27	9,99 – 11,66
		17,32 – 5,77	NC	11,45 – 8,73	10,38 – 12,63
		20,00 – 5,00	NC	11,86 – 8,43	10,85 – 12,95
<i>Raphidoceles subcapitata</i>		40,80 – 2,45	37,48 – 43,12		
		46,10 – 2,17	44,48 – 47,60		
		44,97 – 2,22	44,49 – 45,17		
<i>Chlorella vulgaris</i>		58,22 – 1,72	57,63 – 58,63		
		69,59 – 1,44	NC		
		46,21 – 2,16	45,39 – 46,52		
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>		47,16 – 2,12	47,07 – 47,25		
		54,34 – 1,84	50,41 – 55,18		
		48,51 – 2,06	48,34 – 48,57		

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos ensaios com as misturas, em diferentes proporções e meios MS, de lantânio e samário com *D. similis*. Estes resultados evidenciam que as misturas de ETRs são mais tóxicas do que a exposição individual a estes elementos, para *D. similis*, fato que expressa preocupação no caso de descarte inadequado destes elementos em conjunto.

Além da diferença entre a toxicidade destes elementos individualmente e em mistura, a somatória das médias das UTs dos ETRs individualmente testados (Tabela 1) com meio MS completo ( $UT = 4,87+4,86= 9,73$ ) é maior que os valores obtidos nos ensaios com as misturas (Tabela 2). Este resultado caracteriza um efeito tóxico antagônico (COSTA *et al.*, 2008), quando a interação diminui o efeito total. Neste caso a diferença entre as proporções não pode ser observada devido à presença de EDTA e Vitamina B12 que provavelmente influenciaram na biodisponibilidade dos elementos estudados.

Nos ensaios com meio MS incompleto a somatória das médias das UTs ( $UT = 5,57+8,81=14,38$ ) é similar ao resultado obtido na proporção 1:1, caracterizando um efeito tóxico aditivo, quando o efeito final é igual à soma dos efeitos de cada um dos ETRs individualmente.

No caso do ensaio com meio MS incompleto na proporção 1:2 o somatório das médias das UTs individuais é menor que os valores obtidos nos ensaios com a mistura (Tabela 2), caracterizando um efeito tóxico sinérgico (COSTA *et al.*, 2008), quando a interação aumenta o efeito total. Este fato deve-se a proporção de lantânio nesta mistura ser maior que a do samário, tornando a mistura mais tóxica uma vez que, como observado anteriormente, lantânio é estatisticamente mais tóxico que samário.

No ensaio com meio MS incompleto na proporção 2:1, o somatório das médias das UTs individuais é maior que as UTs dos ensaios com as misturas (Tabela 2), caracterizando novamente um efeito antagônico, devido a mistura possuir mais samário que lantânio, tornando a mistura menos tóxica para o organismo em questão.

**Tabela 2.** Resultados em  $CEI_{50}$ , 48 ou 96 h e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de lantânio e samário em misturas. Parêntesis = 95% Intervalo de Confiança; \* = 95% Intervalo de Confiança não calculado.

Espécies	Proporção de mistura	Samário+ lantânio - mg/L – UT		
		(1:1)	(1:2)	(2:1)
<i>Daphnia similis</i> - MS completo		12,11* – 8,26	12,11* – 8,26	12,68 – 7,89
		12,25* – 8,16	12,47 – 8,02	(12,10 – 13,28)
		9,09 – 11,00	(12,05 – 12,91)	13,30 – 7,52
			12,1* – 8,16	(12,44 – 14,21)
<i>Daphnia similis</i> – MS Incompleto		6,79* – 14,73	5,16 – 19,38	6,39 – 15,65
		5,35 – 18,69	(3,00 – 8,89)	(5,60 – 7,30)
		(4,49 – 6,36)	6,07 – 16,47	6,24 – 16,03
		10,4* – 9,62	(4,72 – 7,80)	(5,54 – 7,03)
			7,07* – 14,14	12,25* – 8,16

## 5. Conclusão

O uso de ácido nítrico no preparo das soluções-estoque não interferiu na toxicidade obtida para samário e lantânio, nos organismos testados. As respostas obtidas para a toxicidade aguda e crônica a um ou dois tipos de lantanídeos (lantânio e samário) observados neste estudo foram diferentes para os organismos-teste e para a água de diluição utilizada. O microcrustáceo *D. similis* foi o organismo mais sensível às soluções sintéticas testadas. As concentrações obtidas nas CE<sub>50</sub> foram menores e os valores de UTs maiores. Os efeitos quelantes do EDTA e vitamina B12 reduziram a biodisponibilidade dos ETRS estudados, evidenciando que seu uso deve ser evitado em estudos com ETRs. Os efeitos observados nas proporções das misturas testadas foram antagônicos quando observado o meio MS completo e o meio MS incompleto na proporção 2:1, sinérgicos para os ensaios com meio MS incompleto na proporção 1:2 e aditivos no que diz respeito aos ensaios com MS incompleto na proporção 1:1. Para as microalgas *R. subcapitata*, *C. vulgaris* e *A. falcatus* não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios crônicos realizados. No entanto, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de lantânio individualmente e em misturas com samário para as diferentes espécies de microalgas e com isso gerar uma melhor compreensão do efeito dos ETRs sobre organismos responsáveis pela base da cadeia alimentar aquática.

## 6. Agradecimentos

À M.Sc. Sílvia. Egler, pela importante e atenciosa supervisão durante o período da bolsa. À Cristiana dos Santos e Gisele Heidelmann pela assistência prestada durante a elaboração dos ensaios. À Marisa Nascimento e Ana L. C. Moraes pelas soluções fornecidas. À Ellen Giese pelo auxílio em discussões na fase de elaboração do projeto. Ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral pela estrutura fornecida e ao MCTIC – Ministério da Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicação em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda–Método de ensaio com *Daphnia* ssp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro:ABNT 2016. 27p.
- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro: ABNT 2011. 24 p.
- BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere** v.41, p. 1669-1674, 2000.
- BLAISE, C.; GAGNÉ, F.; FÉRARD, J. F.; EULLAFFROY, P. Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms. **Environmental Toxicology**, v. 23, p. 591–598, 2008.
- COSTA, C.R.; OLIVI, P; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

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

ROLDÃO, T. M. **Avaliação do Efeito Combinado de Carbofurano e Temperatura para *Ceriodaphnia dubia***. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública – Saneamento Ambiental). Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, Brasil. 2014, 60 p.

# Inventário do uso e emissões de mercúrio em mineração artesanal de pequena escala de ouro no Brasil (resultados preliminares)

## Mercury use and emission inventories in artisanal gold mining in Brazil (preliminary results)

**Vinicius Tavares Kütter**

Bolsista PCI, Biólogo, D.Sc.

**Zuleica Castilhos**

Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

### Resumo

Segundo a UNEP (2014) as Minerações Artesanais de Pequena Escala de Ouro (MAPE) são responsáveis por 37% das emissões atmosféricas globais de mercúrio (Hg). O Brasil é o 3º maior produtor de ouro via MAPE na América do Sul sendo estratégico o conhecimento das emissões desta atividade para criação de políticas públicas que minimizem seus impactos. O objetivo do presente estudo é a quantificação do Hg utilizado nos processos produtivos da MAPE e do Hg perdido para o meio ambiente. O levantamento foi realizado a partir de dados obtidos tanto através de entrevista com garimpeiros quanto obtidos pela realização de balanço metalúrgico do mercúrio, onde foi mensurada *in situ* a quantidade de Hg utilizada e perdida para o meio ambiente. Os resultados do balanço indicaram que é utilizado, no processo, em média de 3:1 ( $Hg_{utilizado}:Au_{produzido}$ ) e perdido para o meio ambiente, principalmente para a atmosfera, em torno de 10 a 15% do Hg utilizado. Durante a decomposição térmica do amálgama em retorta ou em capela foram medidos teores de até  $>220000\text{ ng/m}^3$  no ar, que, embora intermitentes, indicam a necessidade de se realizar uma avaliação de exposição ocupacional dos garimpeiros a mercúrio na atmosfera.

**Palavras chave:** Desenvolvimento Sustentável; Amazônia; Poluição Atmosférica, Fator de Emissão, Convenção de Minamata.

### Abstract

According to the UNEP (2014) Artisanal Gold Mining (AGM) account for 37% of global mercury (Hg) emissions. Brazil is the third largest gold producer via AGM in South America, being strategic the knowledge of the emissions of this activity to create public policies that minimize its impacts. The objective of the present study is the quantification of Hg used and lost to the environment in the productive processes of AGM. The survey was performed from secondary data through interviews with prospectors and primary data, where the amount of Hg used and lost to the environment was measured *in situ*. It is used in the process in average of 3:1 ( $Hg_{used}:Au_{produced}$ ). Considering, a conservative evaluation is lost to the environment about 10 to 15% of the Hg used, the main receiving path being the atmosphere. During the burning of the amalgam in the retort system and the chapel, it was measured  $> 220000\text{ ng / m}^3$  in the air which are intermittent, nevertheless, represent a risk to the health of the miners.

**Key words:** Mercury, Artisanal Gold Mining, Emission, Air Pollution, Amalgamatio.

## **1. Introdução**

A mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) de ouro (Au) são atividades que causam impacto ao meio ambiente, sendo a alteração da paisagem (remoção de vegetação, solo) e a contaminação do ambiente por mercúrio (Hg), os principais fatores ambientais negativos desta atividade (Tarras-Wahlberg 2000; Hilson 2002; De lacerda 2003; Taylor et al 2005; Telmer; Veiga, 2009). O Hg é um elemento tóxico aos seres vivos, o qual possui elevada capacidade de biomagnificação na cadeia trófica. Além disso, os efeitos adversos ao meio ambiental, causados pela poluição por este elemento, podem perdurar muitas décadas após o evento de contaminação. O Hg metálico é utilizado no processo de amalgamação do ouro, sendo perdido para a água, solo e ar. Para o ar, a principal via de emissão é através da decomposição térmica do amálgama. Na América do Sul o Brasil é o 3º maior produtor de ouro via MAPE (Valdivia; Ugaya, 2011). A problemática da contaminação ambiental por Hg oriunda da MAPE de ouro é uma questão antiga na América do Sul. Lacerda e Salomons (1998) relatam tais problemas em "Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb?". Desde então, as agências governamentais brasileiras de meio ambiente vêm desenvolvendo normas específicas para o controle das contaminações em MAPE (FEMA-MT, 1997; SEMA-PA, 2013; SEMA-AM 2012). Contudo, as perdas de Hg para o ambiente ainda são correntes e consequência da carência de políticas públicas visando a educação dos garimpeiros para um uso seguro de Hg, associado ao baixo nível de qualificação destes trabalhadores, somado ao grande número de áreas de garimpo de ouro ilegais. Tornando assim, o levantamento das emissões geradas por estes empreendimentos um desafio além de, ser um fator chave para criação de políticas de gerenciamento ambiental desta atividade. Em relação à atividade legalizada, segundo levantamento realizado por Castilhos e colaboradores (2017), há 1.515 permissão de lavra garimpeira-PLGs, abrangendo uma área total de 484.842,31 ha em 10 estados (Amazonas/AM; Amapá/AP; Bahia/BA; Goiás/GO; Minas Gerais/MG; Mato Grosso/MT; Pará/PA; Pernambuco/PE; Rondônia/RO e Tocantins/TO) com predomínio na região amazônica.

Em 2017 o Brasil assinou a Convenção de Minamata, na qual o país se compromete a decrescer as emissões de Hg para a atmosfera, incluindo as oriundas da MAPE de ouro. O levantamento das emissões geradas por estes empreendimentos (legais e ilegais) é um desafio e um fator chave para criação de políticas de gerenciamento ambiental desta atividade.

## **2. Objetivos**

Quantificação das relações de mercúrio utilizado e de mercúrio perdido para o meio ambiente, por grama de ouro produzido nos processos produtivos correntes da Mineração Artesanal e de Pequena Escala de Ouro, nos estados do Pará e de Mato Grosso.

### 3. Material e Métodos

Com base no levantamento de MAPE legalizadas no Brasil (Castilhos et alii 2017) foram identificados os estados com maior representação de MAPE de ouro, para contatos com instituições locais e identificação de cooperativas e/ou pessoas físicas para trabalhos de campo e levantamento de dados. O presente trabalho irá apresentar os resultados preliminares dos levantamentos executados nos estados de MT e PA, realizados no período de 17 de julho a 01 de agosto de 2017.

Realizou-se levantamento do uso e perdas de Hg nas MAPE de ouro com base em dados secundários (documentos científicos, relatórios técnicos, etc). A metodologia empregada para formulação de questionários semi-estruturados, bem como a execução do experimento de balanço metalúrgico de mercúrio em campo, visando a quantificação do uso e perdas de Hg, foram baseados no “Toolkit” das Nações Unidas para quantificação e identificação das fontes de Hg (UNEP, 2017) e em relevantes artigos, como Farid et al (1991) e Pfeiffer; Lacerda (1988). O levantamento de dados com o uso do questionário foi efetuado via contato telefônico, email e também através de visita técnica a alguns empreendimentos e cooperativas para verificar *in situ* os dados fornecidos. Além disso, foi mensurada a concentração de Hg no ar em áreas de MAPE de ouro, empregando um equipamento portátil de Espectrometria de Absorção Atômica com correção Zeeman (modelo: Lumex 915).

### 4. Resultados e Discussão

Realizou-se o levantamento de dados em 17 áreas de MAPE de ouro, sendo 10 no Mato Grosso, 6 no Pará e 1 Rondônia. Deste total, 8 áreas foram visitadas e 6 experimentos do balanço metalúrgico de uso e perda de Hg foram realizados, sendo 5 com concentrado de minério secundário e 1 com concentrado de minério primário. Nas demais áreas o levantamento foi realizado através de entrevista com o gestor da MAPE. Também foi mensurada a concentração de Hg na atmosfera em áreas de MAPE de ouro, em áreas urbanas e em 2 casas de compra de ouro, onde é realizada, em geral, a fundição do ouro, após a decomposição térmica do amalgama, que é realizada, em geral, na área de MAPE de ouro.

Do total de dados levantados, 35% (6 áreas de MAPE) foram descartados, devido à inconsistência ou negativa de fornecimento da informação por parte dos gestores das áreas. Observou-se que de uma maneira geral, a quantidade de Hg utilizada no processo ( $\text{Razão } \text{Hg}_{\text{utilizado}}:\text{Au}_{\text{produzido}}$ ) é, em média, de 3Hg:1Au. Atualmente, devido ao elevado custo do Hg (1Kg de Hg equivalente de 7 a 10g Au), existe uma preocupação em reduzir as perdas e aumentar a recuperação deste, durante o processo de produção de ouro. Nos locais estudados o processamento do minério, após a concentração em calha gravimétrica, ocorre em “centrais de amalgamação”, onde o Hg é adicionado ao concentrado para formação da amalgama de ouro, com uso ou não de tambor amalgamador. Posteriormente, a ganga mineral é separada do amálgama manualmente, com bateia, sob água, em tanques ou “piscinas”. Para estas piscinas foi verificado que há uma perda em torno de 2,5% de Hg inicial no processo. Contudo, estes

compartimentos são limpos semestralmente ou anualmente e o Hg é recuperado para reutilização. Segundo relato em uma das MAPEs, a cada 6 meses são recuperados de 1 a 1,5Kg de Hg e em torno de 350g Au na “piscina”. Após a separação na bateia, o amalgama é filtrado para remoção do excesso de Hg sendo em média recuperados em torno de 64% do adicionado no início do processo. Em seguida, há a decomposição térmica do o amalgama, utilizando retortas ou capelas, com sistema de recuperação de Hg. Nos experimentos em campo não foi possível medir a eficiência exata destes equipamentos. Não foi possível mensurar a eficiência de recuperação das retortas em campo, pois mesmo efetuando queimas de limpeza antes do início do experimento de balanço metalúrgico, o equipamento permaneceu com resíduos de Hg na tubulação, resultando em uma recuperação maior do que a quantidade inicialmente adicionada de Hg. A eficiência de 95% de recuperação de Hg é baseada em dados fornecidos pelos fabricantes e por gestores de MAPEs de ouro.

Quanto às capelas, estas possuem um sistema de recuperação de Hg em tambores com água e algumas também possuem *spray* de água para condensação de vapores, sendo considerada a eficiência de recuperação de Hg presente no amalgama, de 95%. Segundo informações dos gestores de MAPE, na limpeza da tubulação e dos tanques são recuperadas grandes quantidades de Hg (1 Kg Hg/semana, ou 4kg/mês, onde é produzido 5 kgAu/mês). O ouro esponja (“bullion”) retém de 1 a 5% de Hg e é, posteriormente, fundido em lojas de compra de ouro (DTVM). Segundo levantamento em 2 lojas, estas realizam o processo de fusão em capelas com sistema de recuperação de Hg. Não foi possível avaliar a eficiência destes sistemas nem mensurar a perda para a atmosfera.

Com os resultados obtidos no presente estudo, conforme mostrado na Tabela 1 e adotando-se um cenário conservador: razão observada de  $Hg_{utilizado}:Au_{produzido}$  de 3:1; perda de Hg para o meio ambiente de 15% do utilizado no processo; e, o total de ouro produzido por estes locais, de 310,2 Kg/ano, estima-se uma perda de 46,5KgHg/ano para o meio ambiente, com predominância de emissão para a atmosfera. Assim, o fator de emissão de Hg para a atmosfera pode ser estimado em 0,45:1.

Durante a decomposição térmica do amalgama, em retorta ou em capela, foram medidos teores  $>220000$  ng/m<sup>3</sup> no ar. Tais teores são intermitentes (ocorrem em curto período de tempo, em intervalos durante o período diurno de trabalho), e podem representar riscos de exposição ocupacional. Esta exposição aos vapores de Hg em alguns locais é diária e repetida várias vezes ao dia, enquanto em outros locais, é semanal.

Limites de 1000 ng/m<sup>3</sup> são estabelecidos para exposição do público em geral, segundo a Organização Mundial da Saúde OMS; que recomenda o valor de 25000 ng/m<sup>3</sup>(concentração média ponderada no tempo para uma semana de trabalho 8hs/dia e 40hs/semana, ao qual quase todos os trabalhadores podem ser repetidamente expostos sem efeito adverso) para exposição ocupacional. No Brasil, a NR 15 indica máximos permitidos de 40000ng/m<sup>3</sup> para exposição ocupacional (8hs/dia e 40hs/semana ).

**Tabela 1.** Comparativo dos dados levantados atualmente com o presente na literatura.

Local/Autor	Ano de levantamento	Hg inicial (g)	Produção Au (g)	Hg utilizado: Au produzido (kg)	% Hg recuperado (filtragem)	% Hg recuperado (retorta/capela)	% Hg recuperado (TOTAL)	% Hg perda Fusão	Hg perda total (%)	Hg perda/Au produzido
1 – MT/A	2017	354	102	3,5:1	83	13,7*	86,7	-	13,3	0,5
2 – MT/A	2017	464	174	2,7:1	78	19,2*	97,2	-	2,8	0,4
3 – MT/A	2017	367	39,5	9,3:1***	87	10,5*	97,5	-	2,5	1,4
4 – MT/A	2017	27	158,5	0,2:1	-	125	125	-	?	?
5 – MT/A	2017	193	200	1:1	18,3	70*	88,3	-	11,7	0,1
6 – MT/A	2017	263	210	1,3:1	55	**50,6	105,6	-	?	?
7 – MT/A	2017	1500	850	1,8:1	-	95**	95	-	5	0,3
8 – MT/A	2017	1600	500	3,2:1	-	95**	95	-	5	0,5
9 – MT/A	2017	1500	400	3,8:1	-	95**	95	-	5	0,6
10 – PA/A	2017	1500	875	1,8:1	-	95**	95	-	5	0,3
11 – MT/B	1989	1000	151	6,6:1	90,5	6,6	97,1	0,6	2,9	0,2
12 – MT/B	1989	1000	429	2,3:1	74,6	15,3	89,9	2,5	10,2	0,2
13 – MT/B	1989	1000	118,3	8,5:1	99,8	0,3	100	0,4	10,1	0,9
14 – MT/B	1989	1000	288,5	3,5:1	85,4	12,5	97,9	0,7	14,7	0,5
15 – MT/B	1989	-	17,8	-	73,7	15,9	89,6	3,8	26,1	14,7
16 – MT/B	1989	1000	40,2	25:1	78	-	-	0,5	23,9	5,9
17 – MT/B	1989	1000	5,8	166:1	99,1	-	-	0,05	0,9	1,6
18 – MT/B	1989	-	15,8	-	51	-	-	3,1	49,0	31,0
19 (RR,AM,PA, RO,)C	1988	-	1000	~4:1 (6:1 a 10:1)	70	-	70	-	30	1,32
20 – PA/D	1988	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7
21 – PA/E	1980 a 1988	-	-	0,8:1	-	-	-	-	-	-
22 - MT/E	1980 a 1988	-	-	0,9:1	-	-	-	-	-	-
23 – RO/E	1980 a 1988	-	-	1,3:1	-	-	-	-	-	-
24 – RR/E	1980 a 1988	-	-	0,6:1	-	-	-	-	-	-
25-Outros estados/E	1980 a 1988	-	-	1,3:1	-	-	-	-	-	-
26-Bacia Amazônica/F	1984	1000 a 10.000		2:1 a 10:1	-	-	-	-	100	-

\* Considerando que a eficiência da capela com sistema de recuperação de Hg é de 95%

\*\* Considerando que a eficiência da retorta é de 95%

\*\*\* concentrado de minério primário

A – Presente estudo; B – Farid et al (1991); C - Pfeiffer & Lacerda (1988); D – Silva et al (1988); E – Ferreira & Appel (1991); F – Mallas & Benedicto (1986)

## 5. Conclusão

Os resultados apontam uma perda de Hg para o meio ambiente <15% do Hg utilizado no processo, sendo este valor inferior ao reportado para a década de 80, onde até 100% do Hg utilizado era lançado no meio ambiente. Verificou-se, portanto, que os mecanismos legais de controle das emissões de Hg são eficientes quando adotados corretamente. Observou-se que a atmosfera é a principal via receptora do Hg perdido, recebendo parte do Hg oriundo da decomposição térmica do amálgama e o emitido pelos tanques de bateamento e pilhas de rejeitos (algumas estão contidas em compartimentos de concreto). Faz-se necessário um estudo de avaliação da exposição dos garimpeiros, em especial dos responsáveis pela decomposição térmica do amálgama, devido às elevadas concentrações medidas na atmosfera, mesmo quando são empregadas a retorta ou capelas. Há necessidade de orientação dos garimpeiros para a correta utilização dos equipamentos de proteção individual (como máscaras para contenção de vapores de Hg, óculos, etc) e de disponibilização destes EPIs; de controle ambiental, de segurança e saúde do trabalhador.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa PCI, ao MMA e PNUMA pelo financiamento deste projeto e à METAMAT pelo apoio imprescindível no levantamento de dados e suporte de campo. Os autores agradecem também às cooperativas, gestores de áreas e pessoas físicas detentores de permissão de lavra garimpeira pelo apoio ao projeto. Finalmente, agradecemos à Lillian Maria Domingos e à Patrícia C Araújo, pela participação em todas as fases deste projeto, incluindo os trabalhos de campo.

## 7. Referências Bibliográficas

- FARID, L. H.; MACHADO, J. E. B.; SILVA, A. O. Controle da Emissão e Recuperação de Mercúrio em Rejeitos de Garimpo. In Poconé: Um Campo de Estudos do Impacto Ambiental do Garimpo. In: VEIGA, M. M.; FERNANDES, F.R. C. (Eds). **Série Tecnologia Ambiental** nº1, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1991.
- PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D. Mercury inputs into the Amazon Region, Brazil. **Environmental Technology Letter**, 9, 325-33, 1988.
- LACERDA, L. D. Monitoramento de mercúrio na área do projeto Carajás. In: Seminário Nacional Riscos e Consequências do uso do mercúrio. Rio de Janeiro FINEP/CNPQ 1990
- FERREIRA, R. C. H.; APPEL, L. E. Fontes e usos de mercúrio no Brasil. **Série de Estudos e documentos** nº 13, Rio de Janeiro, CETEM/Cnpq, 1991.
- MALLAS, J.; BENEDICTO, N. Mercury and goldmining in the Brazilian Amazon. **AMBIO**, v15(4), 1986.
- Fundação estadual do Meio Ambiente (FEMA). Manual de procedimentos para licenciamento de atividades mineradoras, Cuiabá, 1997, 167pp
- INSTRUÇÃO NORMATIVA N° 006/2013 Secretaria de Estado de Meio Ambiente do Pará. Dispõe sobre o licenciamento para a atividade de lavra garimpeira de ouro no Estado do Pará. Data da publicação: 3 de julho de 2013.

- INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 001/2015. Secretaria municipal de Meio Ambiente de Itaituba – PA. Data publicação: 10 de agosto de 2015.
- Resolução CEMAAM Nº 14/2012. Secretaria Estadual do Meio Ambiente do Amazonas. Data Publicação no Diário Oficial do Estado (DOE) em 22 outubro. 2012
- CASTILHOS, Z.C. Relatório Parcial 1: Inventário nacional de emissões e liberações de mercúrio no âmbito da mineração artesanal e de pequena escala no Brasil. Rio de Janeiro, CETEM, 55p, 2017.
- LACERDA, L. D.; SALOMONS, W. *Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb*, Springer Verlag: Berlin, p. 232, 1998.
- HILSON, G. The environmental impact of small-scale gold mining in Ghana: identifying problems and possible solutions. **The Geographical Journal**, V 168 (1), 57-72, 2002.
- TAYLOR, H.; APPLETON, J. D.; LISTER, R.; SMITH, R.; CHITAMWEBE, D.; MKUMBO, O.; MACHIWA, J. F.; TESHU, A. L.; BEINHOF, C. Environmental assessment of mercury contamination from the Rwamagasa artisanal gold mining centre, Geita district, Tanzania. **Science of the Total Environment**, V 343 (1-3), 111-133, 2005.
- TARRAS-WAHLBERG, N. H.; FLACHIER, A.; FREDRIKSSON, G.; LANE, S.; LUNDBERG, B.; SANGFORS, O. Environmental impact of small-scale and artisanal gold mining in southern Ecuador: implications for the setting of environmental standards and for the management of small-scale mining operations. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, 29(8), 484-491, 2000 . doi: <http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447-29.8.484>
- TELMER, K.; VEIGA, M. M. World emissions of Mercury from artisanal and small scale gold mining. In: mercury fate and transport in the global atmosphere: measurements, models and policy implications. In: Pirrone, N.; Mason, R (eds). New York: Springer, 2009.
- DE LACERDA, L. Updating global Hg emission from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. **Environmental geology**, 43(3), 308-314, 2003.
- UNEP. Report: The Minamata Convention on Mercury and its implementation in the Latin America and Caribbean region, 2014.
- VALDIVIA, S. M.; UGAYA, C. M. L. Life cycle inventories of gold artisanal and small-scale mining activities in Peru. **Journal of industrial Ecology**, v 15 (6), 2011.

# Modificação de argilominerais visando aplicações industriais e ambientais

## Modification of clay minerals for industrial and environmental applications

**Vitor Schwenck Brandão**

Bolsista Capacitação Institucional, Geólogo, M. Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### Resumo

Palygorskita é um argilomineral que tem cristais alongados e aspecto fibroso, com fórmula química igual a  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . Quando comparada com outros argilominerais, apresenta alta superfície específica e capacidade de troca catiônica o que lhes confere alta capacidade de sorção. Estas características contribuem para a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas e metais pesados. Neste trabalho foram estudadas duas amostras de palygorskita coletadas na Mina Velha e Mina Coimbra na região de Guadalupe-PI. As amostras foram utilizadas para estudos de adsorção de herbicida (Paly 1) e mercúrio (Paly 2). Ambas as amostras passaram por processo de beneficiamento e caracterização para a concentração da palygorskita. A amostra Paly 1 foi organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). A amostra com CTAB foi caracterizada por IV-FTIR e potencial Zeta (PZ). Após a organofilização, observou-se no espectro de IV-FTIR o aparecimento de bandas características do carbono. A análise do PZ mostrou mudança de carga superficial indicando a organofilização da amostra. Os resultados na adsorção de herbicida mostraram que a Paly 1 adsorveu mais de 90% do glifosato sendo o intervalo de tempo de até 1 h o que representou os melhores resultados. A amostra Paly 2 foi pelletizada com 20% de cimento Portland 32 e 10% de WAX, formando uma pelota estável. Soluções de 180 ml de  $Hg(NO_3)_2$  foram percoladas com concentrações de até 800 mg/L de mercúrio em camada fixa de uma coluna de vidro com aproximadamente 60 g da amostra. Para avaliar o mecanismo que controla a adsorção de mercúrio, a partir da interpretação dos dados de equilíbrio utilizou os modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Freundlich,  $R^2$  igual a 0,9978, foi o que melhor se ajustou. Os testes demonstraram a eficiência da palygorskita para adsorver mercúrio em efluentes aquosos atestando seu uso para remoção deste metal.

**Palavras chave:** Palygorskita, adsorção, organofilização.

### Abstract

Palygorskite is a clay mineral that has elongated crystals and a fibrous aspect, with a chemical formula equal to  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$ . When compared with other clay minerals, it presents high specific surface and cation exchange capacity and gives high sorption capacity. These characteristics contribute to its application as adsorbent of herbicides and heavy metals. In this work two samples of palygorskite collected at Mina Velha and Mina Coimbra in the region of Guadalupe-PI were studied. The samples were used for adsorption studies of herbicide (Paly 1) and mercury (Paly 2). Both the samples underwent

process of beneficiation and characterization for the concentration of palygorskite. The Paly 1 sample was organophilized with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The sample with CTAB was characterized by IV-FTIR and Zeta potential (PZ). After an organophilization, the appearance of characteristic carbon bands was observed in the IV-FTIR spectrum. An analysis of the PZ showed the change in surface charge indicating an organophilization of the sample. The results on the adsorption of herbicide showed that Paly 1 adsorbed more than 90% of the glyphosate being the time interval up to 1 h which represents the best results. The Paly 2 sample was pelletized with 20% Portland cement 32 and WAX 10%, forming a stable pellet. Solutions of 180 ml Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were percolated with concentrations of up to 800 mg/L of fixed layer mercury from a glass column with approximately 60 g of the sample. To evaluate the mechanism that controls a mercury adsorption, from the interpretation of the equilibrium data, models of Langmuir and Freundlich were used. The Freundlich model, R<sup>2</sup> equals 0.9978, showed the best result. The tests demonstrated the efficacy of palygorskite to adsorb mercury in aqueous effluents attesting its use for the removal of this metal.

**Key words:** Palygorskite, adsorption, organophilization.

## 1. Introdução

A poluição de rios e lagos é um problema crescente que atinge seriamente a população mundial. Os metais pesados normalmente são descartados de forma equivocada em leitos hídricos gerando problemas ambientais e à saúde humana. Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de remover estes metais em efluentes aquosos com o uso de argilominerais (SIMÕES *et al.*, 2016). O mercúrio é um metal tóxico para a saúde humana, sendo utilizado em muitos garimpos de ouro, estando associado à contaminação de rios e se distingue de outros poluentes principalmente por não ser biodegradável e, pelo grande impacto ambiental, econômico e de saúde pública.

A contaminação de solos e rios, por herbicidas e pesticidas, também é outro fator preocupante para o meio ambiente. O crescente uso de agrotóxicos para otimização e aumento da produção agrícola vem gerando problemas ambientais e à saúde humana. O glifosato é comumente usado como princípio ativo dos herbicidas sendo considerado um composto organofosfato de forma aniônica em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002). Uma forma que vem sendo estudada para a retirada desse composto em meios aquosos é a modificação de argilominerais, tais como a palygorskita que passa por um processo de organofilização aonde muda sua carga superficial de negativa para positiva se transformando em um bom adsorvedor de compostos aniônicos, tal qual o glifosato (XI *et al.*, 2010).

A palygorskita é um argilomineral que devido a sua alta superfície específica, alta capacidade de troca catiônica e hábito fibroso, têm uma gama de aplicações industriais e ambientais principalmente na área de adsorção devido a sua alta capacidade de sorção (MURRAY, 2000). Este mineral é do grupo dos filossicatos do tipo 2:1, apresenta estrutura cristalina porosa e sua fórmula química é dada por (Mg,Al)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH).4H<sub>2</sub>O (GUGGENHEIM E KREKELER, 2011).

A fim de determinar os parâmetros de adsorção, são feitos estudos de equilíbrio de adsorção que são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos. O estudo de equilíbrio pode ser descrito por modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich.

## **2. Objetivos**

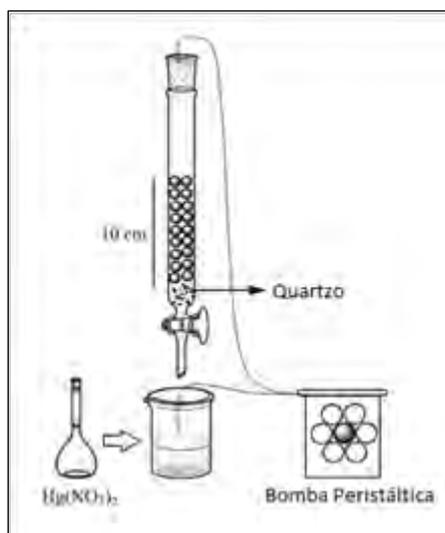
O trabalho teve como objetivo principal a aplicação da palygorskita, de Guadalupe (PI) para adsorção de herbicida comercial em efluentes aquosos e o estudo do equilíbrio das isotermas do processo de adsorção de mercúrio. Como objetivos secundários o beneficiamento e a organofilização das amostras de palygorskita.

## **3. Material e Métodos**

Foram coletadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe (PI), uma na Mina Velha que foi utilizada para organofilização e posterior adsorção de herbicidas (Paly 1) e uma na Mina Coimbra, utilizada para adsorção de mercúrio e estudo de equilíbrio (Paly 2). Ambas as amostras foram submetidas a processos de beneficiamento através de classificação granulométrica e separação magnética e posteriormente caracterização mineralógica por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétrica e termodiferencial (DTA-TG), fluorescência de raios X (FRX), potencial zeta (PZ), espectroscopia no infravermelho (FTIR), determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método do azul de metileno.

A amostra Paly 1, abaixo de 20  $\mu\text{m}$ , foi organofilizada, segundo Middea (2014), com sal de amônio (CTAB). A fim de testar a capacidade de adsorção da palygorskita, foram realizados experimentos em batelada com herbicida comercial com volume de 20 mL, 1 g de amostra, concentrações entre 8,9 a 47,9 ppm e pH entre 5,5 a 6,5. O tempo de agitação ficou entre 1 a 4 h. A concentração de glifosato foi determinada por ICP-OES por meio da quantificação de fósforo.

A amostra Paly 2, abaixo de 44  $\mu\text{m}$  foi pelotizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas. Para os estudos foram utilizadas pelotas de faixa granulométrica variando de 2,8 a 4,75 mm. A palygorskita pelotizada foi disposta em coluna fixa de filtração de 125 ml com 60 g de amostra, alcançando 10 cm de altura com base preenchida com grãos de quartzo (figura 1). A percolação realizada com 200 ml de solução  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  com concentração de 1ppm, que circulou através de uma coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão 2,4 litros por hora. O mecanismo de controle do processo adsortivo foi realizado com 180 ml de solução nas mesmas condições, com concentrações de 50, 100, 300, 400, 600, 800, 1000 e 2000 ppm de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . As alíquotas foram analisadas por Espectroscopia de absorção atômica.

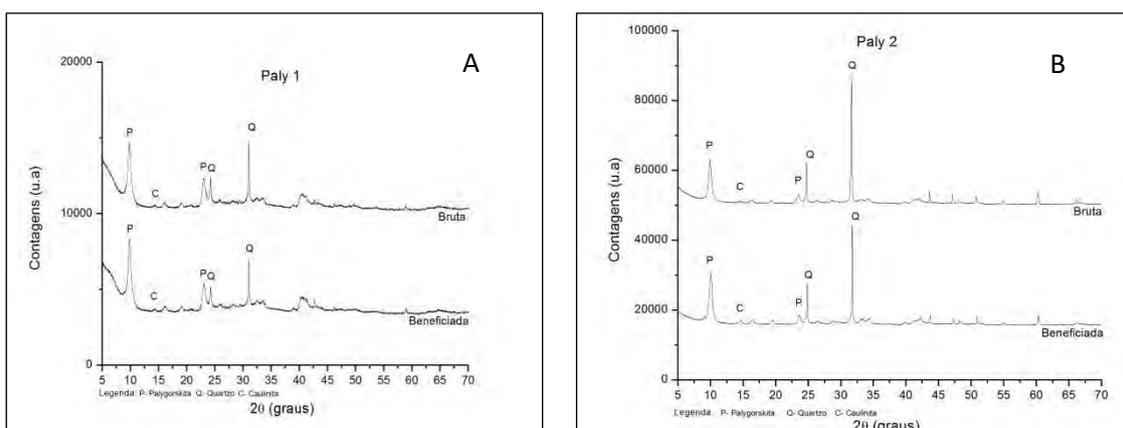


**Figura 2.** Esquema da análise da adsorção de mercúrio pela palygorskita pelotizada.

#### 4. Resultados e Discussão

Nota-se através do DRX, das amostras brutas e beneficiadas, (figura 2) que houve um aumento da concentração de palygorskita (mineral de interesse) e decréscimo de quartzo (principal impureza) tanto para a amostra Paly 1 quanto para a Paly 2. As análises de FRX e CTC (tabela 1) mostraram que o óxido MgO e a capacidade de trocar cátions aumentaram indicando uma maior pureza da fração beneficiada. As imagens obtidas no MEV mostraram que apesar do processo de beneficiamento, a estrutura fibrosa da palygorskita foi preservada, indicando que a mesma manteve suas propriedades adsorativas.

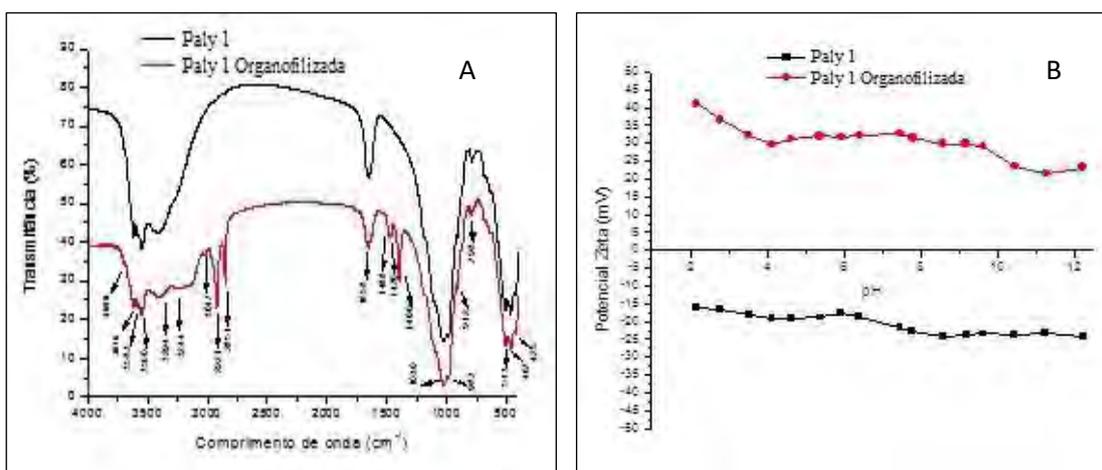
Os resultados de FTIR e PZ (figura 3) confirmaram que a amostra Paly 1 foi organofilizada. O espectro do FTIR mostrou o aparecimento de três bandas características do CTAB indicando a organofilização da amostra. Na análise de PZ observou-se a modificação da carga superficial da palygorskita, aonde através da adição de CTAB a carga que era negativa passou a ser positiva.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X das amostras de Paly 1 (2a) e Paly 2 (2b).

**Tabela 1.** Análises químicas por FRX das amostras de palygoskita (% em peso) e valores da CTC (meq/100g).

Amostra	Óxidos(%)											CTC (meq/100g)
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	PF	Total	
Paly 1 Bruta	5,6	13,6	56,3	2,0	0,23	0,58	0,14	7,2	-	14,3	99,95	23
Paly 1 Beneficiada	6,3	14,0	55,4	2,1	0,18	0,56	0,12	7,8	-	13,6	100,06	41
Paly 2 Bruta	4,08	15,80	60,40	2,63	0,27	0,85	0,27	7,14	0,07	7,95	99,46	19
Paly 2 Beneficiada	5,69	15,15	54,70	2,60	0,13	0,66	0,19	8,41	0,12	9,94	97,59	31



**Figura 3.** Espectros de FTIR (3a) e curvas de potencial Zeta (mV) da amostra Paly 1 (3b).

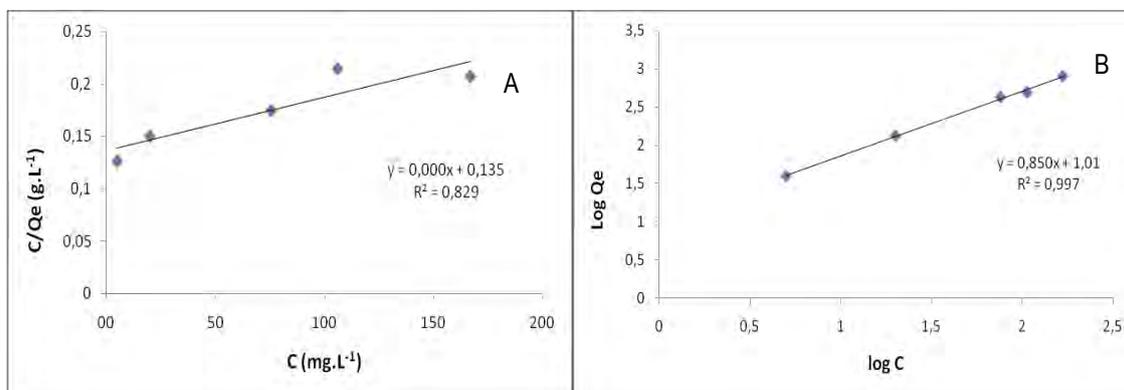
Os resultados do ensaio de adsorção do herbicida, pela Paly 1 organofilizada, estão dispostos na Tabela 2. Observa-se que ocorreu a adsorção de mais de 90% do herbicida em todos os experimentos. Nos experimentos 1 a 3 foram utilizadas concentrações diferentes e tempo de 4 h. Nota-se que com o aumento da concentração houve uma diminuição na percentagem adsorvida, indicando que uma concentração maior acarreta em menor adsorção.

Nos experimentos 4 a 6 utilizou-se a mesma concentração e intervalos de tempo de 1 a 4 h. Nota-se através dos resultados obtidos que o tempo de 1 h é o necessário para adsorver mais de 90 % do herbicida, sendo considerado o tempo ideal, pois após esse tempo não há aumento significativo da adsorção.

**Tabela 2.** Resultados da adsorção de glifosato pela Paly 1 organofilizada.

Experimento	Massa (g)	Concentração (ppm)	Volume de efluente (mL)	Tempo (h)	pH <sub>inicial</sub>	% de adsorção
1	1	8,9	20	4	6,39	99,9
2	1	27,6	20	4	5,80	96,6
3	1	47,9	20	4	5,48	90,2
4	1	47,9	20	1	6,54	91,6
5	1	47,9	20	2,5	6,61	92,7
6	1	47,9	20	4	6,46	92,3

Os ensaios para o estudo de equilíbrio de adsorção representado pelas equações de Langmuir e Freundlich mostram os perfis das isotermas de adsorção, na amostra Paly 2 (Figura 4). Através dos seus fatores de correlação, notou-se que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais da amostra, na adsorção de mercúrio.



**Figura 4.** Isotermas de adsorção aplicada ao modelo não linear de Langmuir (4a) e Freundlich (4b).

A tabela 5 contém os parâmetros das equações de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_{máx}$ ) calculada para monocamada foi de 2000 mg de  $Hg^{+2}$  por grama de palygorskita. A partir do modelo de Freundlich foi obtido a constante de adsorção (KF) com valor de 10,2329 e de N com valor 1,176, indicando que o processo adsorptivo do metal pelo argilomineral ocorre de forma satisfatória. Valores de N entre 1 e 10 sugerem uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície dos adsorventes e indica presença de sítios altamente enérgicos (WITEK-KROWIAK *et al.*, 2011).

**Tabela 3.** Parâmetros das equações de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos resultados experimentais.

Langmuir	KL	0,003679
	Qm	2000
	R <sup>2</sup>	0,8290
Freundlich	KF	10,2329
	N	1,176
	R <sup>2</sup>	0,9978

## 5. Conclusão

As amostras Paly 1 e Paly 2 são constituídas principalmente por palygorskita, e secundariamente por quartzo e caulinita. As etapas de beneficiamento (classificação granulométrica e separação magnética) se mostraram eficientes quanto ao decréscimo de impurezas, principalmente o quartzo, promovendo a concentração de palygorskita nas amostras.

Os resultados indicaram que a amostra Paly 1 foi organofilizada, com concentrações de CTAB, devido a mudança de carga evidenciada nas curvas de potencial zeta e no surgimento de bandas espectro de FTIR 2.921, 2.851 e 1.468cm<sup>-1</sup> que são características de deformações de carbono secundário. Os experimentos na adsorção de glifosato em herbicida comercial indicaram que mais de 90% foi adsorvido e que o tempo 1 h de agitação foi o suficiente para uma eficaz remoção do herbicida em efluentes aquosos. Com os resultados obtidos, o argilomineral palygorskita pôde então ser considerado um excelente adsorvedor de glifosato.

O modelo da isoterma de Freundlich demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados, na amostra Paly 2, obtidos no processo de adsorção em coluna, uma vez que, o valor de R<sup>2</sup> foi superior ao obtido no modelo de Langmuir, 0,9978 e 0,8290 respectivamente. Neste modelo, KF foi de 10,2329 e N 1,176, indicando sítios enérgicos e adsorção favorável. A superfície do adsorvente é heterogênea e a adsorção ocorre em multicamadas.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Agradeço, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT e ao Grupo de Argilas Aplicadas e ao CNPq pela bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

- GUGGENHEIM, S; KREKELER, M. P. S. 2011. **The structures and microtextures of palygorskite – sepiolite group minerals**. In Galán, E., Singer, A. Developments in Clay Science - Volume 3. Developments in Palygorskite – Sepiolite Research. 3-32.
- JUNIOR, O. P. de A.; SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, No. 4, p.589-593, 2002.
- MIDDEA, A. **Obtenção e caracterização de nanocompósito magnético à base de palygorskita/poliestireno**. 2014. 191p. Tese (Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- MURRAY, H.H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review**. Appl. Clay Sci., 17, 207-221, 2000.
- SIMÕES, K. M. A.; NOVO, B. L.; FELIX, A. A. S.; AFONSO, J. C.; BERTOLINO, L. C.; SILVA, F. A. N. G. 2017. **Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals**. Characterization of Minerals, Metals and Materials 2017. Ed: Springer International Publishing pp. 261-267.
- XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R.. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, v.49, p.255-261, 2010.
- WITEK-KROWIAL, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. 2011 Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shells a low-cost biosorbent, *Desalination* 265 (1-3): 126-134.

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**VI JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO  
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

**ANAIS – Parte II**

Rio de Janeiro, 21 de setembro de 2017



# DESENVOLVIMENTO DO CIRCUITO DE BENEFICIAMENTO PARA O MINÉRIO FÓSFORO-URANÍFERO DE SANTA-QUITÉRIA (CE)

## DEVELOPMENT OF THE FLOWSHEET FOR THE PHOSPHORUS-URANIFEROUS ORE OF SANTA-QUITÉRIA (CE)

**Amanda Soares de Freitas**

Bolsista PCI, Eng. Minas.

**Elves Matiolo**

Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

### Resumo

O circuito de processo atualmente considerado para concentração de apatita para o minério de Santa Quitéria é o desenvolvido pelo CDTN na década de 80 consiste nas etapas de britagem, moagem, deslamagem, flotação bulk de calcita e apatita seguido de flotação reversa com o uso de ácidos fortes, em especial  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como depressores de apatita. Este trabalho tem como objetivo avaliar uma variação na sequencia das operações unitárias de moagem e deslamagem. Em relação à etapa de flotação foi avaliado o efeito da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  na recirculação da água de processo na etapa de flotação de calcita utilizando  $\text{CO}_2$ . Os resultados obtidos considerando a deslamagem previamente a etapa de moagem, são melhores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $\text{P}_2\text{O}_5$  quando considerada a etapa de deslamagem após a moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina. Os resultados de flotação de calcita indicam que o aumento das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  implica em uma redução na seletividade do processo, visto que é identificado uma tendência no aumento da flotação da apatita, porém para concentrações acima de 285 mg/L de  $\text{Ca}^{2+}$ , os valores dos teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  na fração afundada e a perda de  $\text{P}_2\text{O}_5$  são praticamente constantes evidenciando que o processo pode ser uma alternativa técnica que cause menor impacto na água residual de processo.

**Palavras chave:** calcita; flotação; gás carbônico; operações unitárias; íons.

### Abstract

The flowsheet currently considered for apatite concentration of Santa Quitéria's ore developed by the CDTN in the 80's consists of the stages of crushing, milling, desliming, bulk flotation of calcite and apatite followed by reverse flotation with the use of strong acids, especially  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as apatite depressants. This work aims to evaluate a variation in the sequence of the grinding and desliming unit operations. In relation to the flotation stage was evaluated the effect of the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the recirculation of the process water in the flotation stage of calcite using  $\text{CO}_2$ . The results obtained considering the desliming prior to the milling stage, are better in terms of mass recovery and metallurgical  $\text{P}_2\text{O}_5$  when considering the stage of desliming after grinding. However, further studies are needed to evaluate the effect of this change in the order of unit operations on the results of calcite and apatite flotation in the coarse and fine. The results of calcite flotation indicated that the increasing of  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations for 8 mg/L to 285 mg/L, implies a reduction in the selectivity of the process, since a tendency in the increase of the apatite flotation is observed, evidenced by the increase of the content of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the float stage and a decrease in RCP values (relation between CaO and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents). However, for concentrations above 285 mg/L of  $\text{Ca}^{2+}$ , the values of  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in the sink stage and the loss of  $\text{P}_2\text{O}_5$  are practically constant evidencing that the process can be a technical alternative that causes less impact on process waste water.

**Keywords:** calcite, flotation; carbon dioxide; unit operations; ions.

## 1. Introdução

O processo de flotação para a concentração da apatita do minério de Santa Quitéria foi desenvolvido em meados da década de 80 pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN). O conceito do processo envolve a flotação *bulk* da calcita e da apatita dos demais minerais utilizando-se amido de milho gelatinizado e silicato de sódio como depressores e ácido graxo saponificado como coletor em pH alcalino. Após a flotação *bulk*, é realizada uma nova etapa de flotação utilizando-se ácido fosfórico como depressor da apatita. A calcita é obtida na fase espuma e o concentrado de apatita na fração afundada. Aplicando-se esse processo, a partir de uma amostra contendo 15,8% de  $P_2O_5$  e 24,4% de calcita, foi obtido um concentrado com teor de 32,7% de  $P_2O_5$  e 4% de calcita, com recuperação global de  $P_2O_5$  em torno de 85% (Aquino e Furtado, 1985).

Apesar desse conceito de processo ser eficiente, o uso intensivo destes ácidos contamina a água. Na flotação de apatita, as espécies iônicas dissolvidas na água podem prejudicar a seletividade do processo ao competir com o coletor de apatita, formando sais insolúveis na polpa que podem depositar-se não seletivamente na superfície mineral e, conseqüentemente, alterar o comportamento da flotação (Hanna e Somasundaran, 1976).

Outras rotas de processo foram desenvolvidas para a separação destes minerais como o caso de Takata e Shimabukuro (2006) que desenvolveram um processo de flotação para o beneficiamento do minério carbonático de Araxá baseado na flotação de calcita e dolomita seletiva da apatita utilizando-se um ácido graxo de cadeia curta como coletor e injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas, seguido de flotação de apatitas em meio alcalino. Na mesma linha, o CETEM vem desenvolvendo um processo para separação entre minerais de carbonatos e apatita que envolve o uso de gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas das máquinas de flotação, associado à utilização de ácido graxo de côco saponificado como coletor, seguido da flotação de apatita utilizando coletor do tipo sulfosuccinato e fubá de milho gelatinizado como depressor em uma amostra de minério ROM do depósito de Santa Quitéria (Matiolo *et al*; 2015).

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estabelecer um fluxograma otimizado de beneficiamento incluindo as etapas britagem, deslamagem, moagem e avaliar o efeito da concentração de íons  $Ca^{2+}$  sobre a eficiência de separação entre a calcita e a apatita utilizando-se do processo de flotação via adição de  $CO_2$ .

## 3. Material e Métodos

Foi utilizada uma amostra de minério do depósito de Santa Quitéria. De acordo com Matiolo *et al.* (2015) a análise química da amostra cabeça apresenta teor de  $P_2O_5$  de 16,7%, e o teor de CaO em torno de 47%. Em relação aos principais elementos contaminantes destacam-se os teores de  $SiO_2$ , de 8,7% e o teor de  $Al_2O_3$ , de 3%. Os minerais mais abundantes são a apatita com 50,7%; calcita com 38,2% e quartzo 5,9%, totalizando estes três minerais 95% da composição da amostra.

3.1. Preparação da amostra: Britagem, deslamagem, moagem e classificação em fração “grossa” e “fina”. A preparação prévia da amostra envolveu etapas de secagem em estufa (60 °C por 10 horas), peneiramento na malha de 3,36 mm e britagem. O produto retido na malha de 3,36 mm foi britado em britador de mandíbulas até a obtenção de material 100% passante neste tamanho sendo armazenado em frações de 20 kg. Após a britagem, a preparação da amostra para os ensaios de flotação compreendeu uma etapa de classificação, peneiramento na malha de 106 µm e a fração retida alimentou a etapa de moagem onde o produto moído apresentou  $P_{80}$  de 106 µm. Essa fração foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração “grossa”. A fração < 106 µm obtida no peneiramento foi deslamada pela técnica de sedimentação utilizando a lei de Stokes. A deslamagem foi realizada em um hidrociclone da AKW com *vortex finder* de 12 mm e *apex finder* de 7 mm a pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>. A fração com tamanho < 106 µm e > 10 µm foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração “fina”. A fração abaixo de 10 µm foi descartada como rejeito do processo na forma de “lamas”.

### 3.2. Estudos de flotação de calcita

Diversos estudos destacam a influência das concentrações dos íons principalmente de Ca<sup>2+</sup> na flotação de carbonatos e apatita (Aquino, 1985; Guimarães e Peres, 1999). Neste trabalho o objetivo foi avaliar o efeito da recirculação da água de processo sobre o desempenho do processo de flotação de calcita com o uso de gás carbônico. Os estudos de flotação de calcita foram realizados em uma máquina de flotação tipo Denver, modelo D12, em escala de bancada. Previamente à etapa de flotação, a polpa foi condicionada com o coletor sabão de ácido graxo de coco com dosagem de 500 g/t por um tempo de 3 minutos (pH natural, 8) a uma rotação de 800 rpm com porcentagem de sólidos de 50%. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para porcentagem de sólidos de 35% e o gás CO<sub>2</sub> foi injetado com a vazão entre 2 L/min a 5L/min, variando conforme a escala de cada ensaio, que serviu tanto para geração de bolhas quanto para o ajuste do pH da polpa na flotação, que em equilíbrio estabiliza ao redor de 5,8-6,0. Foi realizada uma etapa *rougher* (até exaustão da espuma) e com a fração flotada foi realizada uma etapa *cleaner* (também até a exaustão da espuma), cuja fração flotada correspondeu ao concentrado final de calcita. Após o primeiro ciclo finalizado, com água da torneira proveniente do abastecimento interno do CETEM, os produtos concentrado e afundado do ensaio de flotação de calcita foram filtrados e a água resultante foi utilizada para a execução do segundo ciclo com uma nova amostra de minério, e o procedimento se repetiu até completar os quatro ciclos. Os concentrados e os rejeitos de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química e mineralógica nos laboratórios do CETEM. A água residual de cada ensaio foi enviada para análise da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> através do espectrômetro de absorção atômica (AA).

#### 4. Resultados e Discussão

Preparação da amostra: Britagem, deslamagem, moagem e separação da fração "grossa" e "fina".

A Tabela 1 apresenta o balanço de massa e metalúrgico da separação do produto da moagem nas frações "lama", "grossos" e "finos". Ao redor de 5,6% da massa e em torno de 3,4 % do  $P_2O_5$  foram perdidos na fração lama. Observa-se um pequeno enriquecimento em termos de teor de  $P_2O_5$  na fração grossa (17,9%) em comparação com a amostra da alimentação do processo e uma pequena perda na fração fina (13,8%). Vale ressaltar que maior parte da massa e o do  $P_2O_5$  estão concentrados na fração grossa, com valores de 74% e 80% respectivamente.

**Tabela 1.** Balanço de massa e metalúrgico da separação do produto da moagem nas frações "lama", "grossos" e "finos".

Fluxo	Recuperação (%)		Teor (%)				
	Massa	$P_2O_5$	$P_2O_5$	CaO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
Lamas	5,6	3,4	9,9	25,6	5,0	23,7	10,2
Finos	20,6	17,2	13,8	39,2	2,9	14,5	6,5
Grossos	73,7	79,5	17,9	52,2	1,9	5,8	1,5

Os resultados obtidos na rota de beneficiamento proposta neste trabalho, que incluiu a deslamagem previamente a etapa de moagem, são melhores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  que os obtidos por Matiolo *et al.* (2015) que considera a deslamagem após a etapa de moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina.

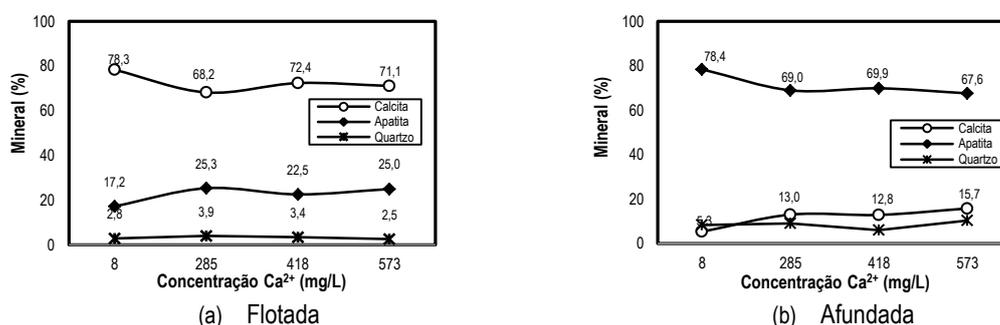
#### Avaliação do efeito da recirculação da água de processo sobre a flotação de calcita

A Tabela 2 apresenta o resumo dos resultados obtidos nos estudos de avaliação da recirculação da água de processo. São apresentados os valores de concentração da espécie iônica  $Ca^{2+}$ , assim como os resultados de teor e recuperação/perda de  $P_2O_5$  na fração afundada e flotada. Após realizados os ensaios, foi observado um aumento da concentração de íons  $Ca^{2+}$  de 8 mg/L para 573 mg/L. As perdas de  $P_2O_5$  para o concentrado de calcita variaram entre 18% para valores de até 24%, além de um aumento do teor de  $P_2O_5$  no segundo ciclo de 11,1% em comparação ao observado no primeiro ciclo que foi de 8,5 %. O RCP diminuiu de 6,1 para valor até 4,7. O teor de  $P_2O_5$  na fração afundada foi de 31% no primeiro ensaio e para os ensaios subsequentes os valores permaneceram constantes na ordem de 29% e, conseqüentemente não houve alterações nos valores de RCP, com valores em média de 1,50. Os resultados indicam que, ao realizar a recirculação da água do primeiro ciclo a concentração de  $Ca^{2+}$  aumenta de 8 mg/L para 285 mg/L e ocorre uma redução da seletividade do processo devido ao aumento de teor e recuperação de  $P_2O_5$ , evidenciado na fração flotada e diminuição nos valores de RCP. Porém após o segundo ciclo, o aumento da concentração de íons não afeta a seletividade do processo, visto que o teor de  $P_2O_5$  na fração afundada se manteve constante em torno de 29% e a perda de  $P_2O_5$  aproximadamente de 21%.

**Tabela 2.** Efeito das concentrações dos íons sobre o teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos produtos da flotação de calcita.

Concentração (mg/L)	R massa concentrado (%)	Perda (%)	Teor Concentrado (%)		RCP	Teor Afundado (%)		RCP
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	
8	45,5	18,4	8,5	51,8	6,1	31,5	42,6	1,4
285	45,4	24,5	11,1	51,7	4,7	28,5	44,2	1,5
418	42,1	20,1	9,9	52,4	5,3	28,6	43,6	1,5
573	41,9	22,2	10,7	52,6	4,9	26,9	44,5	1,7

A Figura 1 apresenta resultados obtidos através da quantificação pelo refinamento *Rietveld* em função do efeito da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> para os minerais de calcita, apatita e quartzo na fração afundada e flotada. A variação do teor de apatita no concentrado da flotação de calcita foi de 17% para o ensaio com concentração de 8mg/L para 25% no ensaio com 573 mg/L e com relação à calcita houve uma pequena diminuição no teor de 78% para 71%. Já na fração afundada a variação do teor de apatita foi de 78% para 67% para o ensaio com concentração de 8 mg/L de Ca<sup>2+</sup> para valores de até 67% e em contrapartida, é observado aumento na concentração de calcita na fração afundada conforme o aumento da concentração de íons cálcio adicionada a água de processo. Nenhuma variação no teor de quartzo foi observada, evidenciando que este mineral não é afetado pela variação da concentração de íons presentes na água de processo.



**Figura 1.** Efeito da recirculação da água de processo sobre a composição mineralógica nos ensaios de flotação de calcita (a) da fração flotada (b) da fração afundada. Dosagem de coletor = 500 g/t; pH 5,8.

Alguns estudos na literatura apresentam resultados do efeito do acúmulo de íons na flotação de apatita, como por exemplo, Guimarães e Peres (1999) operando em batelada uma coluna de flotação de 2<sup>o</sup> avaliaram a influência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio, e fosfato na recuperação da barita e da apatita. Os resultados apresentaram que a recuperação de apatita diminuiu expressivamente com o aumento da concentração dos íons sendo este efeito mais pronunciado na flotação de apatita. O limite de tolerância estipulado para flotação de apatita para os íons de cálcio e magnésio foi de 20 e 30 mg/L respectivamente. Aquino (1985) também realizou estudos com o minério de Santa Quitéria sobre os efeitos da variação da concentração dos íons cálcio e magnésio na flotação direta de apatita, que compreende a flotação *bulk* de calcita e apatita com ácido graxo como coletor em pH alcalino. Os resultados indicaram que para concentrações na ordem de 49 mg/L de Ca<sup>2+</sup> e 30 mg/L de Mg<sup>2+</sup>, a

recuperação reduziu de 94,2% para 53,3% para  $P_2O_5$  e para  $CaCO_3$  de 89,6% para 37,5%. Os resultados encontrados na literatura mostram que em concentrações muito menores de íons  $Ca^{2+}$  (20 mg/L e 49 mg/L) ocorre uma redução expressiva de até 85% na recuperação de  $P_2O_5$ . Porém de acordo com os dados obtidos neste estudo, não há alteração na recuperação de  $P_2O_5$  para valores de concentração de íons  $Ca^{2+}$  maiores que 285 mg/L utilizando-se do processo de flotação via adição de  $CO_2$ .

## 5. Conclusão

Na rota de processo estudada, incluindo a etapa de deslamagem previamente a etapa de moagem, foi obtido resultados superiores em termos de recuperação em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  do que a rota de beneficiamento previamente estudada para o minério de Santa Quitéria que considera a deslamagem após a etapa de moagem. Entretanto são necessários mais estudos para avaliar o efeito desta alteração da ordem das operações unitárias sobre os resultados de flotação de calcita e apatita nas frações grossa e fina. Os resultados obtidos comprovaram que o acúmulo de íons  $Ca^{2+}$  reduz a seletividade do processo de flotação de calcita utilizando gás carbônico para ajuste de pH e geração de bolhas e ácido graxo como coletor, no intervalo de concentrações de  $Ca^{2+}$  de 8 mg/L para 285 mg/L. Porém para concentrações acima de 285 mg/L de  $Ca^{2+}$ , os valores dos teores de  $P_2O_5$  na fração afundada e a perda de  $P_2O_5$  são praticamente constantes evidenciando que o processo pode ser uma alternativa técnica que cause menor impacto na água residual de processo. Portanto, os resultados obtidos neste estudo indicam que o processo baseado na aplicação de  $CO_2$  para separação entre calcita e apatita pode ser uma alternativa técnica para concentração de minérios com ganga carbonatada que cause menor impacto na água residual de processo, dado que não há adição de íons como  $PO_4^{2-}$  para depressão de apatita.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao CETEM/MCTIC pelo suporte financeiro. Agradecimentos às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e à Yara-Galvani pela doação da amostra e pela permissão para publicação deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

- AQUINO, J.A. **Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itataia**. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, Natal. Proceedings do XL Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 1985, Natal, Brasil.
- GUIMARÃES, R.C., PERES A.E.C. **Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column**. Minerals Engineering 1999,757-768.
- HANA H.S., SOMASUNDARAN P. **Flotation: Gaudin Memorial Volume**. Ed Fuerstenau MC, New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers. Flotation of salt-type minerals, p.197-272, 1976.

MATIOLO E, GONZAGA L.M., GUEDES A.L. **Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria.** In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios, 2015, Poços de Caldas, Brasil.

SANTOS M.A, SANTANA R.C., CAPPONI F., ATAIDE, C.H., BARROZO M.A.S. **Effect of ionic species on the performance of apatite flotation, Separation and Purification Technology** 2010, v.76,15-20.

TAKATA, L.A., SHIMABUKURO, N.T. 2006. **Processo para obtenção de concentrados de apatita.** Patente Brasileira . PI 0504210-0 A

Desenvolvimento de uma metodologia não destrutiva para a determinação dos teores de metais nobres em joias empregando a técnica de fluorescência de raio-X

Development of a non-destructive methodology to precious metals in jewelry using X-ray fluorescence

**Carolina Souza Santiago**

Bolsista PCI, Geóloga.

**Jurgen Schnellrath**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O ouro é um dos principais elementos químicos presentes nas ligas metálicas voltadas para a produção de joias, sendo o seu teor um dos principais fatores utilizados para a valoração das mesmas. Diversas técnicas analíticas são capazes de determinar a quantidade de ouro presente em uma liga, sendo a fluorescência de raios-X uma das mais eficazes para a investigação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em uma amostra. Suas principais vantagens estão relacionadas à rapidez da análise e seu caráter não destrutivo. Neste trabalho foram estudados e otimizados os principais fatores que influenciam na obtenção dos menores erros para o teor de ouro em uma matriz de ouro-prata-cobre. As análises realizadas com o uso de filtro de alumínio, amperagem de 1000  $\mu\text{A}$ , *AmpTime* de 0.5, linhas L da prata e do ouro e linhas K do cobre sendo quantificadas através do uso de curvas de calibração foram estatisticamente as melhores.

**Palavras chave:** ouro; fluorescência de raios-X; otimização

Abstract

Gold is one of the main chemical elements present in metal alloys used in the production of jewelry, being its content one of the main factors used for the valuation of alloys. Several analytical techniques are able to determine the amount of gold present in an alloy, with X-ray fluorescence being one of the most effective for the qualitative and quantitative investigation of elements present in a sample. Its main advantages are related to the speed of analysis and its non-destructive character. In this work, the main factors that influence the achievement of the lowest errors for the gold content in a gold-silver-copper matrix were studied and optimized. The analyzes performed using aluminum filter, 1000  $\mu\text{A}$  amperage, 0.5 *AmpTime*, silver and gold L lines and copper K lines being quantified through the use of calibration curves were statistically the best.

**Key words:** gold; S-ray fluorescence; optimization

## 1. Introdução

O mercado joalheiro é responsável pela movimentação de aproximadamente 150 bilhões de dólares anuais, em todo o mundo. Por se tratar de um mercado de volume significativo, fez-se necessária a existência de órgãos responsáveis pela sua normalização. O principal órgão normalizador é a CIBJO (*The World Jewellery Confederation*), que atua em escala internacional. O representante brasileiro é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tendo o IBGM como parceiro para cuidar do CB-033, o Comitê Brasileiro de Joalheria, Gemas, Metais Preciosos e Bijuteria. A ABNT, juntamente com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), participaram do projeto ABNTGemas de “Apoio à Normalização e Avaliação da Conformidade do Setor de Gemas, Joias e Afins”.

Definido pelo próprio setor joalheiro, a certificação do teor de ouro em joias voltadas para comercialização no mercado interno e externo foi sinalizada como o primeiro programa de avaliação da conformidade a ser realizado pelo projeto. Neste sentido, ficou estabelecido que o CETEM, através do Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE), desenvolveria uma metodologia não destrutiva para a análise de rotina do teor de ouro e, posteriormente, também de outros metais nobres, em joias.

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica usada para investigar a composição elementar de uma amostra de maneira qualitativa e quantitativa (ARAI 2005; JOTANOVIĆ *et al* 2012; RÖßIGER, & NENSEL, 2003) e foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho por: ter caráter não destrutivo; não exigir preparo prévio da amostra; possibilitar a obtenção rápida dos resultados; e ser capaz de obter os teores de todos os elementos presentes no material analisado

## 2. Objetivo

Desenvolver uma metodologia não destrutiva para determinação dos teores de metais nobres em joias, empregando a técnica de fluorescência de raio-X, visando obter o menor erro possível para o elemento ouro.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Materiais

A micro-fluorescência de raios-X por sistema de energia dispersiva (Micro-FRX-SED) Orbis PC SDD, da empresa EDAX, foi usada neste estudo. Ela é equipada com tubo de raios-X com anodo de ródio e detector de sílica (*silicon drift detector* – SDD). As dimensões da câmara de vácuo (altura de 100 mm, largura e profundidade de 270 mm) possibilitam a análise de amostras moderadamente grandes. Duas câmeras de vídeo (10 e 70 aumentos) permitem fácil localização e identificação da área analisada. O equipamento possui dois colimadores (1 e 2 mm) e uma ótica policapilar capaz de produzir um feixe de apenas 30 µm de diâmetro. Esta última foi escolhida como padrão por possibilitar a análise heterogeneidades em joias, como o uso de diferentes ligas numa mesma peça, garras, pontos de solda,

entre outras. Por fim, 6 filtros primários, localizados entre os fótons emitidos pelo tubo de raios-X e a amostra, podem ser usados para filtrar as energias de determinadas áreas do espectro, como as linhas de ródio emitidas pelo anodo do tubo.

Foram usadas como amostras 9 materiais de referência certificados da Helmut Fischer e 13 materiais de referência, específicos para micro-fluorescência de raios-X, da Fluxana. Esses padrões (tabela 1) possuem teores de ouro variando entre 33-95% em uma matriz com prata (2-58%) e cobre (2-42%). Essas composições foram escolhidas por representarem as ligas metálicas mais utilizadas para a confecção de joias.

### 3.2. Métodos

Para a execução deste projeto duas grandes etapas foram planejadas: Etapa 1 - otimização das condições analíticas para ouro; Etapa 2 - comparação entre os métodos quantitativos disponíveis (parâmetros fundamentais, parâmetros fundamentais somados à padrões e curvas de calibração).

Na Etapa 1 foram otimizadas as condições de excitação da amostra e determinadas quais linhas de emissão elementar seriam quantificadas. O estudo dessas variáveis foi realizado em conjunto devido à influência que exercem entre si (quadro 1). Para isso, todos os padrões tiveram um ponto analisado em diferentes condições e os erros obtidos (equação 1) foram usados para verificar quais as melhores condições aplicadas. Nesta etapa foram fixados o tempo de análise em 150 segundos, o uso do vácuo, a tensão aplicada em 48kV e o método quantitativo de parâmetros fundamentais, enquanto que a corrente aplicada, o tempo de leitura de cada fóton e o uso ou não de filtro primário de alumínio e as linhas de emissão a serem quantificadas foram variadas. Esses fatores, conjugados formaram 30 condições analíticas, que foram testadas em cada padrão.

$$Erro\ relativo = \left( \frac{|Valor\ medido - Valor\ de\ referência|}{Valor\ de\ referência} \right) \times 100 \quad (1)$$

**Quadro 1.** Descrição das variáveis consideradas, suas variações e as implicações que suas variações provocam.

Variáveis	Implicações de sua variação
Tensão	A tensão aplicada no sistema é diretamente proporcional à faixa de energia a ser analisada (eixo x do espectro de fluorescência), ou seja, quanto mais alta a tensão aplicada, maior a região analisada. A tensão pode assumir quaisquer valores entre 10 e 50 kV, porém para que todas as linhas de interesse fossem excitadas e o tubo de raios-X fosse preservado a tensão aplicada foi fixada em 48 kV.
Tempo de análise de cada fóton ( <i>AmpTime</i> )	O tempo que o detector leva para ler cada fóton influencia de maneira diretamente proporcional na resolução espectral: quanto maior for o <i>AmpTime</i> melhor a resolução do espectro. Um fator limitante para esta variável é a saturação do detector, que pode ocorrer quando o número de fótons que chega ao detector é grande e o tempo de análise de cada fóton também. Afim de evitar esse tipo de saturação, a corrente aplicada foi escolhida após a determinação do <i>AmpTime</i> . O equipamento possui 6 opções de <i>AmpTime</i> , sendo eles: 0.5, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4 e 12.8 milissegundos. Todos eles foram levados em consideração, à exceção do 12.8, que exigiria que o tempo de análise fosse maior para se obter um espectro com qualidade.
Corrente	A corrente aplicada ao sistema é o fator de maior influência no número de fótons produzidos pelo tubo de raios-X. Quanto maior a corrente aplicada, maior o número de fótons gerados. Pode assumir quaisquer valores entre 10 e 1000 $\mu\text{A}$ e teve seus valores ajustados automaticamente pelo software do equipamento, a fim de evitar a saturação do detector. O "tempo morto" ou tempo que o detector leva entre a leitura de dois fótons foi fixado em 25%.
Filtros primários	O uso de filtro primário teve como objetivo eliminar as linhas de emissão características do Ródio, material presente no anodo, que são geradas pelo tubo de raios-X. Estes filtros ficam posicionados antes da amostra, de forma que a energia total que atinge a amostra vem atenuada em determinada região. O filtro de alumínio de 25 microns foi considerado por limpar a região da linha L de emissão do Ródio, que fica próxima a linha L da prata.
Transição eletrônica quantificada	Quando um feixe de raios-X atinge um átomo, diversas transições podem ocorrer. Essas transições ocorrem em energias discretas e dependem diretamente da tensão aplicada. A quantificação feita pelo software <i>Orbis Vision</i> leva em consideração apenas uma das transições de cada elemento, sendo a transição de livre escolha do usuário. As transições de maior energia (K e L) são as que possuem maior probabilidade de ocorrer, sendo, portanto, as mais indicadas para a quantificação. Foram consideradas as linhas K e L da prata, M e L do ouro e a K do cobre.

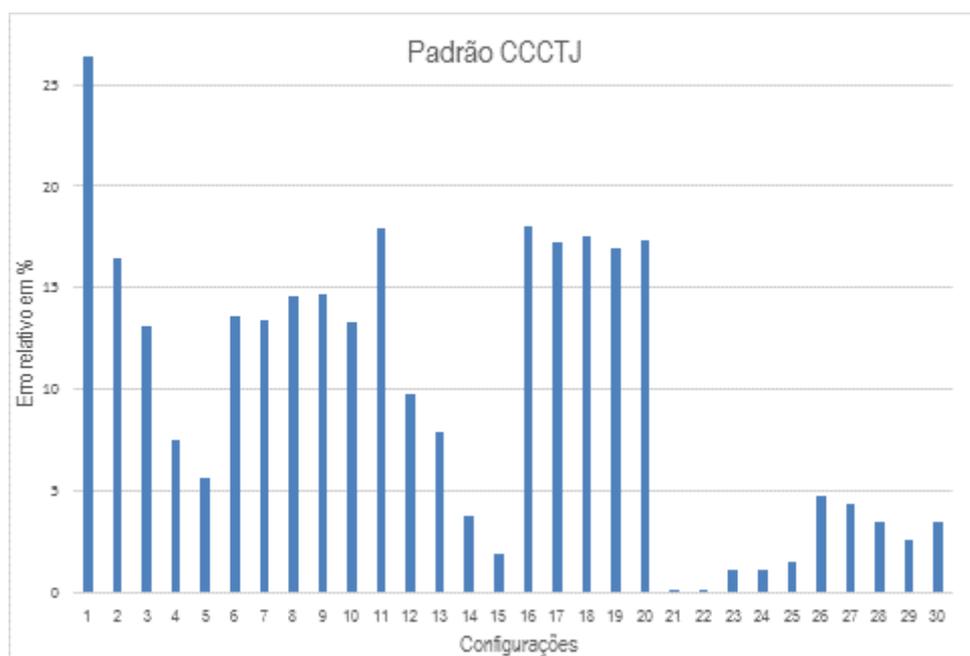
Na Etapa 2 foram comparados os métodos de quantificação, visando o menor erro possível para o ouro. Por conta de limitações relativas ao método de curva de calibração, que exige concentrações com pouca variação, para esta etapa o espaço amostral foi reduzido aos padrões que apresentavam teores de ouro próximos à 75,00% (tabela 1). Nesta etapa os padrões tiveram 4 pontos analisados e quantificados pelos 3 métodos de quantificação disponíveis, os erros relativos (equação 1) e o desvio padrão foram obtidos. Vale ressaltar que, para o método de parâmetros fundamentais somados à padrões, o padrão somado foi o mesmo que estava sendo quantificado (exemplo: o padrão 724 foi quantificado pelo método de parâmetros fundamentais somados ao padrão 724).

**Tabela 1.** Lista dos padrões utilizados e suas respectivas composições químicas.

Padrão	Fabricante	Ag (%)	Cu (%)	Au (%)
CCXEA	Helmut Fischer	5,03 ± 0,04	20,03 ± 0,10	74,94 ± 0,05
CCKJL	Helmut Fischer	10,02 ± 0,04	15,03 ± 0,10	74,95 ± 0,04
CCCTJ	Helmut Fischer	15,36 ± 0,05	9,56 ± 0,10	75,08 ± 0,04
724	Fluxana	15,07	9,88	75,05
725	Fluxana	12,54	12,43	75,03
726	Fluxana	10,16	14,73	75,11
727	Fluxana	8,98	15,95	75,07

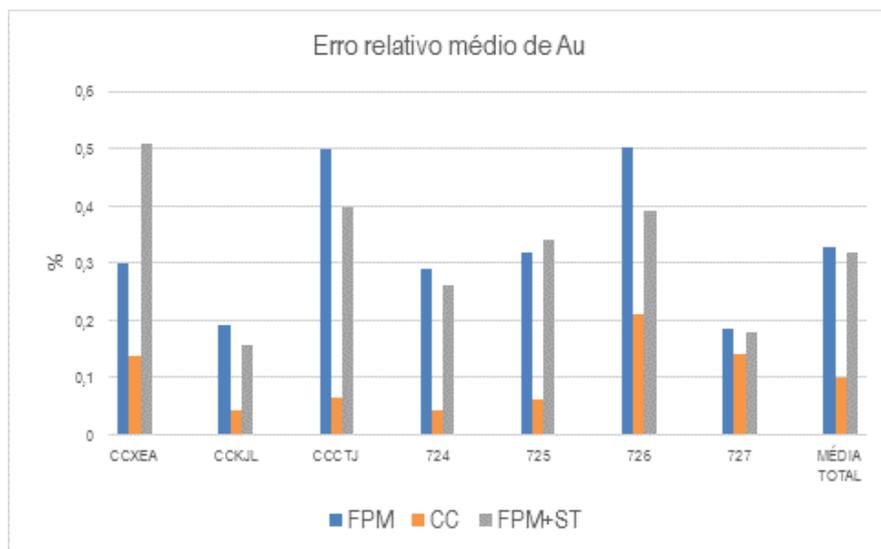
#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na Etapa 1 indicaram que os menores erros encontrados foram majoritariamente os da configuração 21 (gráfico 1), que consiste em: uso de filtro de alumínio; corrente de 1000  $\mu$ A; *AmpTime* de 0.5; quantificação das linhas L da pata e do ouro, e da linha K do cobre. Essa configuração foi então adotada para as análises realizadas da etapa posterior, juntamente com a tensão de 48kV, o uso do vácuo e o tempo de análise de 150 segundos.

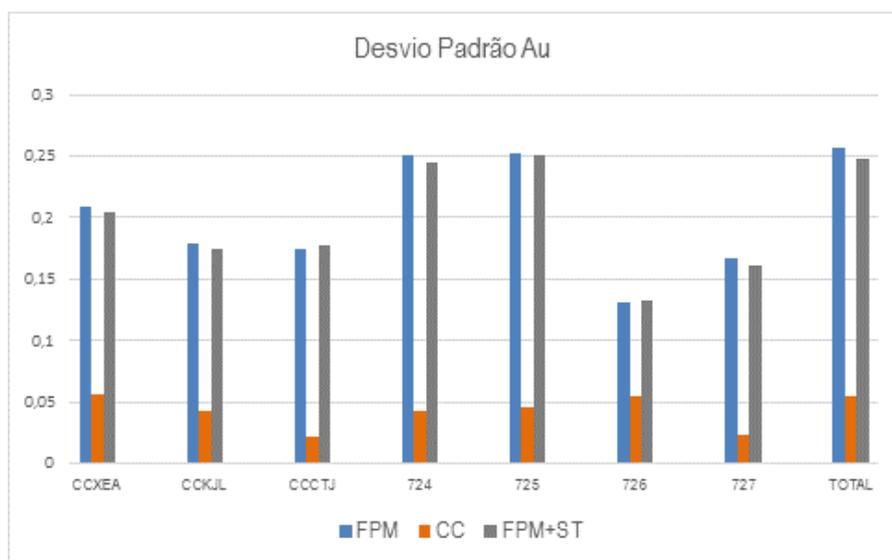


**Gráfico 1.** Erros relativos obtidos para ouro nas 30 configurações aplicadas, exemplificado pelo padrão CCCTJ.

Na Etapa 2, os resultados obtidos para ligas com teores de ouro próximos a 750 partes por mil (ouro 750) evidenciaram que os menores erros relativos médios, 0,099% na média final, e desvios padrões, 0,055 de desvio considerando todas as análises realizadas, foram encontrados através do método quantitativo de curva de calibração (CC). Os valores obtidos para os métodos de parâmetros fundamentais (FPM) e parâmetros fundamentais somados a padrões (FPM+ST) foram, em sua maioria, equiparáveis (gráficos 2 e 3).



**Gráfico 2.** Erros relativos médios obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750 e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)



**Gráfico 3.** Desvios Padrões obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750 e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)

## 5. Conclusão

Em um sistema de análise por fluorescência de raios-x muitas variáveis estão presentes, como as condições de excitação da amostra, por exemplo. Quando se busca o menor erro possível para um elemento em determinada matriz, os estudos das influências dessas variáveis no resultado final devem ser realizados. Para ligas de ouro em matriz composta por prata e cobre, independente do teor de ouro, as condições 21 foram as que proporcionaram o menor erro para ouro.

Em relação aos métodos quantitativos, para ligas com teores de ouro de aproximadamente 75%, a quantificação utilizando curva de calibração apresentou maior eficácia.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPQ pela bolsa, a ABNT pelo tema de trabalho, ao LAPEGE pela infraestrutura, ao meu supervisor Jurgen Schnellrath pelos exemplos e parceria, aos colegas de CETEM Luana, Barbutti e Daniele, e ao professor Roberto Cesáreo, pelos ensinamentos sobre fluorescência de raios-X.

## 7. Referências Bibliográficas

ARAI, T. (2005). *Introduction*. Em B. BECKHOFF, B. KANNGIESSER, N. LANGHOFF, R. WEDELL, & H. WOLFF (Ed.), *Handobook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (pp. 1 -32).

JOTANOVIĆ, A., MEMIĆ, M., SULJAGIĆ, Š., & HUREMOVIĆ, J. (2012). *Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy*. *Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine*, 38, 13-18.

RÖßIGER, V. & NENSEL, B. (2003). *Non-Destructive Analysis of Gold Alloys Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. *Gold Bulletin*, 36(4), 125-137.

# Análise comparativa do uso de duas biomassas microbianas como biossorventes para recuperação e separação de terras-raras

## Comparative analysis of the use of two microbial biomasses as biosorbents for recovery and separation of rare-earth elements

**Fábio dos Santos Gonçalves**

Bolsista PCI, Técnico Químico

**Ellen Cristine Giese**

Supervisora, Química, D. Sc.

### Resumo

Os elementos terras-raras (ETRs) apresentam propriedades físicas e químicas bem parecidas, por este motivo a separação exige maior custo visto à dificuldade de se obter ETRs com a pureza necessária para aplicação em produtos de alta tecnologia. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o biossorvente formado pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio na biossorção de La e Sm, visando estudos comparativos futuros com o biossorvente contendo a biomassa da microalga *Ankistrodesmus falcatus*. Os resultados obtidos para a cinética de biossorção dos elementos avaliados demonstraram que o equilíbrio do sistema ocorreu em 125 minutos para La e em 180 minutos para Sm, indicando uma rapidez no processo de biossorção. A porcentagem biossorvida, 62% de La e 78% de Sm, se mostrou significativa, e a ordem de preferência observada para a biossorção foi Sm>La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

**Palavras chave:** biossorção; elementos terras-raras; imobilização; alginato; *Bacillus subtilis*.

### Abstract

Rare-earth elements (REEs) have very similar physical and chemical properties, so a separation requires higher cost since it is difficult to obtain REEs with purity for application in high technology products. The present project had the objective of evaluating the *Bacillus subtilis* bacterium biomass immobilized on calcium alginate gel in the La and Sm biosorption, aiming at future comparative studies with the biosorbent containing a biomass of the microalga *Ankistrodesmus falcatus*. The results obtained for the biosorption kinetics of evaluated lanthanides demonstrated that the process equilibrium occurs in 125 minutes for La and 180 minutes for Sm, indicating a fastness in the biosorption process. The percentage biosorbed, 62% for La and 78% for Sm, was shown to be significant, and the order of preference observed for the biosorption was Sm> La, demonstrating the potential of the biocatalyst in the separation of medium and light REEs.

**Keywords:** biosorption; rare-earth elements; immobilization; alginate; *Bacillus subtilis*.

## 1. Introdução

Os componentes da tabela periódica localizados na série dos lantanídeos formam os elementos terras-raras (ETR), a maioria deles apresentam número atômico entre 57 à 71 com exceção do Y (número atômico 39) e o Sc (número atômico 21), sendo apresentado entre todas propriedades físicas e químicas bem parecidas. A grande semelhança dos ETRs se dá através de suas configurações eletrônicas resultarem na alta estabilidade do estado de oxidação 3+. Eles podem ser divididos em dois grupos: grupo dos leves que vai do La ao Sm e o grupo dos pesados indo do Gd ao Lu. (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013; LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os ETRs são cada vez mais requisitados na aplicação de produtos de alta tecnologia, como por exemplo, nas baterias dos carros híbridos, lasers, micro-ondas, telas de computadores e televisão, catalisadores, corantes, lâmpadas com baixo consumo de energia, entre muitos outros. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; SOUZA FILHO & SERRA, 2014).

Os ETRs apresentam um alto valor de mercado, pois, as etapas de separação possuem um alto custo e grande dificuldade na obtenção da purificação dos elementos. As etapas podem ser feitas através da técnica de extração por solvente e/ou resina de troca iônica e são poucos os países a dominarem todo o processo que visa à separação dos ETRs (LIMA, 2012). A técnica de extração por solventes é aplicada na separação de grandes quantidades de ETRs e a troca iônica é utilizada na separação de porções menores, porém que apresentam maior pureza (VERA, 2015).

O presente trabalho apresenta um estudo que busca aplicar a técnica de troca iônica através do processo biotecnológico de bioadsorção, visando à concentração dos ETRs através da interação da biomassa microbiana aos sítios ativos de bactérias e microalgas. A bioadsorção é um mecanismo que tem como base a troca iônica entre íons metálicos ou não-metálicos e biomassa viva ou morta, onde podem ocorrer reações de troca iônica, complexação, precipitação e adsorção na superfície celular (DAS & DAS, 2013; GIESE *et al.*, 2016).

Estudos recentes nos mostram maior eficiência na bioadsorção de metais pesados e ETRs com o uso de micro-organismos imobilizados (DZIWULSKA *et al.*, 2004; CORRÊA *et al.*, 2017). A técnica utilizada na imobilização celular requer o aprisionamento das células em uma área de ponto fixado, com a preservação de suas atividades catalíticas através de métodos contínuos ou descontínuos viabilizando o reaproveitamento das mesmas (COVIZZI *et al.*, 2007; GIESE, 2015a,b). A utilização de micro-organismos imobilizados facilita o crescimento do trabalho empregado pelo fato das células estarem concentradas (FREEMAN; LILLY, 1998).

A técnica vem sendo aplicada e incentivada em processos industriais por possuírem um baixo custo de operação, além da facilidade da regeneração do material bioadsorvente e a separação dos elementos bioadsorvidos fazendo com que sejam diminuídos os resíduos gerados (OLUKANNI *et al.*, 2014; ZIMMERMANN & WOLF, 2011).

Dado ao exposto, o desenvolvimento de estudos envolvendo o uso de biocatalisadores imobilizados poderá auxiliar no desenvolvimento de novos processos bio-hidrometalúrgicos visando a separação de ETRs.

## 2. Objetivos

Avaliar o bioissorvente formado por biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio na bioissorção de La e Sm, visando fins comparativos com o bioissorvente contendo a microalga *Ankistrodesmus falcatus*.

## 3. Material e Métodos

Para o preparo do inóculo, a bactéria *B. subtilis* foi transferida para placas de Petri contendo meio composto de extrato de levedura ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ), triptona de soja (TSB) ( $30 \text{ g L}^{-1}$ ) e agar ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ); as quais foram incubadas por 24h em estufa bacteriológica. Após este período, uma alçada da colônia foi transferida para frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 200 mL de meio de cultivo (extrato de levedura,  $5 \text{ g L}^{-1}$ ; TSB,  $30 \text{ g L}^{-1}$ ). A agitação para oxigenação foi mantida a 150 rpm por 72h com a temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , para a multiplicação e crescimento das bactérias. Posteriormente a conclusão do cultivo, os 200 mL foram distribuídos em 4 tubos falcons (50 mL), os quais foram centrifugados a 4000 rpm durante 15 min na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .

A biomassa sedimentada foi ressuspensa em 40 mL de água Milli-Q, foi realizada a agitação em vortex e centrifugada novamente afim da retirada de algum material ainda restante mantendo somente a bactéria. Após esta etapa, a biomassa foi ressuspensa em 40 mL de solução de NaCl 1M, sendo reunidas em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL. O frasco foi mantido durante 60 minutos sob a agitação de 100 rpm a  $30^\circ\text{C}$ . Em seguida, o conteúdo foi centrifugado, e a biomassa sedimentada foi mais uma vez ressuspensa em 40 mL de água Milli-Q e novamente centrifugadas.

A etapa seguinte ao pré-tratamento foi realizada para imobilização celular. Foram adicionados 30 mL de solução de alginato de sódio 2 % ( $\text{m v}^{-1}$ ), à aproximadamente 1 g de biomassa bacteriana, totalizando 120 mL de solução celular, a qual foi agitada e reunida em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL. Com o auxílio de uma bomba peristáltica, foram gotejados 10 mL de solução de alginato de sódio + biomassa de *B. subtilis* em Erlenmeyer de 125 mL contendo 15 mL de solução  $\text{CaCl}_2$  1M.

As soluções de La e Sm foram preparadas na concentração pré-estabelecida de 500 mg/L e o pH foi ajustado em 3. Os testes de bioissorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio e samário, em sistemas mono-elementares (La ou Sm, separadamente).

Para os ensaios de bioissorção, foram realizados testes em duplicata para todas as concentrações iniciais. Nos frascos de Erlenmeyer contendo as células imobilizadas foram inseridos 20 mL de solução de ETRs. Na última etapa, os frascos de Erlenmeyer foram colocados no shaker por 1h a 100rpm e  $30^\circ\text{C}$ .

As soluções foram separadas das células imobilizadas e enviadas juntamente com a solução inicial de cada concentração para serem analisadas pelo uso do ICP-OES na COAMI/CETEM.

#### 4. Resultados e Discussão

O estudo cinético desse trabalho avaliou a remoção de lantânio (La) e samário (Sm) através da biomassa imobilizada de *B. subtilis* no intuito de verificar o equilíbrio do processo. Estudos indicam que a biossorção de lantanídeos pela biomassa microbiana é baseada num mecanismo de reações combinadas de troca-iônica, complexação e microprecipitação (KAZY *et al.*, 2006).

A cinética de biossorção dos ETRs La e Sm pela biomassa imobilizada de *B. subtilis* foi avaliada em sistemas mono-elementares sob agitação e temperatura constantes, sendo os resultados apresentados nas Figuras 1 e 2. A biossorção de La e Sm aumentou com o aumento do tempo de contato entre o material biossorvente e a solução iônica aquosa.

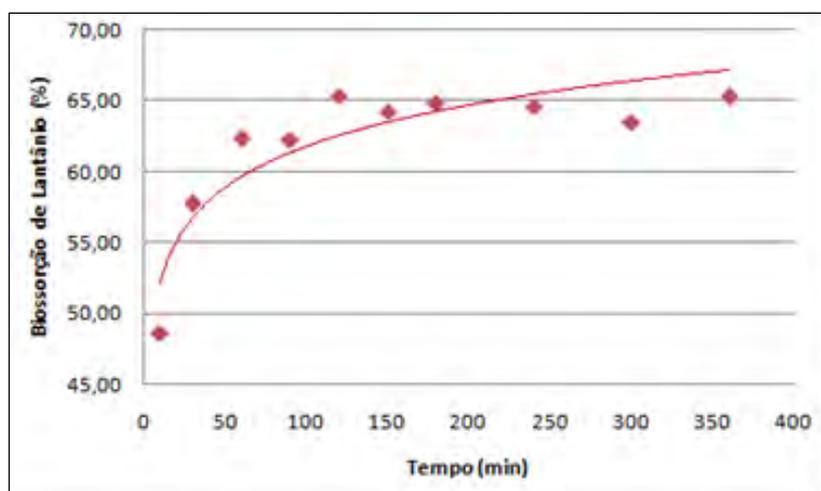


Figura 1. Cinética de biossorção de lantânio pela biomassa imobilizada de *Bacillus subtilis*.

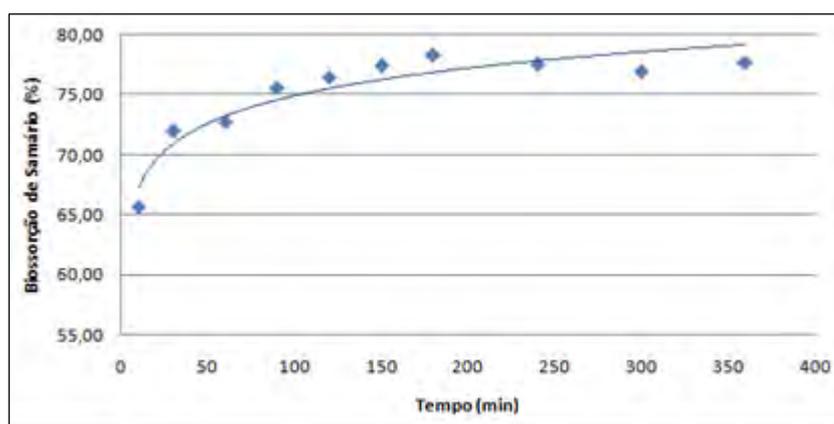


Figura 2. Cinética de biossorção de samário pela biomassa imobilizada de *Bacillus subtilis*.

Na Figura 1 foi verificado que a bioissorção foi relativamente rápida quando comparada aos tempos propostos. Nos primeiros minutos já conseguimos observar a cinética acontecendo, aos 60 minutos cerca de 62% de lantânio é bioissorvido. O equilíbrio é atingido em 125 minutos com uma pequena diferença de 3% de bioissorção comparado à cinética em 60 minutos.

Na Figura 2, a cinética levou um pouco mais de tempo para atingir o equilíbrio, porém, obteve melhor resultado de bioissorção chegando a 78% de samário em 180 minutos. No geral, a cinética de bioissorção de lantanídeos por micro-organismo parece seguir o modelo de pseudo-segunda ordem, mesmo com baixas concentrações iniciais (KUCUKER et al., 2017). Ensaios experimentais estão em andamento para que concluir a determinação dos parâmetros cinéticos da bioissorção de La e Sm pelas biomassas avaliadas no projeto.

Através da análise da porcentagem de bioissorção de cada ETR separadamente, pode-se observar que a ordem de preferência para a sorção foi Sm>La. Estudos complementares em sistemas bi-elementares serão necessários para a determinação da preferência das biomassas avaliadas, tanto a *B. subtilis* e *A. falcatus*.

## 5. Conclusão

O presente projeto busca comparar futuramente a ação de duas biomassas, *B. subtilis* e *A. falcatus*, imobilizadas em gel de alginato de cálcio na bioissorção de ETRs. Após o estudo cinético do bioissorvente imobilizado de *B. subtilis*, pode-se concluir que o equilíbrio do sistema ocorreu em 125 minutos para lantânio e 180 minutos para samário, indicando um rápido processo de bioissorção que poderá ser otimizado para futuras aplicações em processos de separação baseados em técnicas biohidrometalúrgicas. A porcentagem bioissorvida se mostrou significativa, e a ordem de preferência observada para a bioissorção foi Sm>La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

## 6. Agradecimentos

Agradeço a Deus por cada dia concedido, ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela ótima infraestrutura do LABIOTEC e da COAMI, a minha orientadora Ellen Cristine Giese pela paciência e todo o conhecimento passado e aos amigos de trabalho Ronan Erbe e Luciano Borges por toda ajuda.

## 7. Referências Bibliográficas

- CORRÊA, F. N.; LUNA, A. S.; COSTA, A. C. A. Kinetics and equilibrium of lanthanum biosorption by free and immobilized microalgal cells. **Adsorption Science & Technology**, v.35(1-2), p.137-152, 2017.
- COVIZZI, L. G.; GIESE, E. C.; GOMES, E.; DEKKER, R. F. H.; DA SILVA, R. Imobilização de células microbianas e suas aplicações biotecnológicas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.28, n.2, p.143-160, 2007.

- DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. **Journal of Rare Earths**, v.31, p.933-956, 2013.
- DZIWULSKA, U.; BAJGUZ, A.; ZYLKIEWICZ, G. B. The use of algae *Chlorella vulgaris* immobilized on Cellex-T support for separation/ preconcentration of trace amounts of platinum and palladium before GFAAS determination. **Analytical Letters**, v.37, p.2189-2203, 2004.
- FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. 1.ed. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTI, 2013. 72p.
- FREEMAN, A., LILLY, M. D. Effect of processing parameters on the feasibility and operational stability of immobilized viable microbial cells. **Enzyme and Microbial Technology**, v.23, n.5, p.335-345, 1998.
- GIESE, E. C. Biocatalisadores imobilizados: Prospecção de inovações tecnológicas na última década. **Revista GEINTEC: gestão, inovação e tecnologias**, v 5, p.2296-2307, 2015a.
- GIESE, E. C. **Potencial biotecnológico do uso de micro-organismos imobilizados em gel de alginato de cálcio**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2015b. 49p.
- GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D.; EGLER, S. **Biossorção de elementos de terras-raras**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2016. 90p.
- KAZY, S. K.; DAS, S. K.; SAR, P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v.33, n.9, p.773-783, 2006.
- KUCUKER, M. A.; WIECZOREK, N.; KUCHTA, K.; COPTY, N. K. Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. **PLoS One**, v.12, n.4, e0175255, 2017.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras -raras**. SANTOS, R. L. C.(Ed.) - Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013. 216 p.
- LIMA, P. C. R. **Terras Raras: Elementos estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legislativa. Brasília, Câmara dos Deputados. 2012.
- OLUKANNI, D. O.; AGUNWAMBA, J. C.; UGWU, E. I. Biosorption of heavy metals in industrial wastewater using microorganisms (*Pseudomonas aeruginosa*). **American Journal of Scientific and Industrial Research**, v.5, n.2, p.81-87, 2014.
- SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras-raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v.37, p.753-760, 2014.
- VERA, Y. M. **Separação de terras-raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados**. 1.ed. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM. 2015. 55p.
- ZIMMERMANN M., WOLF K. (2011) Biosorption of Metals. In: HOFRICHTER M. (eds) **Industrial Applications. The Mycota (A Comprehensive Treatise on Fungi as Experimental Systems for Basic and Applied Research)**, vol 10. Springer, Berlin, Heidelberg.

# Estudo de técnicas hidrometalúrgicas para produção de compostos de terras-raras.

## Study of hydrometallurgical techniques for production of rare earth element compounds.

**Frank da Silva Braga**

Bolsista PCI, Técnico em Química.

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### Resumo

A obtenção dos elementos terras-raras (ETRs) constitui uma tarefa complicada de se realizar devido principalmente à dificuldade em separar e purificar os elementos. A extração por solventes usando ácidos organofosforados é a técnica mais empregada para separar os ETRs. Com o intuito de aumentar a seletividade e a separação e evitar a prática da saponificação do extratante, vem sendo estudado o uso de agentes complexantes, como os ácidos orgânicos fracos de baixo peso molecular e biodegradáveis. O objetivo deste trabalho foi estudar a separação dos elementos terras-raras Gd e Eu, empregando a técnica de extração por solventes a partir de uma solução clorídrica e utilizando o extratante organofosforado éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507). Foram realizados ensaios utilizando o P507 sem saponificar; saponificado; e adicionando ácido láctico à fase aquosa antes da extração. Foi usada a ferramenta estatística do Planejamento Fatorial Experimental para estudar o efeito sobre a extração e separação dos ETRs das variáveis: concentração de extratante, pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico. As maiores extrações de Gd foram obtidas com o uso do ácido láctico. Também constatamos que a saponificação do extratante e a adição do ácido láctico melhoraram a separação Gd/Eu em comparação com a extração sem modificações. Foram levantadas as isotermas de McCabe-Thiele na presença e ausência de ácido láctico no licor. Com a ajuda dessas determinamos que é possível recuperar 99% de Gd usando uma razão A/O 0,50 em 10 estágios de extração e com licor contendo 0,20 mol/L de ácido láctico. Futuramente, os testes de separação em regime contínuo serão feitos com base nas isotermas levantadas neste trabalho.

**Palavras chave:** európio; extração por solventes; éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico; saponificação, ácido láctico.

### Abstract

Obtaining rare earth elements (REE) is a complicated task, due mainly to the separation and purification difficulty of the elements. Solvent extraction using organophosphonic acids is the most widely used technique for separating REE. In order to increase the selectivity and the separation and to avoid the practice of saponification of the extractant, the use of complexing agents has been studied, such as low molecular weight and biodegradable weak organic acids. The objective of this work was to study the separation of the rare earth elements Gd and Eu using the solvent extraction technique from a hydrochloric solution and using the organophosphonic extractant 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-

ethylhexyl ester (P507). Assays were performed using P507 without saponification; saponified; and adding lactic acid to the aqueous phase prior to extraction. The statistical tool of Experimental Factorial Planning was used to study the effect on the extraction and separation of the ETRs from the variables: extractant concentration, initial feed pH, saponification degree and lactic acid concentration. The largest extractions of Gd were obtained when the lactic acid was added to the feed solution. We also found that saponification of the extractant and the addition of lactic acid improved the Gd/Eu separation compared to the extraction without modifications. The McCabe-Thiele isotherms were raised in presence and absence of lactic acid in liquor. With the help of these we determined that it is possible to recover 99% of Gd using a 0.50 A/O ratio in 10 extraction stages and with liquor containing 0.20 mol / L of lactic acid. In the future, the continuous tests will be made based on the isotherms raised in this work.

**Key words:** europium; solvent extraction; 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester; saponification; lactic acid.

## 1. Introdução

Os elementos terras-raras (ETRs) constituem o grupo dos lantanídeos (de número atômico entre 51 e 71) além dos elementos Sc e Y, e encontram-se amplamente distribuídos pela crosta terrestre (Gupta *et al.*, 2004). Estes elementos têm grande importância econômica devido ao elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia (Lapido-Loureiro, F. E. 2011). A extração por solvente (SX) (extração líquido - líquido usando extratantes líquidos orgânicos) é atualmente uma das principais técnicas de separação, purificação e concentração de metais em escala industrial, incluindo os ETRs. Por conta da similaridade entre as propriedades química destes elementos, a separação e purificação de uma mistura é uma tarefa complicada. São bem conhecidas algumas rotas de separação dos ETRs a partir desta técnica (Morais e Ciminelli 2004). No entanto, novas pesquisas são realizadas, visando novas rotas de separação por extração por solventes que sejam mais eficientes e com menos impacto ao meio ambiente. A reação de extração de um metal por um extratante organofosforado é mostrada pela equação geral 1:



Pretendendo aumentar a seletividade da separação destes elementos, modificações nos processos de purificação por SX têm sido estudadas. Entre as modificações estão a saponificação do extratante, como por exemplo, P507, com bases comerciais como soda cáustica, hidróxido de amônio, carbonato de amônio e compostos básicos alternativos como solução de  $Mg(HCO_3)_2$  produzido a partir da dolomita e do cloreto de magnésio (Lee *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2012). A saponificação do extratante ácido orgânico faz com que a acidez do licor aquoso exausto (refinado) diminua menos drasticamente durante a extração dos metais da fase aquosa o que, não só aumenta a extração total dos metais, como também incrementa a seletividade da extração. Todavia, o emprego de extratantes saponificados origina um efluente aquoso com elevado teor de amônio, sódio, cálcio ou magnésio (dependendo do agente utilizado para a saponificação) se tornando necessário o tratamento destes efluentes antes da disposição no meio

ambiente (Ruiz *et al.*, 2003). Como alternativa ao processo de saponificação o condicionamento da alimentação com complexantes é considerado uma alternativa promissora à saponificação por ser ambientalmente mais amigável e tem comprovado que, como a saponificação, o uso de complexantes melhora a separação dos ETRs (Sun *et al.*, 2006). A melhora da separação quando são usados complexantes como o ácido láctico se deve ao efeito tampão exercido pelo ácido em fase aquosa o que evita a diminuição do pH em fase aquosa e favorece a extração dos ETRs (Yin *et al.*, 2010). O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência da separação de európio de gadolínio a partir da técnica de extração por solventes quando são realizadas duas modificações no sistema de extração. A primeira modificação é a saponificação do extratante ácido organofosforado P507 e a segunda o condicionamento da alimentação com ácido láctico. As duas modificações foram comparadas com o processo de separação que não inclui saponificação do extratante nem o condicionamento da alimentação com ácido láctico.

## 2. Objetivos

Objetivo geral: Avaliar os efeitos das variáveis pH inicial da alimentação, grau de saponificação e concentração de ácido láctico sobre a extração do elemento mais pesado (Gd) e sobre a separação do par de elementos Gd/Eu, aplicando a metodologia do Planejamento Fatorial Experimental.

Objetivo específico: Construir as isotermas extração e aplicar a metodologia de McCabe-Thiele a fim de determinar o número de estágios necessários e a razão A/O para separação dos elementos em regime contínuo.

## 3. Material e Métodos

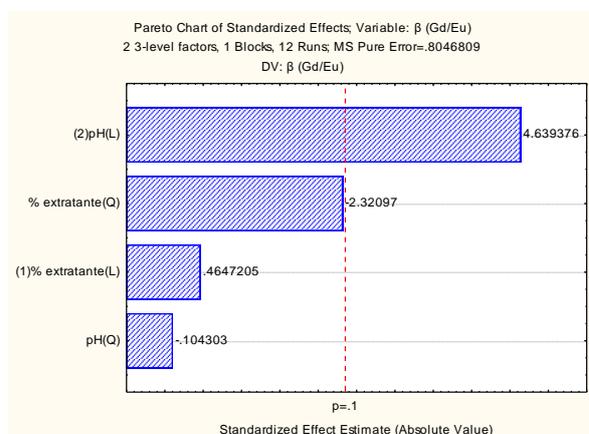
O Planejamento Fatorial Experimental aplicado foi o de três níveis e duas variáveis sendo o total de experimentos igual a 9 ( $3^2$ ) e mais 3 experimentos no ponto central somando um total de 12 ensaios de extração. Nos ensaios sem modificação as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração do extratante e o pH da alimentação. O extratante orgânico utilizado foi o ácido o ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster (P507) e as concentrações 0,285 mol L<sup>-1</sup>, 0,4275 mol L<sup>-1</sup> e 0,57 mol L<sup>-1</sup> e foi diluído com isoparafina. Os valores de pH avaliados foram: 2,5; 3,0 e 3,5. Nos ensaios de extração com o extratante saponificado, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram o grau de saponificação do extratante e o pH da alimentação. Os valores dos graus de saponificação do extratante avaliados foram 10%, 20% e 30% (com extratante 0,4275 mol L<sup>-1</sup>). Nos ensaios de extração com adição de ácido láctico, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração de ácido láctico e o pH da alimentação. As concentrações do ácido láctico investigadas foram 0,10, 0,15 e 0,20 mol L<sup>-1</sup> (com extratante 0,4275 mol L<sup>-1</sup>). As “variáveis resposta” consideradas foram a extração de gadolínio (elemento mais pesado) e o fator de separação Gd/Eu. Para os testes de extração foi usada uma solução sintética contendo Gd e Eu com concentrações simulando as concentrações destes elementos em um licor real proveniente da lixiviação de monazita. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão dos óxidos

destes elementos com HCl concentrado. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa como óxido foi 18,12 g/L de  $Gd_2O_3$  e 4,86 g/L de  $Eu_2O_3$ . A saponificação dos extratantes foi realizada adicionando uma quantidade adequada de uma solução de NaOH 10 mol  $L^{-1}$  para neutralizar a quantidade desejada do extratante. Para realizar a extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (0,020 L) foram colocados em um frasco com tampa e agitados durante 30 min. Após esse tempo, a mistura repousou para decantação. A análise química do európio nas soluções antes e após a extração foi realizada por espectrometria UV-Vis sendo a absorbância lida em 394 nm. A concentração total dos ETRs foi determinada a partir da titulação complexométrica usando ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como titulante e alaranjado de xilenol como indicador. A concentração do gadolínio foi determinada a partir da diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de európio. Os valores de pH dos refinados também foram medidos.

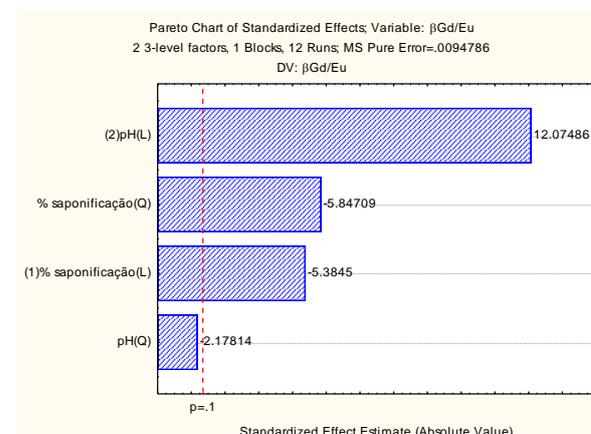
Para elaborar as isotermas, foi feita a extração e a análise da mesma forma, mas com a variação da razão entre as fases aquosa e orgânica (A/O). As razões usadas foram 0,083; 0,100; 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 10; e 12.

#### 4. Resultados e Discussão

Os efeitos (na forma de diagrama de Pareto, com 90% de confiança) referentes ao fator de separação Gd/Eu nos 3 grupos de testes realizados são mostradas nas Figuras 1, 2, 3.



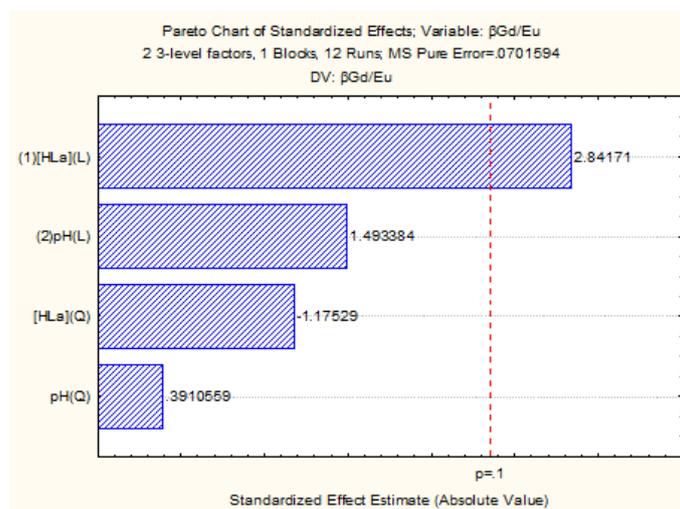
**Figura 1.** Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.



**Figura 2.** Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

Apenas o pH possui efeito estatisticamente significativo, sendo este positivo, para a separação de Gd/Eu no primeiro teste (Figura 1). O aumento do pH e da concentração do extratante favoreceram a reação de extração, pois diminuindo a concentração de íons  $H^+$  na fase aquosa e aumentando a concentração do extratante, se desloca a reação no sentido da formação do complexo formado entre o elemento e o extratante (Equação 1). O aumento da concentração de P507 não resultou em uma seletividade alta, pois não ocorreu a extração preferencial, então apenas o pH teve um efeito significativo sobre a seletividade.

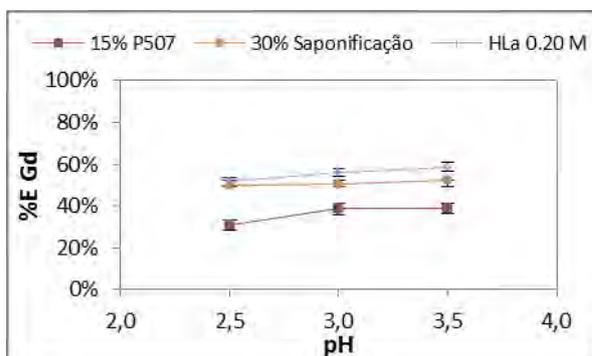
Nos ensaios com extratante saponificado a variável que teve maior influência sobre a separação de Gd/Eu foi o pH e esta influencia positivamente (Figura 2). O grau de saponificação influenciou negativamente sobre a separação Gd/Eu. A neutralização parcial do extratante (que faz com que o pH diminua de forma menos enérgica) aliada ao aumento do pH de trabalho, aumentaram a extração do elemento mais pesado, mas diminuiram a seletividade.



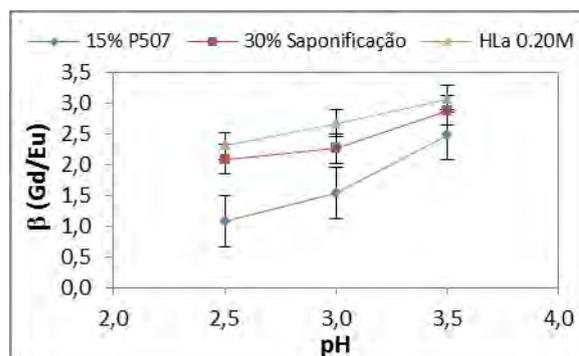
**Figura 3.** Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

A concentração do ácido láctico foi a variável que mais positivamente influenciou o fator de separação Gd/Eu (Figura 3). O ácido láctico no sistema de extração exerce um papel de tampão de pH durante a extração diminuindo a queda do pH e deslocando a reação (1) no sentido direto, favorecendo a extração preferencial do elemento mais pesado, melhorando a separação.

Nas Figuras 4 e 5, temos a comparação entre os 3 testes na faixa de pH de trabalho. Nos testes a concentração do extratante P507 sempre foi a mesma 0,4275 mol L<sup>-1</sup>.



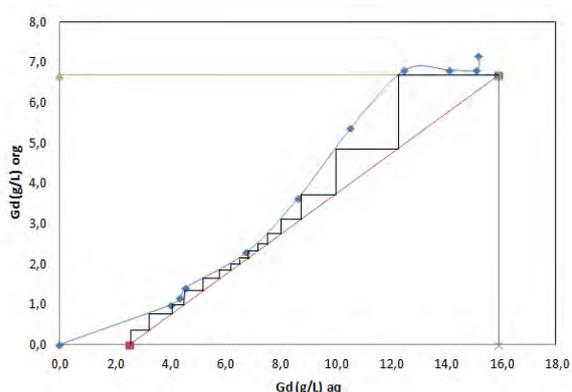
**Figura 4.** Gráfico de percentual de extração de Gd versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.



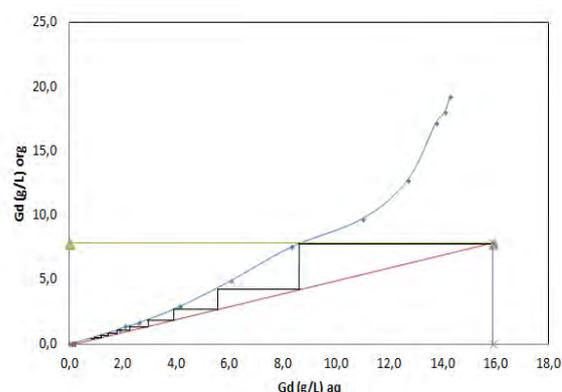
**Figura 5.** Gráfico de fator de separação versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

Percebe-se que tanto a saponificação (30% de saponificação) quanto a adição do ácido láctico (0,2 mol L<sup>-1</sup>), conjuntamente com o aumento de pH, melhoraram a extração do elemento mais pesado (Gd) e também melhoram a separação do par Gd/Eu quando comparados com o teste do extratante sem saponificar e sem adicionar ácido láctico. Quando se adicionou o ácido láctico se obtiveram os melhores resultados em pH 3,5 (58,7% de extração de Gd e  $\beta$ (Gd/Eu) igual a 3,06), contudo em alguns pontos os resultados são estatisticamente iguais aos obtidos nos ensaios onde se usou o extratante saponificado. Ou seja, as magnitudes dos efeitos obtidos com a saponificação e com a adição do ácido láctico são similares. O efeito tampão do ácido láctico na fase aquosa, que evita a diminuição drástica do pH durante a extração, e a neutralização parcial do extratante saponificado favoreceram a separação dos elementos de maneira similar nos níveis abordados.

A seguir são apresentadas as isotermas de McCabe-Thiele. Optamos pelo pH 3,0 pois no valor de pH máximo da faixa em estudo (3,5), a concentração de 0,2 mol/L de ácido láctico ocasionou turbidez e posterior precipitação de complexo na solução, o que traria dificuldades para operar em regime contínuo. Utilizando o extratante P507 e a fase aquosa sem aditivos (Figura 6) consegue-se extrair teoricamente 84% de Gd em 15 estágios de extração e com uma razão A/O 0,50. Utilizando ácido láctico 0,20 mol/L na fase aquosa (Figura 7) pode-se extrair teoricamente 99% de Gd, com 10 estágios de extração, na mesma razão A/O 0,50.



**Figura 6.** Isoterma de extração para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação 0,13 mol/L.



**Figura 7.** Isoterma de extração com ácido láctico 0,20 mol/L para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação 0,13 mol/L.

É possível perceber que o uso do ácido láctico melhorou o processo de extração, pois foi possível recuperar mais gadolínio com menos estágios teóricos. O efeito do ácido láctico descrito nos testes anteriores também melhorou a eficiência da extração do elemento mais pesado, diminuindo o número de estágios necessário em relação à isoterma sem o ácido láctico, considerando mesmo pH e razão A/O. Consequentemente no ensaio com ácido láctico se obteve o európio com maior grau de pureza no refinado.

## 5. Conclusão

O presente trabalho abordou a separação de Gd/Eu usando o extratante P507 saponificado e sem saponificar, além do ácido láctico como dopante do licor. Observamos que o aumento do pH de alimentação favoreceu a reação de extração e a separação dos elementos. A saponificação também melhorou o processo, mas a adição de ácido láctico mostrou resultados levemente maiores e, por ser menos agressivo ambientalmente, foi mais adequado para levantamento das isotermas. Os ensaios confirmaram a eficiência do ácido láctico, pois 10 estágios teóricos permitem recuperação de 99% de Gd contra 15 estágios para recuperar 84% de Gd para o ensaio sem aditivos. Portanto, o uso do ácido láctico mostrou ser uma alternativa promissora para o processo de separação dos elementos Gd/Eu. Com base no estudo realizado, daremos continuidade à separação do par Gd/Eu em regime contínuo, uma vez que conhecemos os parâmetros necessários para operar uma planta semi-piloto.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao Cnpq pela bolsa concedida, ao Cetem pela infraestrutura, ao meu supervisor e aos colegas de laboratório.

## 7. Referências Bibliográficas

- FENG, Z.; Huang, X.; Liu, H.; Wang, M.; Long, Z.; Yu, Y. *et al.* Study on preparation and application of novel saponification agent for organic phase of rare earths extraction. **Journal of Rare Earths**, 2012; 30(9); 903–908.
- GUPTA, C. K.; Krishnamurthy, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earth**, First Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, 2004.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **Terras-Raras: Tipos de Depósitos, Recursos Identificados e Alvos Prospectivos no Brasil**. In: Seminário brasileiro de terras-raras, 1º, 2011, Rio de Janeiro. Bases para o desenvolvimento de Terras raras no Brasil. Rio de Janeiro: Cetem - Centro de Tecnologia Mineral, 2011, 33.
- LEE MS, Lee JY, Kimb JS, Lee GS. Solvent extraction of neodymium ions from hydrochloric acid solution using PC88A and saponified PC88A. **Separation and Purification Technology**, 2005; 46; 72–78.
- MORAIS CA, Ciminelli VST. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy** 2004; 73; 237-244.
- RUIZ, G.; Jeison, D. Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. **Water Research** 2003; 37; 1371-1377.
- SHARMA JN, Sakhaikar PM, Iyer KS, Marwah UR. Potentiometric determination of D<sub>2</sub>EHPA and M<sub>2</sub>EHPA using mathematical software for end point determination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** 1999; 240(3); 959-961.
- SUN, X.; Wang, Y.; Li, D. Selective separation of yttrium by CA-100 in the presence of a complexing agent. **Journal of Alloys and Compounds** 2006; 408–412; 999–1002.
- YIN, S.; Wu, W.; Zhang, B.; Zhang, F.; Luo, Y.; Li, S. e Bin, Study on separation technology of Pr and Nd in D<sub>2</sub>EHPA-HCl-LA coordination extraction system. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 111, 2010.

# Aproveitamento de lítio contido em finos de pegmatitos para produção de hidróxido de lítio

## Recovery of Lithium in pegmatite fines for the production of lithium hydroxide

**Guilherme Campos Moreira**

Bolsista Capacitação Institucional, Técnico em Química, IFRJ

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

### Resumo

O lítio é um metal de grande importância para matriz energética mundial devido a sua aplicação na produção de baterias para veículos elétricos e equipamentos de portabilidade. Os produtos de lítio de maior interesse econômico são o carbonato e o hidróxido de lítio. As reservas brasileiras de lítio são provenientes de pegmatitos litiníferos, mais especificamente os minerais espodumênio e ambligonita. Na produção nacional de compostos de lítio, durante a etapa de lavra e beneficiamento, são gerados finos de pegmatitos que são descartados, estes possuem um teor de lítio (0,8 %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Além disso, a produção nacional é baseada na rota ácida para obtenção do hidróxido de lítio, possuindo um elevado custo operacional, pela utilização de barrilha e ácido sulfúrico, que são insumos importados. Foi desenvolvido um método de beneficiamento dos rejeitos finos alternativo, partindo-se das etapas iniciais do processo ácido e concluindo-se com a rota alcalina, cujo princípio baseia-se na caustificação do sulfato de lítio, até a obtenção do hidróxido de lítio. A recuperação metalúrgica de lítio, nessa etapa do processo, foi superior a 98%. O hidróxido de lítio monohidratado obtido possui uma pureza de 55,07%, superior a do produto produzido pela indústria nacional.

**Palavras chave:** lítio; espodumênio; hidróxido de lítio.

### Abstract

Lithium is a metal of great importance for the world energy matrix due to its application in the production of batteries for electric vehicles and portability equipment. The most important lithium products are lithium carbonate and hydroxide. Brazilian lithium reserves are derived from pegmatites, more specifically the minerals spodumene and ambligonite. The domestic industry during the stage of mining and processing spodumene generated pegmatite fines that are discarded, they have a low lithium content (0.8%  $\text{Li}_2\text{O}$ ). In addition, the domestic industry uses the acidic route for the production of lithium hydroxide, with a high operating cost due to the use of soda ash and sulfuric acid, expensive and imported inputs. A alternative method to increase the lithium percentual in the pegmatite fines was developed, starting from the steps in the acid process and ending with an alkaline route, the principle of which is based on the causticisation of lithium sulphate, to lithium hydroxide. Lithium metallurgical recovery in the developed route of the process was greater than 98%. The lithium hydroxide monohydrate obtained has a purity of 55.07%, a higher purity when compare with the domestic industry.

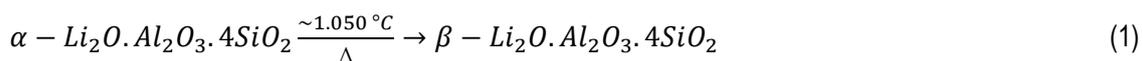
**Key words:** lithium; spodumene; lithium hydroxide; lithium carbonate.

## 1. Introdução

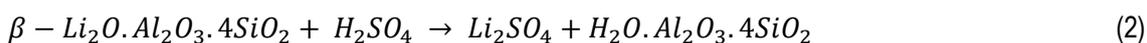
No Brasil, a extração do lítio é feita a partir de pegmatitos, em especial do mineral espodumênio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). Onde para aumentar o teor de  $\text{Li}_2\text{O}$ , tornando-o adequado para utilização nas rotas hidrometalúrgicas, são empregadas etapas de beneficiamento, as quais são normalmente caras, pois envolvem diversos processos dentre eles a cominuição. Etapa que gera uma fração fina, em geral menor que 0,6 mm, que é atualmente descartada como rejeito. Entretanto, estes finos possuem um teor de 0,8 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , cujo beneficiamento é uma alternativa para agregar valor ao processo.

Após as etapas de beneficiamento mineral são aplicadas rotas hidrometalúrgicas para obtenção dos compostos de lítio como o carbonato e/ou hidróxido. Existem duas rotas tecnológicas distintas, sejam a rota ácida, consolidada na indústria nacional, e a rota alcalina, as quais foram desenvolvidas na década de 1940 (Braga e França, 2013).

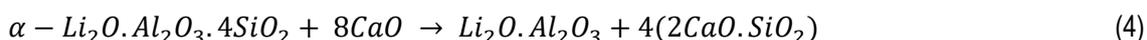
Ambas iniciam-se com a conversão (Equação 1), por tratamento térmico ( $T \sim 1050^\circ\text{C}$ ), de  $\alpha$ -espodumênio (espécie in natura) em  $\beta$ -espodumênio, o qual possui maior friabilidade e reatividade (Medina e El-Nagar, 1984).



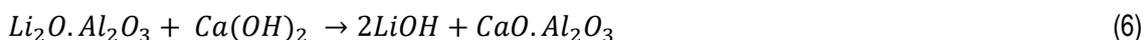
Assim, no processo ácido o  $\beta$ -espodumênio, após sulfatação com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), é lixiviado com água para a formação do sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) (Equação 2). A solução de sulfato de lítio é purificada de contaminantes (Fe, Al, Ca e Mg) e em seguida é convertida a carbonato de lítio pela reação com o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Equação 3) (Habashi, 1997).



No processo alcalino o  $\alpha$ -espodumênio é misturado com cal ou calcário para decrepitação e caustificação (reação sólido/sólido) simultaneamente (Equação 4), em fornos calcinadores, dando origem a aluminato de lítio e silicato de cálcio (Braga, França, Silva, Rosales, 2015).



Na etapa de extração (lixiviação), o excesso de cal é hidrolisado (Equação 5), e posteriormente reage com o aluminato de lítio para formação do hidróxido de lítio (Equação 6) (Almeida, 1973).



A rota ácida apresenta um rendimento (em termos de extração de lítio) superior aos da rota alcalina, porém os insumos utilizados são importados e de elevado custo (Braga e França, 2013). Já os insumos referentes à rota alcalina são à base de óxido de cálcio (cal ou calcário), e facilmente supridos pelo mercado nacional e de baixo custo. Entretanto, devido ao uso do LiOH na fabricação de graxas lubrificantes, o carbonato de lítio obtido (Equação 3) deve ser caustificado para a produção do hidróxido correspondente (Equação 7).



Verifica-se que o processo ácido, utiliza insumos mais caros e importados como o carbonato de sódio (barrilha), que acaba sendo eliminado na caustificação do carbonato e consequente produção do hidróxido de lítio. Percebe-se, então, que o uso da barrilha é necessário para produzir um produto da rota ácida (carbonato), mas que na operação subsequente, produção do hidróxido de lítio (Equação 7) é eliminada sob forma de carbonato de cálcio.

Em vista dessas características dos processos citados uma nova rota foi proposta com objetivo de reduzir o custo de produção do hidróxido de lítio, por este ser um produto de maior uso no mercado nacional e mundial, seja na fabricação de graxas automotivas ou na produção de baterias de Li-íon.

## 2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é realizar estudos para aproveitamento dos finos de pegmatito gerados na etapa de lavra e beneficiamento da indústria mineral, afim de aumentar a recuperação de lítio no processo. Além disso, será desenvolvida uma nova tecnologia, utilizando-se características específicas da rota ácida, em conjunto com a rota alcalina, na elaboração de um processo de produção do hidróxido de lítio, principal produto demandado pelo mercado brasileiro.

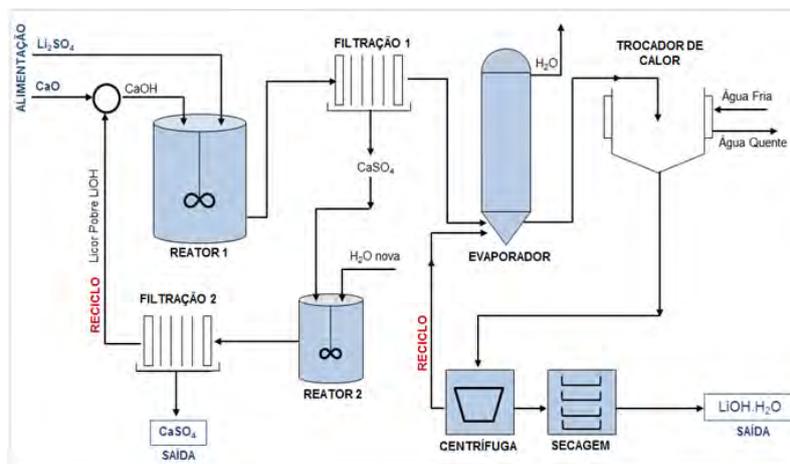
## 3. Material e Métodos

Na etapa de beneficiamento do rejeito fino foi realizado o tratamento térmico em forno mufla SPLABOR, na temperatura de 1050 °C por 15 min, para conversão do  $\alpha$ -espodumênio em  $\beta$ -espodumênio, seguido da desagregação e análise granulométrica na seguinte série de peneiras: 841  $\mu$ m, 420  $\mu$ m, 210  $\mu$ m, 149  $\mu$ m e 105  $\mu$ m. As frações obtidas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica Varian 55B SpectrAA).

Após a sulfatação do  $\beta$ -espodumênio, com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e subsequente lixiviação com água para a extração do sulfato de lítio (Equação 2) na concentração de 100 g/L, segundo a rota ácida.

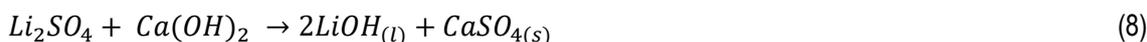
Como fonte de cálcio, foi utilizado o hidróxido de cálcio [(Ca(OH)<sub>2</sub>], com pureza de 95,0%, da VETEC. No desenvolvimento deste processo foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: provetas graduadas diversas; béqueres diversos; béquer de aço inox 2L; kitassato com funil büchner; placa de aquecimento com agitação magnética; agitador mecânico; balança analítica e semi-analítica e medidores de pH.

Após o estudo das rotas tecnológicas existentes consolidadas para a extração de lítio de pegmatitos (Garrett, 2004), propõe-se um processo alternativo, no qual se utiliza a etapa inicial do processo ácido e conclui-se com a etapa final do processo alcalino. Neste caso o produto final é o hidróxido de lítio, de maior mercado no Brasil (Figura 1).



**Figura 1.** Fluxograma do procedimento experimental desenvolvido.

Inicialmente uma solução de sulfato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) é caustificada com uma suspensão de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , em proporção estequiométrica (Equação 8), em reator de aço inox agitado mecanicamente. A reação é realizada na temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , para maior atividade reacional, durante 30 minutos, sob agitação vigorosa. Tem-se como produto da reação uma suspensão de hidróxido de lítio com sulfato de cálcio (gesso) precipitado.



Após a etapa reacional, a suspensão de hidróxido de lítio com sulfato de cálcio é filtrada a vácuo. O filtrado gerado é uma solução de hidróxido de lítio com concentração de 60 g/L. A solução de LiOH é então concentrada por evaporação até o limite de saturação (165 g/L), sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e cristalizada sob forma de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Os cristais de sulfato de lítio são separados da solução mãe por filtração ou centrifugação e secos sob temperatura controlada. A solução mãe, com 25g/L de LiOH, realimenta a etapa de evaporação.

Durante a etapa de reação, a relação sólido:líquido (hidróxido de cálcio:sulfato de lítio) foi de 1:2. Relações inferiores aumentam a rigidez da polpa, dificultando a reação e relações superiores geram uma solução bastante diluída de hidróxido de lítio.

O controle do processo foi realizado com as técnicas de espectrofotometria de chama (fotômetro de chama Analyser 910), espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica Varian 55B SpectrAA) e analisador de enxofre e carbono (LECO SC 632 Analyser). A análise de Li foi realizada no espectrômetro de absorção atômica, após solubilização da amostra por meio de solubilização ácida com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HCl.

#### 4. Resultados e Discussão

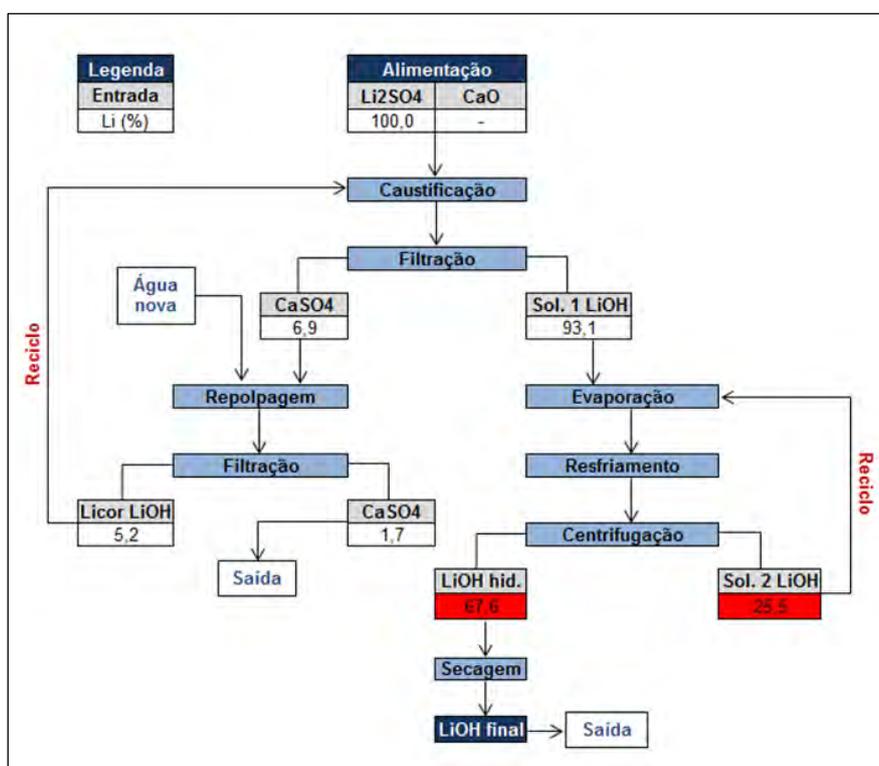
O tratamento térmico da fração fina de espodumênio, conjugado de etapas de desagregação e classificação de peneiras, proporcionou um aumento no teor de  $\text{Li}_2\text{O}$ , os resultados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados do ensaio de beneficiamento da fração fina.

Fração Granulométrica ( $\mu\text{m}$ )	% retida	% acumulada	% $\text{Li}_2\text{O}$
+ 841	10,8	10,8	0,39
420	17,5	28,2	0,59
210	29,4	57,6	0,68
149	15,8	73,4	0,75
105	15,4	88,8	0,98
> 105	11,2	100,0	1,40

Apesar da fração abaixo de 105  $\mu\text{m}$  possuir teor de 1,4 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , com enriquecimento de 1,81 vezes, indicando um aumento de 75% em relação ao teor inicial da amostra, a recuperação metalúrgica por peneiramento ficou abaixo do esperado, fazendo-se necessário estudos complementares para melhorar a recuperação.

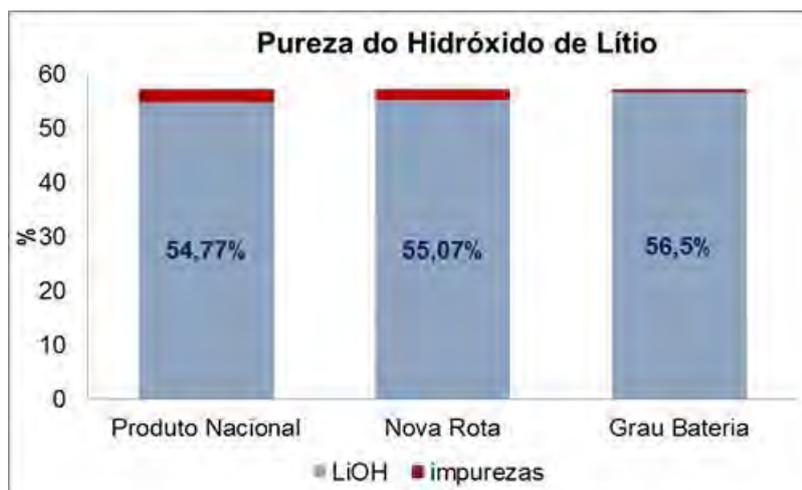
O balanço da etapa hidrometalúrgica do processo desenvolvido foi calculado em função da recuperação de lítio (%Li) contido nas correntes de alimentação, reciclo e saídas representados na Figura 2.



**Figura 2.** Balanço metalúrgico de lítio do processo desenvolvido.

A recuperação metalúrgica de lítio foi superior a 98%, nesta etapa. É observada uma perda de ~2% de lítio na corrente de sulfato de cálcio (gesso), decorrente de sulfato de lítio não reagido ou retido nas partículas de gesso.

A análise química do hidróxido de lítio apresentou, em termos de pureza, um teor de 55,07%, que é superior ao do produto nacional (54,7%), porém, inferior ao de um produto de grau bateria (56,5%). A Figura 3 mostra uma comparação entre as purezas dos produtos: (i) técnico nacional; (ii) desenvolvido pela nova rota de processo e; (iii) um produto típico grau bateria.



**Figura 3.** Pureza do hidróxido de lítio (produto nacional, nova rota, grau bateria).

Em relação ao teor de impurezas (íon sulfato, íon carbonato e cálcio) nos hidróxidos de lítio, o somatório das mesmas é de 2,37%, 2,07% e 0,64% para os produtos técnico nacional, desenvolvido pela nova rota de processo e um produto típico de grau bateria, respectivamente. Os teores de íons sulfato e de cálcio (principais contaminantes) estão diretamente associados à solubilidade do gesso, que apesar de baixa (1,84 g/L a 90°C) ainda é significativa para efeito de contaminação do hidróxido. A presença de íons carbonato é devido à carbonatação do hidróxido de lítio pelo gás carbônico da atmosfera, muito comum em processos equivalentes com soda-cloro.

Pode-se inferir que a nova rota proposta demonstra resultados coerentes e promissores para novas pesquisas, agora no sentido de purificação/eliminação de impurezas (refino) do hidróxido de lítio. O sucesso da “fusão” dos dois processos consolidados de extração de lítio, a rota ácida e a alcalina, não se deve apenas à ratificação da possibilidade de reação do sulfato de lítio e do hidróxido de cálcio, mas à redução de custos operacionais, devido ao uso de carbonato de sódio, que é um insumo importado.

## 5. Conclusão

Com base nos resultados do processo desenvolvido, concluiu-se que o beneficiamento do rejeito fino (~0,8% Li<sub>2</sub>O) foi eficiente obtendo-se um concentrado com 1,4 % de Li<sub>2</sub>O e recuperação mássica de 12 %, porém com um alto custo energético agregado, devido a etapa de calcinação.

A etapa hidrometalúrgica desenvolvida apresenta um menor custo operacional devido ao uso cal para caustificação direta da solução de sulfato de lítio, além da eliminação do uso do carbonato de sódio. Este processo apresenta uma alta recuperação de lítio na etapa hidrometalúrgica, superior a 98%.

O hidróxido de lítio monohidratado (LiOH.H<sub>2</sub>O) produzido apresentou pureza de 55,07%, superior à do produto nacional que é de 54,7%, porém inferior à de um produto de grau bateria, que é de 56,5%.

Novos estudos estão sendo realizados para aumento do teor e recuperação dos rejeitos assim como refino da pureza do hidróxido de lítio produzido por esse novo processo, de forma a enquadrá-lo em produto grau bateria.

## **6. Agradecimentos**

Gostaria de primeiramente agradecer pela oportunidade dada a mim pelo CNPq. Agradeço também ao meu supervisor Paulo F. A. Braga pela orientação acadêmica e ao CETEM pela infraestrutura.

## **7. Referências Bibliográficas**

BRAGA, P. F. A. e França, S. C. A. Série Estudos e Documentos 81 – Lítio: Um Mineral Estratégico. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI; 2013.

BRAGA, P. F. A., França, S. C. A. Silva, T. T. e Rosales, G. D. Uma alternativa para a extração de lítio de pegmatitos. In.: Anais do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios; 2015 Oct 18-22; Poços de Caldas, Brasil.

GARRETT, D. E. Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties. 1ª. ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press; 2004.

HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997.

MEDINA, L. F., El-Naggar, M. M. A. A. An alternative method for the recovery of lithium from spodumene. Metallurgical Transactions 1984; B, v. 15b, 725-726.

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE CALCÁRIOS POR FUSÃO PARA  
ANÁLISE QUÍMICA INSTRUMENTAL UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

STUDY OF LIMESTONES SAMPLES PREPARATION BY FUSION FOR INSTRUMENTAL  
CHEMICAL ANALYSIS USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

**Jaqueline Veloso de Oliveira**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica Química, CSE Mercúrio

**Arnaldo Alcover Neto**

Supervisor

Resumo

O pré-tratamento de amostras de rocha para análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) geralmente envolve a preparação de pastilhas fundidas, uma vez que esse procedimento destrói a estrutura cristalina dos minerais e minimiza os efeitos de matriz, o que não ocorre quando a pastilha é preparada por prensagem da amostra. Tendo em vista que amostras de calcário contêm teores variáveis de seus principais constituintes (CaO, MgO e SiO<sub>2</sub>), esse trabalho consistiu em selecionar uma proporção de amostra/fundente que fosse adequado para diferentes tipos de calcário. Proporções entre 1:1 e 1:10 de amostra: fundente foram testadas, utilizando diferentes fundentes disponíveis no laboratório de FRX do CETEM.

**Palavras-chave:** FRX, calcário, preparação de amostra por fusão.

Abstract

Pretreatment of rock samples for quantitative analysis by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) generally involves the preparation of molten pellets, since this procedure destroys the crystalline structure of the minerals and minimizes matrix effects, which does not occur when the pellet is prepared by pressing the sample. Considering that samples of limestone contain variable contents of their main constituents (CaO, MgO and SiO<sub>2</sub>), this work consisted in selecting a sample / flux ratio that was adequate for different types of limestone. Ratios between 1: 1 and 1:10 of sample: flux were tested using different fluxes available from CETEM's XRF laboratory.

**Keywords:** XRF, limestone, sample preparation by melting.

## 1. Introdução

Calcários são rochas sedimentares com mais de 50% de minerais carbonáticos, formadas por minerais e “organismos inferiores remanescentes”, incluindo corais, que um dia viveram em ambientes marinhos férteis, rasos e quentes. Sendo uma poderosa fonte de carbonato de cálcio, os calcários tem aplicabilidade em diferentes áreas, como agricultura, mineração, metalurgia, construção civil, entre outras.

Uma das técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização química de calcários é a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A FRX é uma técnica que permite análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) e também quantitativa (quantificação dos elementos constituintes da amostra) dos mais variados materiais. Baseia-se na excitação da amostra por um feixe de raios X e a quantificação da energia emitida (fluorescência de raios X) da superfície da amostra excitada. Para obtenção de dados quantitativos há necessidade de construção de curvas de calibração, obtidas com a utilização de materiais de referência certificados e, portanto, sofrem efeito de matriz. Apesar dos espectrômetros de FRX serem capazes de analisar amostras líquidas e sólidas, sua maior aplicação está entre as amostras sólidas. As duas principais formas de preparação de amostras sólidas para análise são por prensagem e por fusão. A preparação por prensagem apresenta vantagens de pouca ou nenhuma diluição da amostra, diminuindo o limite de detecção da técnica, menor custo e tempo de preparação. A preparação de amostra por fusão é mais onerosa, morosa e requer a diluição da amostra, aumentando o limite de detecção da técnica. Na preparação por fusão as análises quantitativas são mais precisas, uma vez que as pérolas fundidas obtidas podem ser consideradas “vidros”, onde os retículos cristalinos dos minerais formadores da amostra de rochas foram destruídos e os efeitos de matriz são minimizados. Adicionalmente, nas pérolas fundidas há total homogeneidade dos elementos constituintes, eliminando problemas de granulometria de amostra, as superfícies são completamente lisas e não há risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro, o que pode ocorrer com as pastilhas prensadas.

Os fundentes mais comumente utilizados para preparação de amostras para FRX, e encontrados no mercado, são tetraboratos, metaboratos e misturas de meta e tetraboratos. Alguns produtos são oferecidos com pequenas porcentagens (~ 0,5%) de desmoldantes, que facilitam o descolamento da pastilha fundida dos recipientes de Au/Pt utilizados para a solidificação da mistura amostra/fundente. O Tetraborato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  – ponto de fusão ~ 920 °C), por apresentar um caráter ácido reage melhor com óxidos básicos, como por exemplo CaO. Já o Metaborato de Lítio, ( $\text{LiBO}_2$  – ponto de fusão de ~ 850 °C), que apresenta um caráter básico reage mais facilmente com óxidos ácidos, como por exemplo o  $\text{SiO}_2$ .

Boa literatura sobre FRX e preparação de amostras relacionadas *podem ser encontrada em Willis et al., 2011; Willis et al., 2014; HOLLER et al., 2009; OBENAUER et al., 2007 e Demir et al., 2014 e Morikawa, 2014.*

Atualmente no CETEM a técnica de FRX é responsável pela geração da grande maioria dos dados analíticos de elementos maiores em amostra sólidas e o estudo de diferentes formas de preparação é importante para a melhoria da qualidade dos dados gerados pelo laboratório.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estabelecer um método de preparação de amostras de calcário por fusão para análises por espectrometria de fluorescência de raios X, estudando diferentes composições de amostra e fundentes e comprovando a eficiência da preparação com a utilização de materiais de referência certificados.

## 3. Materiais e Métodos

Para os testes de fusão com diferentes proporção amostra/fundente foi utilizada uma amostra de calcário dolomítico utilizada no laboratório de FRX como padrão secundário, denominada Calcário Ba. Trata-se de uma amostra caracterizada em trabalhos anteriores por diferentes técnicas analíticas e que tem suas concentrações de Na<sub>2</sub>O (0,1%), MgO (19,6%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,2%), SiO<sub>2</sub> (7,5%), K<sub>2</sub>O 1,3%, CaO (27,5%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,31%), bem definidas. A concentração de SiO<sub>2</sub> da amostra Calcário Ba pode ser considerado um teor intermediário entre aquelas que tradicionalmente são analisadas nos lab. de FRX.

Para os diferentes testes de fusão foram separadas 100 alíquotas de 1 g cada em quarteador automático. Para avaliação da qualidade dos dados obtidos por FRX utilizando pérolas fundidas na melhor proporção obtida no trabalho, foram utilizados MRCs com teores de SiO<sub>2</sub> entre 0,7 a 4,3% (IPT 44, IPT 122, CRM 393, SX-09-11).

Foram testados 10 tipos de fundentes, que representam os principais produtos disponíveis no mercado, e serão chamado genericamente Fundentes A, B,... J. A Tabela 1 mostra as características de composição dos fundentes utilizados.

**Tabela 1.** Composição dos fundentes utilizados.

Fundente	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (%)	0	66,5	66	65	50	66,67	66,25	99,5	100	100
LiBO <sub>2</sub> (%)	100	33,5	34	35	50	32,83	33,25	0	0	0
LiI (%)	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0

A balança analítica utilizada nas pesagens foi uma OHAUS, modelo Adventure, com sensibilidade de 0,0001 g e desvios de aproximadamente ± 0,0003 g. Os materiais foram pesados a base seca. As proporções estudadas de mistura amostra/fundente variaram entre 1:10 e 10:1, configurando 100 tipos de misturas conforme massas descritas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Diferentes proporções amostra/fundente para cada um dos dez fundentes utilizados.

Proporção	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9	1:10
Massa de amostra (g)	4,0	2,0	1,5	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7	0,6	0,5
Massa de fundente (g)	4,0	4,0	4,5	4,0	5,0	6,0	4,9	5,6	5,4	5,0

A máquina de fusão utilizada foi uma Panalytical, modelo Eagon 2, com processamento automático e cadinhos e pires de liga Au/Pt na proporção de 95/5%. As condições de fusão foram previamente definidas no lab. de FRX e utilizadas para todas as fusões realizadas neste trabalho. Essa programação consiste em um aquecimento do forno até 1.100 °C numa taxa de aquecimento de aproximadamente 85 °C/min. Uma vez atingido os 1.100 °C (aproximadamente 13 minutos), a mistura amostra/fundente é introduzida no forno ficando no seu interior por aproximadamente 6 minutos, dos quais são estimados 200 s para a fusão. A mistura do fluxo ocorre por 425 s, seguida do preenchimento do pires em 20 s. O resfriamento e solidificação da amostra para obtenção da pérola é feito em dois estágios, o primeiro estágio por 80 s seguido de intervalo de 10 s e segundo por 250 s. O tempo total do processo de mistura, fusão e resfriamento para obtenção da cada pérola é de aproximadamente 16,3 min com o forno já a 1.100 °C.

O espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado foi um com dispersão de comprimento de onda (WDS) fabricado pela Panlytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW. A curva de calibração utilizada foi a *standerless* do equipamento, construída e fornecida pelo fabricante e produz dados semi-quantitativos (programação OMNIAN).

#### 4. Resultados e discussão

O resultado da fusão das diferentes misturas amostra:fundente são mostrados na Figura 1. Foram obtidos resultados que vão de pérolas perfeitamente límpidas e cristalinas, como desejado para determinação por FRX, até misturas sem bons resultados de fusão, com pérolas sistematicamente trincadas ao final do resfriamento, misturas não completamente fundidas e misturas com necessidade de trabalho de refusão. Todas as pérolas confeccionadas com proporção de 1:1 a 1:4 de amostra/fundente tiveram fusão incompleta ou geraram pérolas quebradiças (Campos A e B – Figura 1). Pérolas confeccionadas com 100% de metaborato ou com fluxos de relação meta-tetraborato sem a presença de desmoldante (fundentes A, F, e G), em qualquer proporção amostra:fundente, sempre geraram pérolas quebradiças (Campo A – Figura 1). Fluxos de meta-tetraboratos com desmoldante ou fundentes predominante ou totalmente formados por tetraboratos produziram fusões incompletas em proporções de até 1:4 de amostra:fundente (Campo B). Esses mesmos fluxos com proporções acima de 1:5 de amostra:fundente geraram as melhores pérolas entre os testes efetuados (Campos C, D e E – Figura 1).

Todas as misturas utilizando fundentes com mais de 65% de tetraborato na composição e com proporção acima de 1:5 na relação amostra:fundente, geraram pastilhas adequadas para utilização em determinação química por FRX: 1) misturas feitas com fluxos de tetra-metaboratos com desmoldante geraram boas pérolas, porém com necessidade de refusão, o que não é desejável (Campo C – Figura 1); 2) misturas utilizando fundentes com 99,5 de tetraborato e 0,5% de metaborato e 100% de tetraborato de uma das marcas estudadas (fundente I), geraram pérolas cristalinas e incolores e foram consideradas as melhores fusões entre as testadas (Campo C – Figura 1) e, 3) mistura de fundente com 100% de tetraborato de uma das marcas estudadas (fundente J) gerou pérolas cristalinas, porém levemente amareladas, consideradas adequadas para determinação por FRX (Campo E – Figura 1).

Em função da avaliação da qualidade das pérolas descritas na Figura 1, aquelas obtidas nas condições de proporção amostra:fundente entre 1:5 e 1:10 utilizando os fundentes H, I e J são as que atendem aos requisitos necessários para serem utilizadas em determinações por FRX.

Relação amostra:fundente	Fundentes									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1:1	Pérolas quebradas ou trincadas (Campo A)					Fusão incompleta (Campo B)				
1:2										
1:3										
1:4										
1:5	Pérolas quebradas ou trincadas (Campo A)					Necessidade de refusão (Campo C)		Pérolas cristalinas (Campo D)		Pérolas cristalinas e amareladas (Campo E)
1:6										
1:7										
1:8										
1:9										
1:10										

**Figura 1.** Tipos de pérolas obtidas nas diferentes misturas estudadas.

Os resultados da quantificação dos elementos maiores por FRX na amostra Calcário Ba utilizando as pastilhas fundidas obtidas como descrito para os Campos D e E da Figura 1 são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Composição química e desvios da amostra Calcário Ba obtida por FRX nas pérolas com proporções amostra:fundente entre 1:5 e 1:10 utilizando os fundentes H, I e J.

Calcário Ba		Na <sub>2</sub> O		MgO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		K <sub>2</sub> O		CaO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		0,1		19,6		2,2		7,5		1,3		27,5		0,31	
Fundentes	Diluições	Na <sub>2</sub> O	desvio	MgO	desvio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	desvio	SiO <sub>2</sub>	desvio	K <sub>2</sub> O	desvio	CaO	desvio	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	desvio
H	1:5	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	1:6	0,11	10	20,50	4,6	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,9	-5,8	0,34	9,7
	1:7	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,7	2,7	1,1	-15,4	25,7	-6,5	0,32	3,2
	1:8	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	1:9	nd		20,60	5,1	2,20	0,0	7,5	0,0	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,33	6,5
	1:10	nd		20,90	6,6	2,20	0,0	7,3	-2,7	1,1	-15,4	26,1	-5,1	0,35	12,9
<b>1:5</b>		<b>0,11</b>	<b>10</b>	<b>20,00</b>	<b>2,0</b>	<b>2,00</b>	<b>-9,1</b>	<b>6,9</b>	<b>-8,0</b>	<b>1,2</b>	<b>-7,7</b>	<b>27,5</b>	<b>0,0</b>	<b>0,32</b>	<b>3,2</b>
I	1:6	0,13	30	20,20	3,1	2,30	4,5	7,8	4,0	1,4	7,7	27,9	1,5	0,35	12,9
	1:7	0,11	10	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,32	3,2
	1:8	0,10	0	20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,3	-0,7	0,31	0,0
	1:9	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,0	-1,8	0,31	0,0
	1:10	nd		20,10	2,6	2,10	-4,5	7,0	-6,7	1,1	-15,4	27,0	-1,8	0,31	0,0
J	1:5	0,10	0	20,10	2,6	2,01	-8,6	7,3	-2,7	0,97	-25,4	26,9	-2,2	0,32	3,2
	1:6	0,10	0	20,10	2,6	2,01	-8,6	7,3	-2,7	0,99	-23,8	26,9	-2,2	0,32	3,2
	1:7	0,10	0	20,00	2,0	2,01	-8,6	7,3	-2,7	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	1:8	0,10	0	20,00	2,0	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,32	3,2
	1:9	nd		20,00	2,0	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5
	1:10	nd		20,20	3,1	2,02	-8,2	7,2	-4,0	1,0	-23,1	26,8	-2,5	0,33	6,5

Considerando uma tolerância na variação dos resultados de no máximo 10% quando comparados com aqueles do padrão secundário Calcário Ba, a condição que obteve as melhores aproximações foram a mistura com proporção 1:5 de amostra:fundente, utilizando o fundente I, um tetraborato puro, produto comercial não fabricado no Brasil.

Utilizando a melhor condição de confecção de pastilha comentada acima, foram analisados por FRX 4 materiais de referência certificados e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4. De maneira geral os resultados foram satisfatórios. Considerando os desvios padrão dos valores certificados dos MRC, das 24 grandezas consideradas, somente 4 foram não satisfatórios (destacados na Tabela 4), sendo 3 deles no MRC SX 0911.

**Tabela 4 .** Concentrações certificada se determinadas por FRX nas condições de preparação de pérolas indicadas no trabalho.

Óxidos	Valores	Materiais de Referência Certificados			
		IPT 44	IPT 122	CRM 393	SX 0911
MgO	certificado	2,93 ± 0,08	17,5 ± 0,2	0,15 ± 0,01	10,31 ± 0,06
	FRX	3,01	17,5	0,16	10,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	certificado	0,33 ± 0,02	1,24 ± 0,06	0,12 ± 0,01	0,471 ± 0,01
	FRX	0,31	1,24	0,13	0,47
SiO <sub>2</sub>	certificado	2,69 ± 0,04	4,3 ± 0,2	0,7 ± 0,2	2,11 ± 0,01
	FRX	2,73	4,4	0,68	2,07
K <sub>2</sub> O	certificado	0,12 ± 0,2	0,43 ± 0,04	0,02 ± 0,01	0,194 ± 0,006
	FRX	0,12	0,39	0,02	0,2
CaO	certificado	50,5 ± 0,2	32,0 ± 0,5	55,4 ± 0,2	41,98 ± 0,18
	FRX	50,3	31,6	55,5	41,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	certificado	0,30 ± 0,02	0,65 ± 0,02	0,045 ± 0,005	0,426 ± 0,003
	FRX	0,3	0,7	0,05	0,47

## 5. Conclusão

Das 100 condições de misturas calcário e fundentes testadas para obtenção de pérolas para análises por FRX, apenas aquelas com proporções amostra:fundente igual ou superior a 1:5 e utilizando fundentes compostos exclusivamente com tetraborato produziram pérolas adequadas às análises por FRX. Entre as pastilhas produzidas com proporção igual ou superior a 1:5, a que gerou os melhores resultados de FRX na amostra de padrão secundário Calcário Ba foi aquela utilizando o tetraborato puro importado (fundente I) na proporção 1:5 de amostra:fundente.

As determinações por FRX efetuadas em MRCs com pastilhas fundidas produzidas na condição escolhida nesse trabalho gerou valores satisfatórios para 20 grandezas das 24 avaliadas.

Até obtenção de novas informações, as amostras de calcário a serem caracterizadas por FRX no laboratório de FRX do CETEM deverão utilizar a proporção 1 amostra:5 fundente, utilizando o fundente 100% tetraborato importado, se disponível.

## 6. Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela oportunidade de trabalhar no laboratório de FRX, ao Supervisor Arnaldo Alcover Neto pelas correções no texto, a Engenheira Thais Fernandes pelo planejamento dos experimentos e atenção e dedicação ao me repassar seus conhecimentos e aos meus amigos da COAMI pelo apoio.

## 7. Referências Bibliográficas

- WILLIS, J. P.; PRITCHARD, G. and TURNER, K. - XRF in workplace - A guide to practical XRF spectrometry. 1<sup>st</sup> ed. South Africa, 2011.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. S. A. and CROUCH S. R. - Princípios de Análise Instrumental, 6<sup>a</sup> ed., Porto Alegre, Bookman, 2009.
- OBENAUF, R. H. et al - Handbook of sample preparation and handling, 10<sup>th</sup> edition, United Kingdom, 2007.
- DEMIR, F.; BUDAK, G.; BAYDAS, E. and AHIN, Y. S. - Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 243, 423–428, 2006 .
- WILLIS, J. P.; FEATHER, C. and TURNER, K. - Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1<sup>st</sup> ed. South Africa. 2014.
- MORIKAWA, A. - Sample preparation for X-ray fluorescence analysis II - Pulverizing methods of powder samples. Rigaku Journal, 30(2), 2014 .

# AVALIAÇÃO GEOLÓGICA DA ALTERABILIDADE DE ROCHAS E ARGAMASSAS EM MONUMENTOS PÉTREOS TOMBADOS

## GEOLOGICAL EVALUATION OF THE ALTERABILITY OF STONES AND MORTARS IN CULTURAL HERITAGE

**Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura**

Bolsista de Capacitação Institucional, Geóloga, UERJ

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

### Resumo

Na busca pela eficácia nas ações de preservação, conservação e restauro do patrimônio cultural, o suporte tecnológico utilizando instrumentos portáteis não destrutivos vem se tornando uma ferramenta vital. Outro instrumento importante é a avaliação geológica de rochas presentes nestes patrimônios, visando compreender o estado de alteração do material para viabilizar a remoção ou redução da influência dos prováveis agentes causadores. O presente trabalho aborda o subsídio tecnológico prestado e os resultados obtidos antes do restauro da fachada do Real Gabinete Português de Leitura do Rio de Janeiro. A rocha que está aplicada em toda a fachada é um calcário calcítico com cerca de 54% de CaO e 45% de perda por calcinação. Os principais danos das rochas na fachada são incrustações, sujidades, colonização microbiológica, fissuras capilares, depósitos e lascagem. Os resultados colorimétricos comparativos entre os estados anterior e posterior à limpeza-teste demonstram que houve aumento no parâmetro de luminosidade ( $L^*$ ), algo positivo para esta rocha, que tem tonalidade clara, e que não houve aumento no brilho, outro fator relevante, já que são rochas não polidas. Em relação à sujidade acumulada foi confirmada a presença de gipsita, possivelmente relacionada à alteração da calcita em presença úmida de enxofre (atmosfera poluída). Outros minerais encontrados podem estar relacionados à degradação da argamassa ou a eventuais depósitos de sujidades trazidas pelo vento. Na análise química da água de lavagem, foi detectado o sulfato (132 ppm) como principal contaminante e teores de cálcio, que pode estar sendo retirado da composição da argamassa ou provir de particulado em suspensão, além de sódio (50 ppm) e cloreto (20 ppm), que podem estar relacionados à chuva ou à maresia trazida pelo ventos, pois a baía de Guanabara dista cerca de 1,0 km do prédio. A argamassa é constituída por areia e cal em traço 2:1.

**Palavras-chave:** Real Gabinete Português de Leitura, Alterabilidade de rocha, Lioz, Rochas ornamentais.

### Abstract

In the search for efficacy applied in preservation, conservation and restauration of cultural heritage, technological support using non-destructive portable instruments has become an essential tool. Another important instrument is the geological evaluation of stones, present in these cultural heritages, aiming to understand the material and its state of alteration to enable the elimination or reduction of the influence of the probable weathering agents. This paper presents the results obtained from the technological research provided before the restoration of the facade of the Royal Portuguese Reading Room. The stone that is

applied in the facade is limestone with about 54% CaO and 45% calcination loss. The main damages of the stones are incrustations, soiling, microbiological colonization, hair cracks, deposits and flaking. Using comparatively the colorimetric results between the states before and after the test-cleaning is possible to observe that there was an increase in the parameter  $L^*$ , something positive for this stone, which has a light tonality, and that there was no increase in brightness, another positive factor, since they are unpolished stones. In relation to the accumulated soiling, the presence of gypsite was confirmed, possibly related to the alteration of the calcite in the wet presence of sulfur (polluted atmosphere). Other minerals found may be related to the degradation of the mortar or to eventual deposits of soil brought by the wind. In the chemical analysis of the washing water, sulphate (132 ppm) was detected as the main contaminant and calcium contents, which may be removed from the mortar composition or from particulate matter, also sodium (50 ppm) and chloride (20 ppm), which may be related to the rain or the wind brought by the winds, since the Guanabara Bay is about 1.0 km from the building. The mortar consists of sand and lime in trace 2:1.

**Keywords:** Royal Portuguese Reading Room, Stone Alterability, Lioz, Ornamental stone.

## 1. Introdução

Desde a antiguidade as rochas vêm sendo usadas como material de construção, principalmente por suas características de durabilidade e resistência. Conseqüentemente, diversas etapas da evolução humana foram registradas por meio delas (Vidal *et al.*, 2013). No final do século XVIII começou-se a discutir a importância de preservar monumentos erguidos pelas civilizações passadas a fim de proteger a memória humana (Zanirato e Ribeiro, 2006). No Brasil diversas medidas foram adotadas, dentre elas a criação de um órgão para realizar o levantamento dos patrimônios nacionais (IPHAN) munido do tombamento, uma ferramenta administrativa de proteção ao patrimônio cultural, que visa preservar as características originais do monumento (Brasil, lei nº 25, 1937). Entre as maneiras de assegurar tal preservação, o suporte tecnológico aparece como uma ferramenta interdisciplinar eficiente já que pode informar de maneira embasada o tipo de material em estudo e as principais causas de sua alteração e deterioração, permitindo-se, assim, que as intervenções sejam realizadas de maneira apropriada (Creagh, 2005). Dentro deste universo de preservação, a avaliação geológica das rochas que constituem um bem tombado, visa compreender o estado de alteração do material e seus causadores, estudando a viabilidade de remover ou minimizar a influência deles. A compreensão do que há de errado com o material auxilia no desenvolvimento de soluções eficiente de longo prazo.

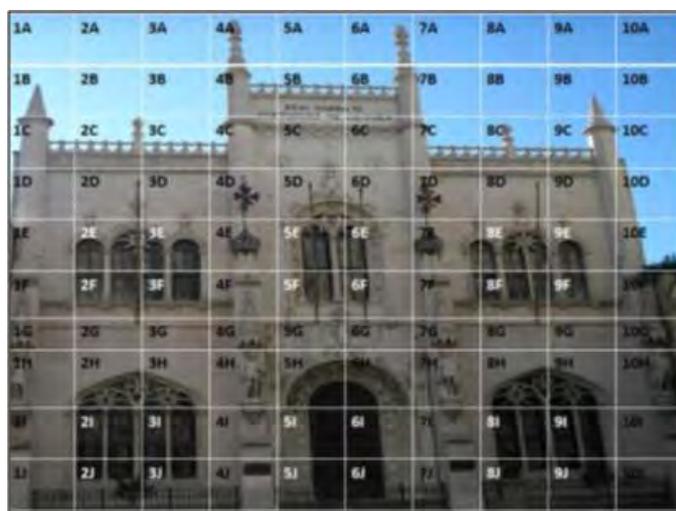
O prédio do Real Gabinete foi concluído em 1888, sua arquitetura conta com um revestimento em rocha branca por toda a fachada trabalhada em estilo neomanuelino. Como elementos de decoração da fachada existem quatro estátuas (da esquerda para a direita: Pedro Álvares Cabral, Luis de Camões, Infante Dom Henrique e Vasco da Gama). Como forma de proteção o edifício foi tombado em 1970 pelo IPHAN (Anacleto, 2000).

## 2. Objetivos

Caracterização das rochas e argamassas e verificação das causas de alterações da fachada do Real Gabinete Português de Leitura do Rio de Janeiro.

## 3. Material e Métodos

A fachada foi inspecionada e o material rochoso descrito, identificando os principais danos e documentando-os, adotando-se para tal nomenclatura proposta pelo ICOMOS (2016). Por meio do espectrofotômetro portátil modelo *spectro-guide sphere gloss*, da marca *BYK*, foram feitas avaliação de cor e brilho, para determinar os valores nos eixos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (Judd, 1952), plotados posteriormente em uma ferramenta de conversão em cor em *software* livre disponível na internet<sup>1</sup>. A amostragem foi realizada e as amostras numeradas segundo Figura 1.



**Figura 1.** Individualização alfanumérica para identificação das regiões de ensaio e amostragem.

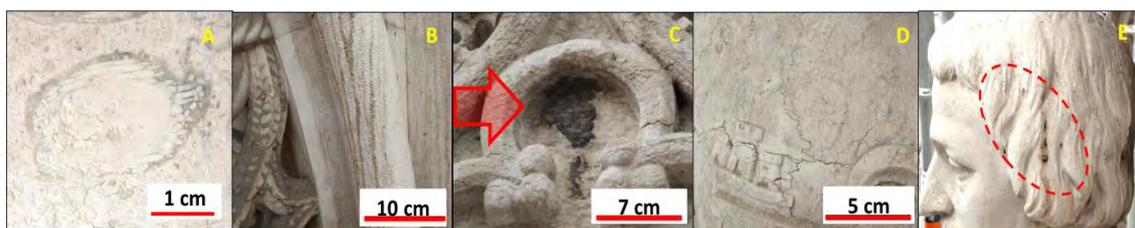
Nas regiões onde havia acúmulo de sujeira, foi coletado material seco com auxílio de escova de cerdas macias e pote de polipropileno estéril para análise em difração de raios-X (DRX). Em outras áreas, optou-se pela lavagem da superfície suja com uso de pissetes com água deionizada e escovação da região com escova de cerdas de polipropileno macias, e posterior coleta da água contaminada em potes de polipropileno estéreis. Estes foram identificados segundo código alfanumérico (seguindo os quadrantes apresentados na Figura 1), armazenados ao abrigo da luz solar e encaminhados com menos de 24 horas para a Coordenação de Análises Mineraias do CETEM (COAMI) para ensaios de absorção atômica de chama e cromatografia iônica. Foi coletada uma amostra de rocha na parte posterior da fachada na região do quadrante 7C para avaliações de petrografia (ABNT, 2015a), índices físicos (ABNT, 2015b), DRX e fluorescência de raios-X (FRX). Por fim, foi coletada uma amostra de argamassa para a determinação da composição por meio de DRX, FRX e para a reconstituição de traço pelo método proposto por Teutonico (1994).

<sup>1</sup> <http://colorizer.org/>

## 4. Resultados e Discussão

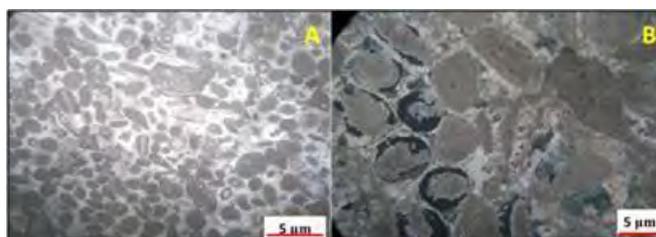
### 4.1 Rocha

A rocha que está aplicada em toda a fachada é uma sedimentar do tipo carbonática na qual é possível a observação de fósseis de organismos marinhos. Possui coloração branca com tons rosados associados (Figura 2A), data do período Cretáceo e é denominada lioz. Na fachada estudada, as rochas se apresentam com aspecto mais esbranquiçado e os fósseis são menos visíveis. Durante as inspeções visuais, foi possível identificar que os principais danos das rochas da fachada estão relacionados a incrustações, sujidades (Figura 2B), colonização microbiológica (Figura 2C), fissuras capilares (Figura 2D), depósitos (especialmente de fezes de pássaros, Figura 2E) e lascagem.



**Figura 2.** Aspecto típico do lioz, com fósil (A); ponto com sujidade (B); colônia microbiológica – apontada por seta (C); fissuras capilares no peito da estátua (D); depósito de fezes de pássaros no cabelo de uma das estátuas (E).

Após a análise de DRX, verificou-se que a rocha é um calcário calcítico, enquanto por FRX detectou-se cerca de 54% CaO e 45% de perda por calcinação, além de traços de ferro. Por meio da avaliação petrográfica, observou-se que é um calcário do tipo matriz suportada, com abundância de fósseis de tamanhos diversos (Figura 3A). As principais alterações são as dissoluções principalmente na borda dos fósseis, o que pode favorecer o aumento da porosidade do material (Figura 3B). Entretanto, em termos de índices físicos, o fragmento de rocha apresentou valor médio de 0,30% para porosidade, que está dentro do intervalo sugerido por Silva (2008) para lioz são.



**Figura 3.** Fotomicrografias: (A) textura geral da rocha, nicóis cruzados; (B) dissolução das bordas de grãos (regiões escuras ao redor dos fósseis), nicóis cruzados.

Durante as avaliações de cor, foi possível constatar que mesmo com a superfície exposta às intempéries, foram detectadas tonalidades dentro do quadrante claro (L acima de 50). Os parâmetros L\*, a\* e b\* tendem a cores entre cinza-claro e branco gelo, que contemplam a região de cor do lioz branco. Para fins

comparativos foram obtidos dois valores sobre pontos com sujidade escura. Os parâmetros combinados resultaram em cinza escuro (L abaixo de 50). Em relação ao brilho, a média foi de 1,0 unidade de brilho, representando um brilho praticamente inexistente e adequado à fachada, que é constituída por peças sem polimento. Verificou-se, ainda, que a escultura de Vasco da Gama (10H), limpa e hidrofugada pela empresa para testes, não apresentou alterações cromáticas ou de brilho.

O DRX realizado no pó seco obtido da sujidade acumulada em pontos da fachada apontou a presença de gipsita, possivelmente relacionada à alteração da calcita em presença úmida de enxofre (proveniente de ação antrópica). Foi também detectada presença de quartzo, muscovita, feldspato potássico e caulinita, que compõe a areia e a argila, e podem estar relacionados à degradação da argamassa ou a eventuais depósitos de sujidades trazidas pelo vento (De Mello, 2001). Por meio dos resultados da análise química da água de lavagem, pode-se verificar que o principal contaminante encontrado é o sulfato, com concentrações entre 31,10 ppm (6H) e 132,00 ppm (7H). Foram detectados teores de cálcio variando entre 21,89 ppm (5H) e 153,00 ppm (7H), que pode estar associado à argamassa ou ao particulado em suspensão, proveniente de fontes antrópicas (De Mello, 2001). Os teores de sódio e cloreto estão baixos, sendo, possivelmente, oriundos do mar, trazidos pelos ventos ou chuvas, com exceção do ponto 4H, onde foi determinada concentração de 51,10 ppm para sódio e 20 ppm para cloreto.

#### 4.2. Argamassa

O estudo relativo a argamassa focou apenas na compreensão de sua composição e na realização do seu traço para fins documentais. Os resultados do FRX da argamassa apontaram 42,35% de SiO<sub>2</sub>, 21,23% de CaO, 12,37% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de traço de potássio e ferro e uma perda por calcinação de 18,25%. Pelo DRX foi possível observar picos característicos de quartzo (com maior intensidade), de calcita (segunda maior intensidade), plagioclásio (do tipo albita), além de picos pouco intensos de gipsita e caulinita. O traço resultante obtido pelo método de Teutonico foi de uma argamassa de areia e cal (2:1).

### 5. Conclusão

A rocha que está aplicada em toda a fachada é um calcário calcítico do tipo matriz suportada com fósseis de organismos marinhos, tem coloração branca com tons rosados associados e é denominado lioz, com 54% CaO e 45% de perda por calcinação, além de traços de ferro. Os principais danos observados estão relacionados a incrustações, sujidades, colonização microbiológica, fissuras capilares, depósitos (especialmente de fezes de pássaros) e lascagem. Os danos identificados podem estar associados à ação do sulfato identificado na análise química, sendo a formação da gipsita a alteração mais acentuada. A argamassa avaliada possui apenas areia e cal em traço 2:1.

## 6. Agradecimentos

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e a restauradora Márcia Braga pela colaboração. Agradecimento especial a Joedy Queiroz e a todos os colegas e amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para o sucesso deste projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15845-1: Rochas para revestimento - Parte 1: Análise petrográfica, Rio de Janeiro. 2015a.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15845-2: Rochas para revestimento - Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água, Rio de Janeiro. 2015b.

ANACLETO, R.: Arquitectura Neomanuelina no Brasil: a saudade da Pátria. PDFem: Revista Camões. nº11. 2000. Disponível em: <[file:///C:/Users/Camila/Downloads/rev11\\_art5\\_neomanuelina.pdf](file:///C:/Users/Camila/Downloads/rev11_art5_neomanuelina.pdf)>. Acesso em 01/09/2017, as 16h00.

BRASIL. Decreto de Lei nº 25, de 30 de novembro de 1937. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto-lei/Del0025.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del0025.htm)> Acesso em 05/04/2017, as 14h30.

CREAGH, D. C., The characterization of artefacts of cultural heritage significance using physical techniques, Radiation Physics and Chemistry, Volume 74, Issue 6, December 2005, Pages 426–442.

ICOMOS-ISCS - INTERNATIONAL COUNCIL ON MONUMENTS AND SITES - INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE FOR STONE. Illustrated glossary on stone deterioration patterns – Glossario Ilustrado das formas de deterioração da pedra. Tradução portuguesa da versão inglês-francês de 2008 por José Delgado Rodrigues e Maria João Revez. 2016. Disponível em: [http://www.icomos.pt/images/pdfs/Glossario\\_Pedra\\_Icomos.pdf](http://www.icomos.pt/images/pdfs/Glossario_Pedra_Icomos.pdf)

JUDD. D. B. Color in business, science and industry. Journal of the Franklin Institute, v. 254, n. 2, p. 184, 1952.

SILVA, Z. C. G., O Lioz Português – de lastro de navio á arte na Bahia, editora versal, 1ª edição, Lisboa, Portugal, 2008.

TEUTONICO, J. M. et al. The Smeaton Project: factors affecting the properties of lime-based mortars. Lime News, nº2, p. 7-13. 1994.

VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F.: Tecnologia de Rochas Ornamentais – Pesquisa, Lavra e Beneficiamento. 200 pag. CETEM/MCTI, 2013.

ZANIRATO, S. H.; RIBEIRO, W. C.: Patrimônio cultural: a percepção da natureza como um bem não renovável. Revista Brasileira de História. vol. 26; nº 51 São Paulo. Jan./Junho 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbh/v26n51/12.pdf>> acesso em 21/08/2017 as 11h00.

# MODELAGEM QUÍMICA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES MULTICOMPONENTE DE ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS LEVES

## CHEMICAL MODELING OF MULTICOMPONENT SOLVENT EXTRACTION OF LIGHT RARE EARTHS ELEMENTS

**Luciana Amaral Seruff**

Bolsista PCI, Engenheira Química

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### Resumo

O presente trabalho consiste na segunda etapa de um estudo já em andamento no CETEM que tem meta o domínio da modelagem química como ferramenta de engenharia do processo de extração por solvente dos elementos de terras-raras. A primeira etapa do estudo forneceu dados de extração necessários para as próximas etapas e mostrou que a equação de Samson apresentou resultados satisfatórios para a modelagem da extração individual de La, Pr e Nd pelo extratante P507. A etapa atual teve como objetivo a modelagem do processo de extração, multicomponente das três ETRs, tanto em batelada como em regime contínuo, também utilizando o extratante P507. Para isso, desenvolveu-se um algoritmo matemático para a extração em batelada e outro algoritmo para a extração em regime contínuo. Os dados obtidos pelos dois algoritmos foram comparados aos dados experimentais. O modelo se mostrou adequado para a extração em batelada e promissor para a extração em regime contínuo.

**Palavras chave:** elementos terras-raras; extração por solventes; modelagem matemática; equação de Samson.

### Abstract

The present work consists in the second step of a study already underway in CETEM that aims to domain of chemical modeling as an engineering tool for the solvent extraction process of rare earth elements. The first step of the study provided the extraction data required for the next steps and showed that the Samson equation presented satisfactory results for the modeling of the individual extraction of La, Pr and Nd by the P507 extractant. The present step had the objective of modeling the multicomponent extraction process of the three REEs, both in batch and continuous mode, also using the extractant P507. For this, a mathematical algorithm was developed for batch extraction and another algorithm for continuous extraction. The data obtained by the two algorithms were compared to the experimental data. The model was considered suitable for batch extraction and promising for continuous extraction.

Key words: rare earth elements; solvent extraction, mathematical modeling, Samson equation.

## 1. Introdução

A idealização de um modelo matemático de um sistema é de fundamental importância na análise de processos químicos, que são obtidos por meio da aplicação das leis de conservação de massa, energia e momento, resultando num conjunto de equações matemáticas que o descrevem. Os tipos de equações sejam elas algébricas, diferenciais, parciais, dentre outras, dependerão do sistema que está sendo investigado e do grau de detalhamento que se considera na modelagem.

A modelagem de processos é ferramenta útil por fornecer o conhecimento necessário para o desenvolvimento de um modelo capaz de prever o comportamento de equilíbrio em diversas condições. A modelagem tem como principais objetivos: apresentação e análise de processos como uma ferramenta útil e poderosa na solução de problemas de otimização de processos e no entendimento profundo do processo em análise; desenvolvimento de modelos matemáticos de processos e análise de sistemas por meio de simulação computacional (Ryu *et al.*, 2013).

Recentemente, desenvolvemos, no CETEM, modelos matemáticos do processo de extração por solventes individual dos ETRs La, Pr e Nd com o extratante P507. Os coeficientes estequiométricos, assim como as constantes de equilíbrio da extração de cada ETR foram determinados neste estudo. A partir destes dados, deu-se início à modelagem da extração por solventes multicomponente dos três ETRs, no qual ocorre a separação de Lantânio do didímio (Praseodímio e Neodímio) (Seruff e Vera 2016). Nesta etapa, foram propostos dois modelos matemáticos, um para a extração por solventes em batelada e o outro para o regime contínuo em contracorrente, os quais foram validados a partir da comparação com resultados experimentais.

## 2. Objetivos

Desenvolver um modelo matemático a partir do qual seja possível determinar as concentrações das espécies químicas em equilíbrio do processo de extração por solventes da solução contendo os três elementos de terras-raras leves (La, Pr e Nd) em batelada e em regime contínuo, usando como extratante o 2-etil hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil (P507).

## 3. Material e Métodos

Os ensaios experimentais foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizados ensaios de extração em batelada e na segunda etapa foram realizados ensaios de extração em regime contínuo. Em ambos os testes de extração, foram variadas as condições de concentração inicial de extratante e de concentração dos ETRs e pH iniciais da solução aquosa.

Uma solução mãe sintética composta por La, Pr e Nd foi preparada contendo 20 g/L de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 5 g/L de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e 15 g/L de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . A partir desta solução mãe foram preparadas mais duas soluções, uma 2 vezes

diluída e a outra 3 vezes diluída em relação à solução mãe. A acidez de cada alimentação foi ajustada um pouco antes de cada teste pela adição de HCl, com o auxílio de um pHmetro, para pHs de trabalho iguais a 1,5, 2,5 e 3,5.

O extratante orgânico foi preparado pela diluição do extratante P507 em isoparafina 17/21 e foram diluídos até as concentrações de 5%, 20% e 35% v/v.

Nos ensaios experimentais de extração em batelada, cada variável inicial (concentração de ETR e pH da alimentação e concentração do extratante) foi combinada uma a uma, totalizando 27 testes de extração. Nos ensaios experimentais de extração em regime contínuo, operou-se com três condições iniciais diferentes: no primeiro teste alimentação aquosa não foi diluída, pH 3,5 e P507 35% v/v, o segundo teste a alimentação aquosa duas vezes diluída, pH 2,5 e P507 20% v/v e o terceiro teste com alimentação aquosa três vezes diluída, pH 1,5 e P 507 5% v/v.

Em cada extração em batelada, a fase aquosa e a orgânica foram contatadas em recipientes tampados que foram levados a uma mesa agitadora a 300 rpm, para promover a transferência de massa entre as fases. Ao final da agitação, as fases foram separadas por decantação e o refinado recolhido.

Na extração em regime contínuo, operou-se com as correntes aquosa e orgânica em contracorrente no circuito de extração por solvente. Esse circuito é dotado de dez células de extração do tipo misturador-decantador. O circuito de extração foi operado em três dias diferentes e em cada dia, trabalhou-se com uma condição diferente de teste. Uma alíquota da fase aquosa de cada célula foi recolhida em três horários diferentes do dia, para que pudesse ser verificado se o processo chegou ao estado estacionário.

Em todos os testes, tanto em batelada quanto no regime contínuo, trabalhou-se com uma razão de orgânico para aquoso de 1/1. Os refinados gerados em cada extração em batelada, assim como a fase aquosa dos estágios de cada circuito de extração por solventes em regime contínuo foram filtrados e analisados. As concentrações de Pr e Nd foram determinadas a partir de espectrofotometria no UV-VIS e a concentração total de ETRs a partir da titulação complexométrica com EDTA, usando xilenol laranja como indicador (Skoog, Holler e Nieman, 1998). A concentração de La foi calculada a partir da diferença entre a concentração total dos ETRs e a concentração de Pr + Nd. A concentração de cloreto foi determinada a partir da titulação potenciométrica com uma solução de AgNO<sub>3</sub> como titulante. (Harris, 2008).

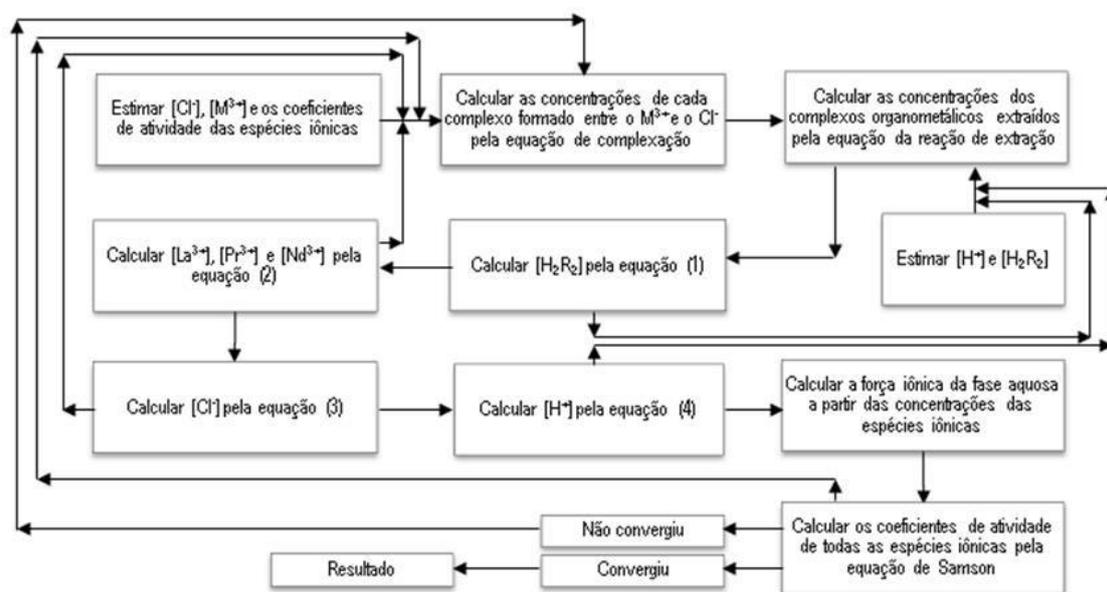
Após os procedimentos experimentais e os cálculos matemáticos, a validação de cada modelo (batelada e contínuo) foi realizada a partir da comparação dos valores das concentrações de La, Pr e Nd obtidos experimentalmente com os valores obtidos pelo modelo matemático.

O modelo proposto para o cálculo das concentrações de cada espécie química ao final de uma extração em batelada inclui:

- 1) As expressões das constantes de equilíbrio das reações de complexação entre  $M^{3+}$  e  $Cl^-$ ;
- 2) As expressões das constantes de equilíbrio das reações de extração;
- 3) Os balanços de massa das três terras-raras, do extratante e do cloro;
- 4) O balanço de carga na fase aquosa;
- 5) A equação de Samson para o cálculo dos coeficientes de atividade das espécies iônicas em solução (Samson *et al.* 1999).

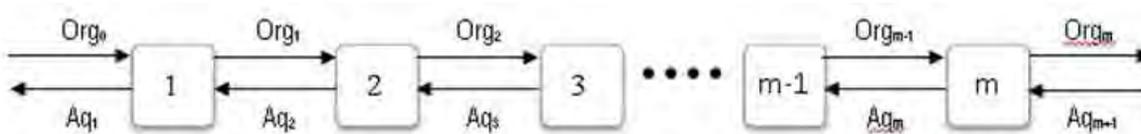
As constantes de equilíbrio das reações de complexação entre  $M^{3+}$  e  $Cl^-$  foram obtidas pelo *software* HSC Chemistry. Os valores das constantes de equilíbrio e os coeficientes estequiométricos das reações de extração com o P507 já foram determinadas em um estudo anterior (Seruff e Vera, 2016).

As equações 1, 2, 3, 4 e 5 listadas acima foram utilizadas para a construção de um algoritmo matemático a partir do qual se calcula as concentrações das espécies em equilíbrio no sistema químico estudado por meio de cálculo numérico. Para este cálculo, deve-se fornecer como entrada a razão O/A e as concentrações iniciais de La, Pr, Nd, Cloro e  $H_2R_2$  (extratante P507) conforme as condições iniciais nas quais a extração será realizada. Os valores de todas as constantes de equilíbrio e de todos os coeficientes estequiométricos são conhecidos. As concentrações de  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$  e  $H_2R_2$  no equilíbrio e os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas devem ser inicialmente estimados. O procedimento de cálculo desse algoritmo é mostrado na Figura 1 e foi executado pelo *software* MathCad.



**Figura 1.** Algoritmo do modelo para o cálculo das concentrações no equilíbrio do processo de extração por solventes dos elementos terras-raras em batelada.

O algoritmo para o cálculo das concentrações de equilíbrio do processo de extração em regime contínuo é semelhante ao algoritmo para a extração em batelada. A diferença entre os dois modelos é que, como para o regime contínuo, há um sistema em equilíbrio em cada estágio de extração, todas as equações usadas no algoritmo em batelada deverão ser utilizadas para cada estágio. A Figura 2 representa um circuito de extração por solventes em regime contínuo, com  $m$  estágios e com os fluxos de aquoso e orgânico em contracorrente.



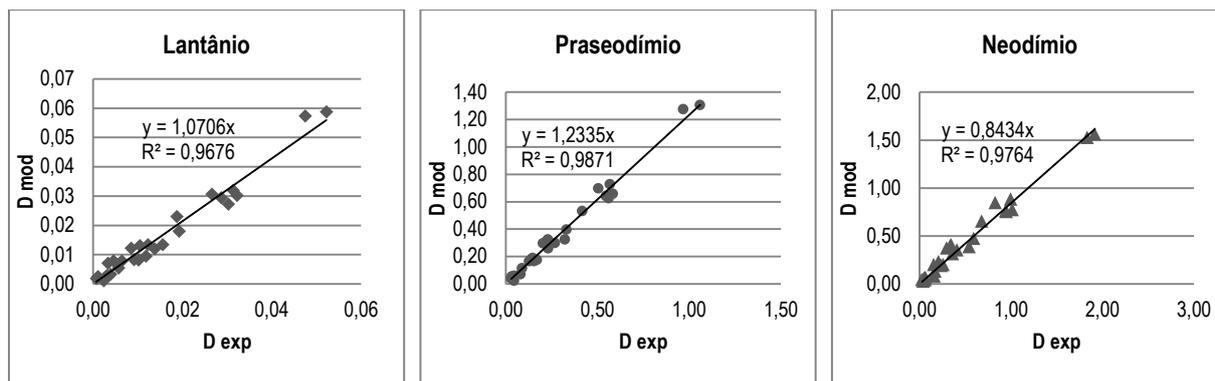
**Figura 2.** Circuito de extração por solventes em regime contínuo com fluxos em contracorrente.

No circuito apresentado na Figura 2,  $Org_0$  corresponde à alimentação da fase orgânica, e, portanto, é composta apenas do dímero  $H_2R_2$  diluído em isoparafina, a uma concentração conhecida. Ao longo da extração, o fluxo orgânico vai sendo carregado pelos complexos organometálicos que estão sendo formados em cada estágio.

Para o cálculo numérico das concentrações das espécies em equilíbrio em cada estágio do circuito de extração por solventes, deve-se fornecer como entrada as concentrações iniciais de La, Pr, Nd, Cl e  $H_2R_2$  e a razão O/A, conforme as condições nas quais a extração será realizada. As concentrações de  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , Cl<sup>-</sup>,  $H^+$  e  $H_2A_2$  no equilíbrio e os coeficientes de atividade de todas as espécies iônicas em cada estágio devem ser inicialmente estimados. O procedimento de cálculo desse algoritmo segue o que foi mostrado na Figura 1, com as devidas equações dos balanços de massa e carga correspondentes ao processo em regime contínuo.

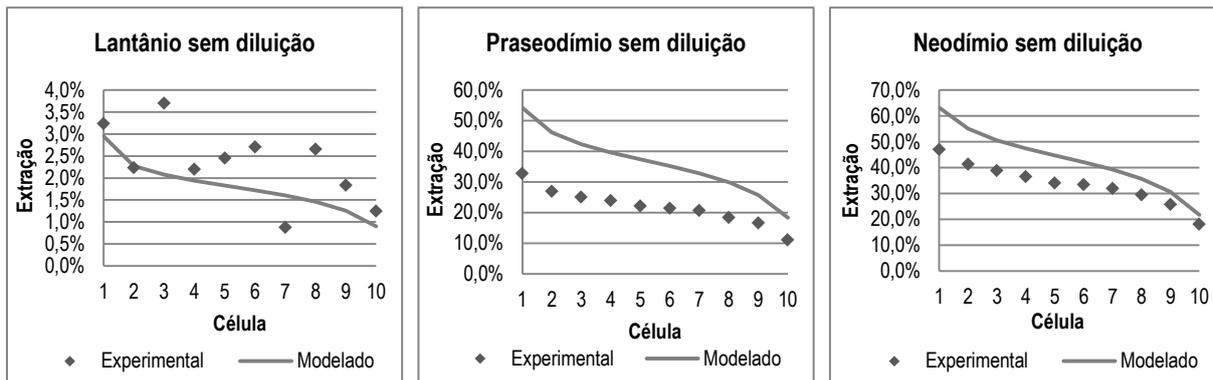
#### 4. Resultados e Discussão

Para comparação dos dados experimentais e modelados do processo em batelada, o fator de separação  $D$  ( $[ETR_{org}]/[ETR_{aq}]$ ) de cada elemento foi calculado para cada ensaio. Em seguida, foram construídos gráficos  $D_{exp} \times D_{mod}$ , como mostra a Figura 3. A estes pontos, ajustou-se uma reta com coeficiente linear igual a zero. Quanto mais próximo à unidade for o coeficiente angular desta reta, maior a concordância entre os dados experimentais e modelados. Como se pode observar na Figura 3, os três elementos foram representados satisfatoriamente pelo modelo matemático proposto. O elevado valor de  $R^2$  em cada gráfico indica que o modelo se comporta de forma consistente em o todo o intervalo de condições experimentais testadas.

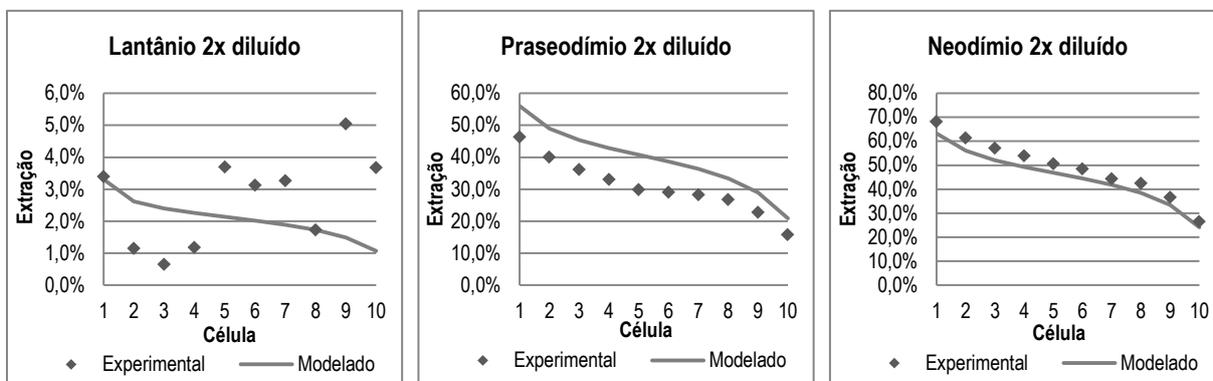


**Figura 3.** Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em batelada.

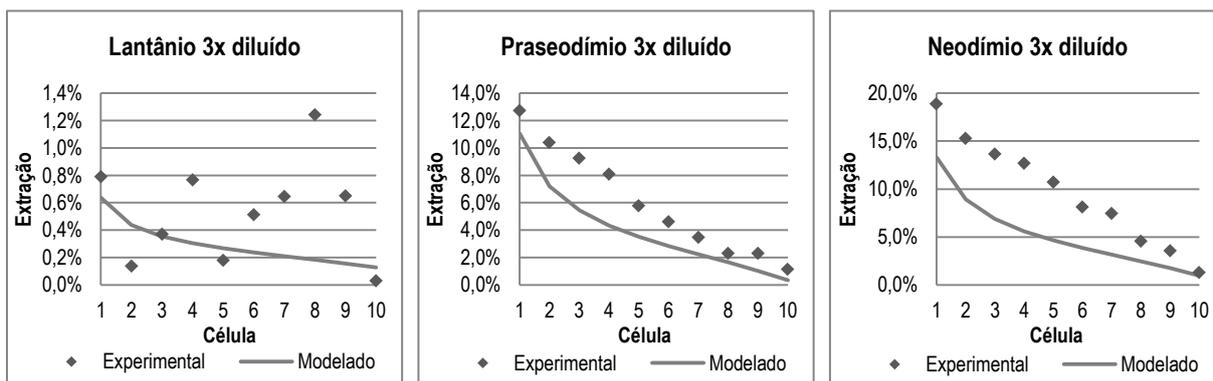
Para o regime contínuo, a análise dos resultados dos três horários para cada ensaio mostrou que os três circuitos chegaram ao estágio estacionário já no segundo horário de coleta das amostras. Dessa forma, foram utilizados os dados do terceiro horário para construção de gráficos de extração (%) x célula para cada elemento. Como se pode observar nas Figuras 4, 5 e 6, o elemento melhor modelado foi o lantânio. No entanto, se observa que os resultados experimentais não apresentaram uma tendência bem definida o que pode ser devido à imprecisão da análise quantitativa deste elemento, que é quantificado de forma indireta. O ensaio em que houve melhor concordância entre o resultado experimental e o modelado foi com a alimentação 2 vezes diluída e P507 20% (v/v). No ensaio com a alimentação sem diluir e P507 35% (v/v) os valores de extração experimentais foram menores que os modelados. Isto pode ser devido a que por estar a solução orgânica mais concentrada e viscosa a transferência de massa entre as fases tenha sido mais lenta e ao mesmo tempo o sistema mecânico para a mistura das fases não tenha garantido uma boa mistura as fases e consequentemente não foi alcançado o estado de equilíbrio em cada célula de extração. No ensaio com a alimentação 3 vezes diluída e P507 5%(v) os valores de extração experimentais foram maiores que os modelados. A possível causa desta disparidade pode ser o fato de que no modelo consideramos que o extratante está na forma de dímero sendo que ele esteja como monômero o que pode ocorrer em concentrações baixas de P507 (Zhang e Zhao 2016). Futuros trabalhos serão realizados para aprimorar o modelo matemático proposto.



**Figura 4.** Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa sem diluição, pH 3,5 e concentração de P507 igual a 35% v/v.



**Figura 5.** Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa diluída 2 vezes, pH 2,5 e concentração de P507 igual a 20% v/v.



**Figura 6** Comparação entre dados experimentais e modelados da extração por solvente em regime contínuo operando com alimentação aquosa diluída 3 vezes, pH 1,5 e concentração de P507 igual a 5% v/v.

## 5. Conclusão

Os algoritmos matemáticos para descrever os processos de extração por solvente multicomponente de La, Pr e Nd pelo extratante P507, em batelada e em regime contínuo, foram desenvolvidos com sucesso. Avaliou-se que, para a extração em batelada multicomponente, o modelo descreveu satisfatoriamente os dados experimentais. Para a extração em regime contínuo, o modelo se mostrou satisfatório nas condições de operação intermediárias. Futuramente, realizaremos aprimoramentos ao modelo para melhorar os resultados nos pontos de trabalho mais extremos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Ysrael M. Vera por compartilhar comigo seu conhecimento, aos técnicos de laboratório da COPMA pelo suporte, à COAM por permitir o uso do espectrofotômetro UV-VIS e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

- HARRIS, D. C, *Análise Química Quantitativa*. 7a. ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora; 2008.
- RYU, K. H; LEE, C.; LEE, G. G.; JO, S.; SU WHAN SUNG. Modeling and simulation of solvent extraction processes for purifying rare earth metals with PC88A. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 30(10), p. 1946–1953, 2013.
- SAMSON, E.; LEMAIRE, G.; MARCHAND, J.; BEAUDOIN, J.J. Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. **Computational Materials Science** v. 15, p. 285–294, 1999.
- SERUFF, L. A., VERA, Y. M. Modelagem termodinâmica da extração por solventes dos elementos de terras-raras leves. In: JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INTERNA DO CETEM, 5. Rio de Janeiro. Anais. CETEM/MCTIC, 2016.
- SKOOG, D. A, Holler F J, Nieman T A. *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia; 1998.
- ZHANG, J; ZHAO, B. E SCHREINER, B. **Separation hydrometallurgy of rare earth elements**, Switzerland: Springer, 2016. 259p.

# Decomposição de amostras de minério de ferro utilizando forno de micro-ondas para a determinação de ferro

## Decomposition of iron ore samples using a microwave oven for the determination of iron

**Lucilene Santana de Oliveira**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico

### Resumo

A etapa de decomposição de amostras é a mais crítica e demorada de um método analítico, apresenta o maior custo da análise e onde se cometem mais erros. O emprego de um forno de micro-ondas para a decomposição de amostras é uma alternativa aos procedimentos convencionais já que permite o uso de temperaturas mais elevadas, com conseqüente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados; reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. O estudo apresentado nesse trabalho indicou que o método convencional de aquecimento em placa elétrica utilizado para a decomposição de amostras de minério de ferro e determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por um método envolvendo forno de micro-ondas e determinação por espectroscopia de absorção atômica com chama devido às inúmeras vantagens apresentadas nesse último método. Precisão e recuperações foram  $\leq 2\%$  e  $\geq 95,2\%$ , respectivamente.

**Palavras chave:** minério de ferro; determinação de ferro total; forno de micro-ondas.

### Abstract

The step of sample decomposing is the most critical and time-consuming of an analytical method, presenting the highest cost of analysis and more errors are committed. The use of a microwave oven for the decomposition of samples is an alternative to conventional procedures since it allows the use of higher temperatures, with consequent increase of the oxidizing power of the acids used; reduces the sample preparation time and the problems associated with losses of the more volatile components and contamination. The study presented in this work indicated that the conventional electric plate heating method used for the decomposition of iron ore samples and determination of total Fe by dichromatometry can be replaced by a method involving microwave oven and determination by flame atomic absorption spectroscopy due to the numerous advantages presented in this last method. Accuracy and recoveries were  $\leq 2\%$  and  $\geq 95.2\%$ , respectively.

**Keywords:** iron ore; determination of total iron; microwave oven.

## 1. Introdução

Os minérios de ferro brasileiros são majoritariamente hematíticos, constituídos basicamente por hematita, magnetita, goethita, além de alguns minerais de ganga, principalmente quartzo. Esses minérios representam uma importante parcela na economia mundial e nacional, principalmente como matéria-prima para o aço, que é largamente utilizado em diversos setores. Portanto, a caracterização química e física de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro os subsídios necessários ao correto dimensionamento da rota de processo, otimizando o rendimento global de uma planta.

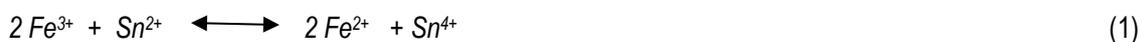
A caracterização química das amostras sólidas envolve basicamente duas etapas: (i) decomposição da amostra e (ii) determinação do (s) analito (s). A etapa de decomposição de amostras é a etapa mais crítica e demorada de um método analítico, onde se cometem mais erros e apresenta o maior custo da análise. Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos de decomposição de amostras geológicas para a caracterização química. Um dos métodos mais antigos e utilizados é a decomposição por via úmida. Geralmente, é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos minerais, aquecidos, em frascos abertos ou fechados. A decomposição por via úmida em frascos abertos apresenta como vantagem a utilização de uma grande massa de amostra. Entretanto, apresenta desvantagens tais como o risco de contaminação pelo meio externo e a perda de analitos voláteis. Por outro lado, frascos fechados permitem o uso de temperaturas mais elevadas, com consequente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados e com menor risco da perda de analitos por volatilização. Desta forma, o emprego de micro-ondas como fonte de energia para a decomposição de amostras apresenta-se hoje, como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação.

Define-se como energia micro-ondas, a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca o movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de "stress" induzido, ocorre o aquecimento, não por fontes externas, mas sim pela interação entre as micro-ondas e as moléculas polares da solução-amostra.

A dicromatometria é muito utilizada para a determinação de ferro em solução. O reagente titulante é o dicromato de potássio que não é um agente oxidante tão poderoso quanto o permanganato de potássio, mas tem muitas vantagens sobre este reagente. Pode ser obtido puro, é estável até seu ponto de fusão e, por isso, é um padrão primário excelente. Pode-se preparar solução de concentração exatamente conhecida pela pesagem do sal seco e puro e dissolução no volume apropriado de água. Além disto, as soluções aquosas são indefinidamente estáveis, se forem adequadamente protegidas contra evaporação. As soluções de dicromato são reduzidas com menos facilidade por matéria orgânica que as de

permanganato, e também são estáveis em relação à luz. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois ele é um forte oxidante nesse meio, e também por que em meio básico o dicromato seria convertido a cromato.

O método dicromatométrico utilizado para a determinação de ferro total se baseia na titulação de ferro, previamente reduzido a Fe (II) pelo cloreto de estanho (II), com solução padrão de dicromato de potássio. Após redução do ferro, cloreto de mercúrio (II) é adicionado para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II), pois este é um redutor forte, que consumiria o dicromato, levando a erros na determinação da concentração de ferro na amostra. A coloração verde, devida aos íons Cr<sup>+3</sup> que se formam pela redução do dicromato de potássio, impossibilita a percepção do ponto final da titulação pelo dicromato mediante a simples inspeção visual da solução. Portanto, um indicador redox que proporcione mudança de cor forte e segura é adicionado. Os indicadores apropriados para o emprego em titulações com o dicromato incluem o ácido N-fenilntranílico e o difenilaminossulfonato de sódio (ou difenilaminossulfonato de bário). Na titulação de ferro (II) em presença de ácido clorídrico ou sulfúrico, a difenilamina e seus derivados não dão um ponto final nítido e a mudança de coloração ocorre prematuramente em virtude de oxidação parcial do indicador antes da completa oxidação de ferro (II). Entretanto, a adição de ácido fosfórico assegura uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência. O ácido fosfórico forma um complexo com o íon ferro (III) baixando assim o potencial do sistema ferro (III) /ferro (II). A Tabela 1 apresenta os potenciais de redução. As reações envolvidas (1, 2, 3) são representadas a seguir:



**Tabela 1.** Potenciais de redução das espécies envolvidas na titulação

Espécies	Potencial de redução (V)
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> / Cr <sup>3+</sup>	+1,33
difenilaminossulfonato de sódio	+0,76
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	+ 0,77*
Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	+0,51**

\*potencial normal; \*\*potencial após a adição da solução fosfo-sulfúrica.

## 2. Objetivos

Implementar no GQA/CETEM o método de decomposição de minérios de ferro utilizando forno de micro-ondas. Após essa etapa, a concentração de ferro total será determinada por dicromatometria e também por espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA).

### 3. Material e Métodos

Forno de micro-ondas Anton Paar modelo Multiwave Pro foi utilizado na decomposição das amostras. Um espectrômetro de absorção atômica com chama foi utilizado para a determinação de Fe. As medidas foram realizadas a 248,3 nm, utilizando uma lâmpada de cátodo oco e uma fenda de 0,2 nm. Uma mistura de ar e acetileno foi utilizada para atomizar Fe na solução-amostra.

Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico.

Dois materiais de referência certificados de minérios de ferro foram utilizados para validar os métodos: IPT 23 A e NCS DC 14006 contendo 65,81 e 43,66% de Fe total, respectivamente.

#### 3.1. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em placa elétrica

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um bécher de 250 mL. Uma alíquota de 30 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida em placa elétrica por 13 h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil). O filtrado foi transferido para um bécher de 400 mL, e aquecido para evaporação da solução (filtrado A). O papel de filtro contendo o resíduo foi colocado em um cadinho de Pt, seco em placa de aquecimento elétrica e aquecido em mufla (750-800°C) por 1 h. Após arrefecimento do cadinho, gotas de uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1 seguidas de 5 mL HF concentrado. A mistura foi então, aquecida para remover a sílica e o excesso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em seguida, 2 g de pirossulfato de potássio foram adicionados. O cadinho foi aquecido brandamente em placa elétrica seguido de aquecimento em mufla a (750-800°C) por 1h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o cadinho foi transferido para um bécher de 250 mL, e 25 mL de água e 5 mL de HCl concentrado foram adicionados. O bécher foi aquecido em placa elétrica para dissolver a massa fundida. O cadinho foi removido e lavado, e a água de lavagem foi recolhida no bécher. O valor do pH da solução foi ajustado para levemente alcalino com NH<sub>4</sub>OH concentrado, e a mistura foi então, aquecida. O precipitado contendo hidróxido de ferro foi separado por filtração em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil) e lavado com água quente. O filtrado foi descartado. O precipitado recolhido no papel de filtro foi dissolvido com 10 mL de uma solução aquecida de HCl 1:2. Em seguida, pequenos volumes de uma solução aquecida de HCl 1:50 (6-8 vezes) e pequenos volumes de água (2 vezes) foram adicionados sequencialmente ao papel de filtro. Todas as soluções resultantes da dissolução foram recolhidas no bécher contendo o filtrado A. A solução resultante foi evaporada até um volume de 30 mL, arrefecida à temperatura ambiente, e transferida para um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi completado com água.

#### 3.2. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em forno de micro-ondas

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um vaso de reação do forno de micro-ondas. Uma alíquota de 6 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida no forno de

micro-ondas por 5 min utilizando potência de 1500 W e patamar de 30 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água.

### 3.3. Titulação de Fe por dicromatometria

Uma alíquota de 60 mL de solução- amostra (e do branco) resultante de cada procedimento de decomposição foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados: 4 mL de uma solução de SnCl<sub>2</sub> 50% m/v em solução de HCl 1:2, 10 mL de uma solução de HgCl<sub>2</sub> saturado, 30 mL de uma solução contendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15% v/v + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15% v/v e 5 gotas de difenilamino sulfonato de bário (0,2% v/v em água). Após essa etapa, a solução foi titulada com uma solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,0167 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de cor lilás. A concentração de Fe na amostra foi calculada utilizando a equação (4). Os números 2 e 6 correspondem ao número de moles de Cr e Fe que participam da reação de oxi-redução, respectivamente.

$$\text{Concentração de Fe (\%)} = \frac{2 \times \text{conc.}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times (V_1 - V_2)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6 \times m_{\text{amostra}} \times v / V} \times 100$$

onde: Conc. <sub>K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> - Concentração da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em mmol L<sup>-1</sup>

V<sub>1 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> – Volume da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gasto na titulação da solução-amostra em mL

V<sub>2 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></sub> – Volume da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gasto na titulação do branco em mL

m<sub>amostra</sub> – massa da amostra em g

v – volume titulado da solução-amostra em mL

V – volume da diluição da amostra em mL

## 4. Resultados e Discussão

O método de decomposição envolvendo aquecimento em placa elétrica é muito demorado (aproximadamente 30 h), laborioso e utiliza muitos reagentes. Por outro lado, o método de decomposição em forno de micro-ondas é muito rápido, pois o tempo de decomposição da amostra em HCl é de 30 min. Também, o método de EAA é menos laborioso e mais rápido que a dicromatometria.

Boa precisão (0,2 – 2%) e recuperações satisfatórias (entre 95,2 e 99,4%) foram encontradas para todos os métodos (Tabela 1). Em face do exposto, os métodos de decomposição com aquecimento em placa elétrica e dicromatometria deveriam ser substituídos por aquecimento em forno de micro-ondas e EAA para a determinação de Fe total em amostras de minério de ferro.

**Tabela 1.** Concentrações e recuperações de Fe total obtidas por decomposição das amostras em placa de aquecimento elétrica (PAE) ou forno de micro-ondas (MO) e determinação por dicromatometria (DICRO) ou espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA) (n = 3)

	MRC IPT 23A		MRC NCS DC 14006	
	Concentração ± SD, %	Recuperação, %	Concentração ± SD, %	Recuperação, %
PAE + DICRO	65,4 ± 0,4 (0,6)	99,4	43,4 ± 0,1 (0,2)	99,3
PAE + EAA	63,1 ± 1,1 (0,2)	95,8	41,6 ± 0,5 (1)	95,2
MO + DICRO	65,3 ± 0,2 (0,3)	99,2	42,8 ± 0,4 (0,9)	98,0
MO + EAA	63,2 ± 1,3 (2)	96,1	41,6 ± 0,8 (2)	95,2

MRC- material de referência certificado; SD - desvio-padrão; entre parênteses estão os desvios-padrão relativos em %; concentrações certificadas: 65,81% para IPT 23 A e 43,66% para NCS DC 14006.

## 5. Conclusão

O método de decomposição de amostras de minérios de ferro utilizando aquecimento em placa elétrica e de determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por aquecimento em forno de micro-ondas e determinação por EAA, devido à rapidez, menor consumo de reagentes e menor número de homens-hora trabalhadas. Esse método também apresentou boa precisão (2%) e recuperações satisfatórias ( $\geq 95,2$  %).

## 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, a Kátia de Cássia B. Alexandre, Andrey Linhares e Sônia Silva, pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

- ARRUDA, M. A. Z., SANTELLI, R. E. Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte, *Química Nova*, v. 20, nº 6, p. 638-643, 1997.
- FONTES, A. V. **Caracterização Tecnológica de minério de ferro**. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro, 2013.
- KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice**, ACS, Professional Reference Book, Washington, 1998.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. G. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Saunders College Publishing, ed. 6, 1992.
- DE PAULA, GABRIELA. **Volumetria de Oxi, Dicromatometria**. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABvUkAK/volumetria-oxi-dicromatometria>

# Estudo de distribuição de tamanho de bolhas em células de flotação

## Study of bubbles size distribution in flotation cells

**Renata Nigri de Almeida**

Bolsista PCI, Eng. Química, UFRJ

**Hudson Jean Bianchini Couto**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### Resumo

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de bolhas - DTB são variáveis importantes no processo de flotação, influenciando diretamente na eficiência de coleta e no transporte das partículas. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo medir e avaliar o tamanho médio e a DTB geradas em uma coluna de flotação em função de algumas variáveis mais importantes do processo de flotação como velocidade superficial do ar e dosagem do espumante Flotanol D14. O equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS) foi utilizado para captura e visualização das bolhas, e, posteriormente, foram utilizados o *software* da APBS e o *software* livre *ImageJ* para o processamento das imagens capturadas, com o intuito de avaliar qual melhor se aplica para o processamento e análise de imagens nas condições desse trabalho. Além das medidas do tamanho de bolhas, também foi possível obter medidas de *holdup* de gás ( $\mathcal{E}_g$ ) e do fluxo superficial de área de bolhas ( $S_b$ ). A concentração crítica de coalescência obtida para o Flotanol D14 foi de 7 mg/L e os resultados obtidos de  $\mathcal{E}_g$  e  $S_b$  apontaram para uma boa concordância com os valores encontrados na literatura. O *software* *ImageJ* foi considerado mais confiável para o processamento de imagem e análise do tamanho de bolha, devido à possibilidade de controle das etapas de processamento pelo usuário.

**Palavras chave:** flotação, tamanho de bolha, análise de imagens.

### Abstract

The average size and the bubble size distribution - BSD are important variables in the flotation process, as they influence the efficiency on collecting and transporting the particles. Therefore, the present work has as objective to measure and evaluate the average size and BSD generated in a flotation column as a function of some important variables of the flotation process as superficial air velocity and Flotanol D14 frother concentration. The Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS) equipment was used to capture and visualize the bubbles, and later, APBS software and free software ImageJ were used to process the captured images, in order to evaluate which is best applied to the processing and analysis of images in the conditions of this work. In addition to bubble size measurements, it was possible to perform measurements of gas holdup ( $\mathcal{E}_g$ ) and bubble surface area flux ( $S_b$ ). The critical coalescence concentration obtained for Flotanol D14 was 7 mg/L and the results obtained from  $\mathcal{E}_g$  and  $S_b$  showed a good agreement with the values found in the literature. The most reliable ImageJ was considered for image processing and bubble size analysis due to the possibility of control of the processing steps.

**Key words:** flotation, bubble size, image analysis.

## 1. Introdução

O tamanho de bolha e a distribuição de tamanho de bolhas (DTB) são parâmetros importantes no processo de flotação devido a seu efeito na eficiência de coleta e de transporte das partículas, exigindo uma variação extensa da DTB para diversos tamanhos de partícula. Nas colunas de flotação, o tamanho médio de bolhas está situado na faixa de 0,5 a 2,0 mm (AQUINO *et al.*, 2004).

Quanto menor o tamanho das bolhas geradas, maior é a área interfacial de contato bolha-partícula e maior é a eficiência do processo. Entretanto, bolhas de tamanhos muito reduzidos apresentam uma velocidade de ascensão baixa, podendo ser inferior à velocidade descendente da polpa, acarretando, em consequência, perdas de partículas hidrofóbicas coletadas no fluxo de material não flotado. Nesse contexto, existe um tamanho médio ideal de bolhas, que poderá ser ajustado por meio de variáveis operacionais (vazão de ar, por exemplo) ou por meio da adição de soluções de tensoativos (AQUINO *et al.*, 2004).

Diversos autores reportam a importância para determinar e controlar o tamanho de bolhas (AQUINO *et al.*, 2004; FINCH e DOBBY, 1990; GRAU *et al.*, 2005; RODRIGUES e RUBIO, 2003). Entre os métodos para medida do tamanho de bolha destaca-se o método baseado na captura e análise de imagens digitais utilizando visores externos mostrando-se uma solução promissora para medição do tamanho de bolhas em células de flotação industriais.

## 2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo medir e avaliar o tamanho médio e a distribuição do tamanho de bolhas (DTB) geradas na coluna de flotação de 3" (7,6 cm) de diâmetro interno do CETEM, em função de algumas variáveis importantes do processo de flotação, como velocidade superficial do ar e dosagem de espumante.

## 3. Material e Métodos

Os ensaios deste trabalho foram realizados no CETEM, em uma coluna de 7,6 cm de diâmetro. Compreenderam a avaliação da dosagem do espumante ( $C_f$ ) e da velocidade superficial do ar ( $J_g$ ) sobre os parâmetros como tamanho médio de bolha (diâmetro médio de Sauter,  $D_{3,2}$ ), fluxo superficial de bolha ( $S_b$ ) e *holdup* de ar ( $\mathcal{E}_g$ ).

### 3.1. Reagentes

Para os estudos de determinação do tamanho de bolhas e de *holdup* de ar foi utilizado o espumante Flotanol D14, um polipropileno glicol metileter, fornecido pela Clariant. Foram utilizadas dosagens deste reagente nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20 e 50 mg/L.

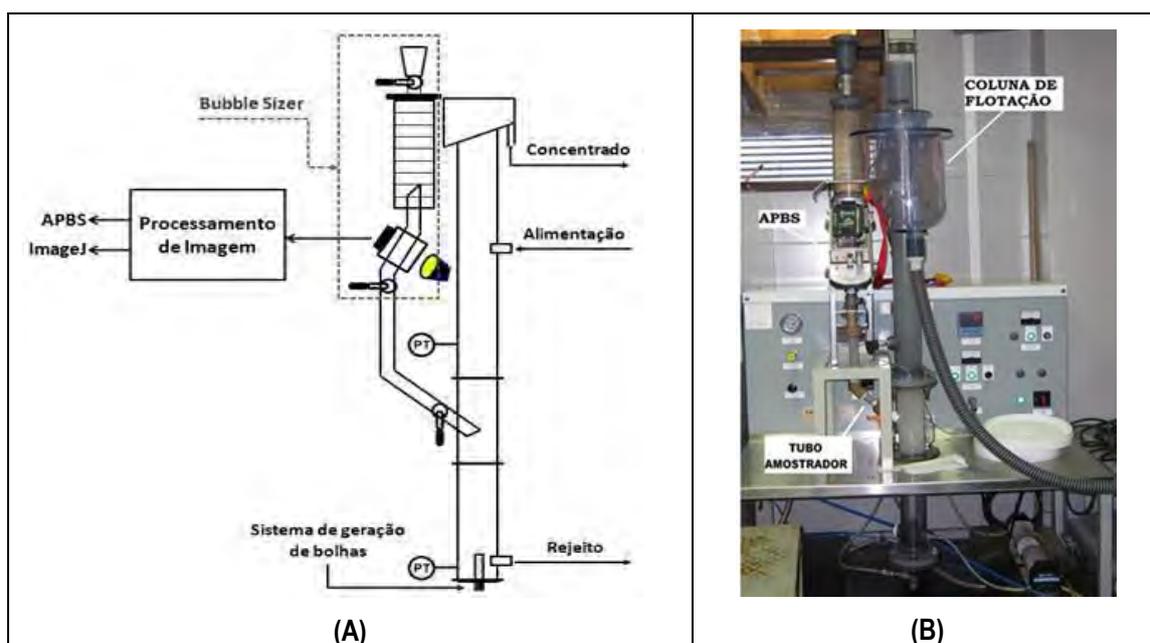
### 3.2. Coluna de Flotação

Os ensaios foram realizados em uma coluna de flotação de bancada, com 7,6 cm de diâmetro interno e 159 cm de altura, construída em PVC transparente e volume total de 7,2 L, fabricada pela Eriez Minerals Flotation Group (Canadá). O aparato é constituído também por um sistema de controle de nível da vazão de água de lavagem e de ar, e bombas peristálticas para alimentação e retirada de produtos. O fluxo de bolhas de ar foi produzido por um aerador tipo tubo poroso, instalado na parte inferior da coluna.

### 3.3. Procedimento para visualização e captura das bolhas

Para visualização e captura de bolhas foi utilizado o equipamento Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS), comercializado pela Stone Three (África do Sul). Esse dispõe de um reservatório de acrílico graduado localizado no topo, um compartimento para instalação da câmera fotográfica e uma fonte de luz. As bolhas geradas na coluna de flotação ascendem por um tubo (tubo amostrador) de acrílico inserido na coluna com 2 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento posicionado no centro e com um ângulo de 45° em relação à coluna e um tubo na vertical com 2,5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento levando as bolhas até a câmara de visualização.

A fonte de luz LED é utilizada para garantir o contraste da imagem. A câmara de visualização é posicionada com uma inclinação de 15%, para permitir o espalhamento das bolhas em uma única camada e minimizar a sobreposição de bolhas, fornecendo um plano inequívoco de foco. As imagens das bolhas foram fotografadas com uma câmera digital Canon modelo PowerShot S95, armazenadas e processadas. A Figura 1 (a) mostra o desenho esquemático do sistema montado para os ensaios de determinação do tamanho de bolha e a Figura 1 (b), a foto da coluna de flotação acoplada ao APBS utilizada nos ensaios.



**Figura 1.** Desenho esquemático do sistema montado (a) e foto da coluna de flotação acoplada ao APBS (b) para os estudos de determinação do tamanho de bolha.

### 3.4. Processamento e análise das imagens

O processamento das imagens adquiridas foi realizado por dois diferentes *softwares*, Bubble Sizer (APBS) e *ImageJ*, com o intuito de comparar e estabelecer a melhor técnica para determinação do tamanho de bolhas. O Bubble Sizer é um *software* do equipamento APBS, onde o algoritmo que utiliza para o processamento das imagens é desconhecido. O *ImageJ* é um programa livre que pode ser obtido gratuitamente no site <https://imagej.nih.gov/ij/>, onde sua principal vantagem é a possibilidade de visualizar em tempo real o resultado de diferentes técnicas de tratamento de imagens, através de uma interface gráfica. As seguintes etapas foram utilizadas no processamento das imagens: 8-bit (conversão para tons de cinza); limiarização (*threshold*); *fill holes* (preenchimento das bolhas demarcadas); *watershed* (segmentação); identificação e análise das imagens.

Na análise das imagens foi adotado como diâmetro médio o diâmetro médio de Sauter ( $D_{3,2}$ ), definido como o diâmetro médio volume-superfície, conforme apresentado pela Equação 1, onde  $d_b$  e  $n$  são o diâmetro de bolha e o número de bolhas para classe de tamanho “i”, respectivamente.

A partir do diâmetro das bolhas calculado, foi possível estimar o fluxo superficial de área de bolha ( $S_b$ ), através da Equação 2, indicando que diâmetros de bolhas menores favorecem um aumento no fluxo de área de bolhas para a coleta de partículas dispersas na polpa de minério. Onde  $J_g$  é a velocidade superficial do gás (cm/s).

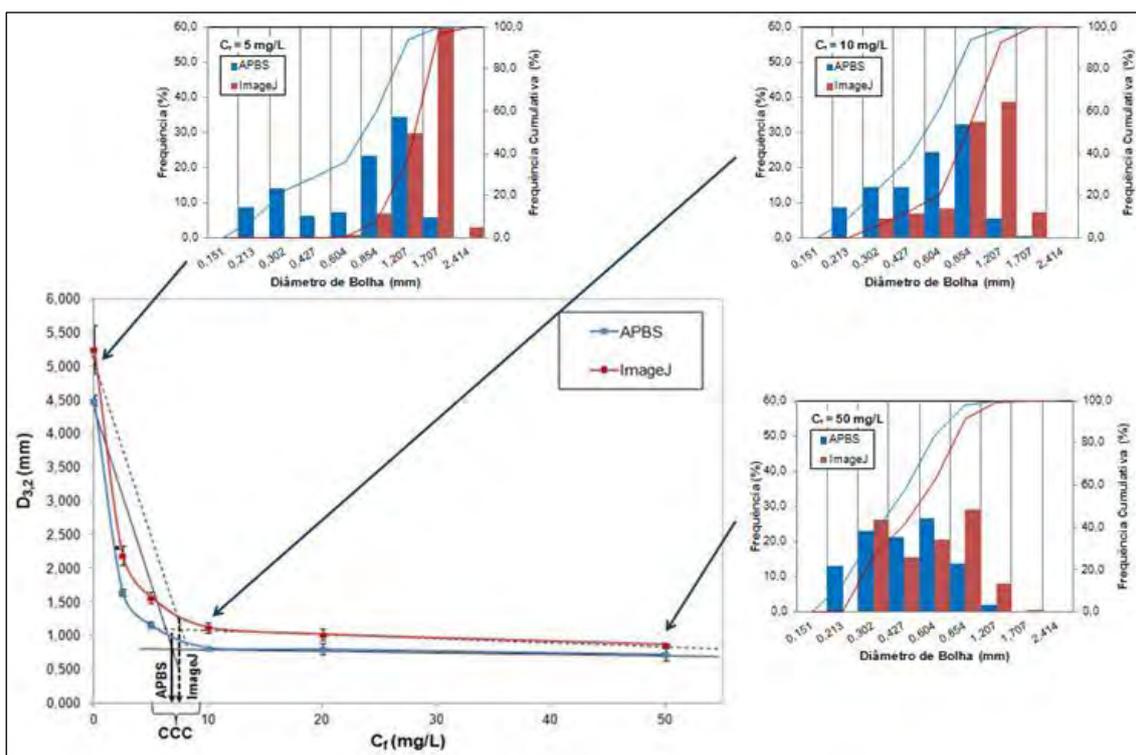
Também foram realizadas medidas de *holdup* de ar ( $\epsilon_g$ ), definida como fração volumétrica de ar contida em uma determinada região da coluna, determinadas através de dois transmissores de pressão instalados na lateral coluna, pela diferença de pressão entre esses dois pontos. O *holdup* foi calculado pela Equação 3, onde  $\Delta P$  se refere à diferença de pressão (Pa),  $\rho_{sl}$  é a densidade da polpa (kg/m<sup>3</sup>),  $L$  é a distância entre os transmissores de pressão (m) e  $g$  é a aceleração da gravidade (m/s<sup>2</sup>).

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i \cdot d_{bi}^3}{\sum n_i \cdot d_{bi}^2} \quad (1) \quad S_b = 6 \cdot \frac{J_g}{D_{3,2}} \quad (2) \quad \epsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{sl} \cdot g \cdot L} \quad (3)$$

## 4. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a distribuição do tamanho das bolhas para diferentes concentrações de Flotanol D14 para uma velocidade superficial constante em 0,5 cm/s. Para fins de comparação, são apresentados os resultados dos dois *softwares* utilizados para o processamento das imagens. Os resultados mostram que conforme a concentração do espumante aumenta, o diâmetro das bolhas diminui e, conseqüentemente, aumenta o número de bolhas, devido à redução do efeito de coalescência, até atingir a estabilização, corroborando com vários trabalhos da literatura (GRAU *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2007; COUTO *et al.*, 2009).

Segundo alguns autores (GRAU *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2007), a concentração crítica de coalescência (CCC) de um espumante corresponde a menor concentração que proporciona o menor diâmetro de bolha, sendo um importante parâmetro para comparar o desempenho de diferentes espumantes de flotação. De acordo com a Figura 2, observa-se que a partir de concentrações superiores 7 mg/L praticamente não houve mudança nos valores do diâmetro médio de Sauter, indicando esta como a CCC deste espumante para as condições operacionais estabelecidas. A partir desta concentração o diâmetro médio ficou estabilizado em, aproximadamente, 0,78 mm (APBS) e 0,99 mm (*ImageJ*).

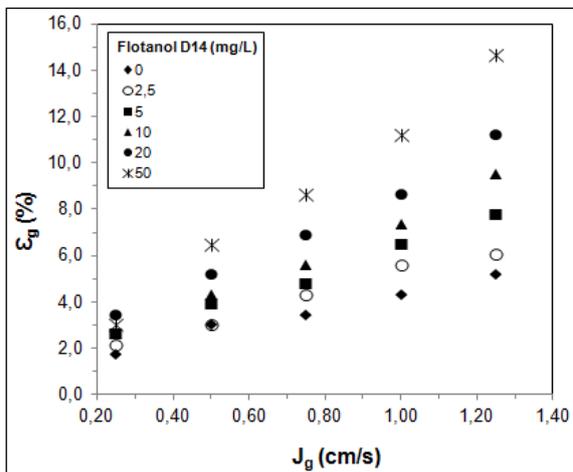


**Figura 2.** Efeito da concentração do espumante sobre a distribuição do tamanho de bolhas.

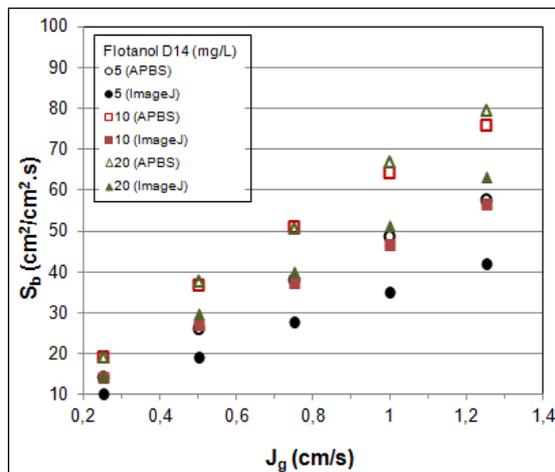
$J_g = 0,5 \text{ cm/s}$ ;  $C_f = 5, 10 \text{ e } 50 \text{ mg/L}$ .

A Figura 3 apresenta os resultados de medidas de *holdup* de gás ( $\mathcal{E}_g$ ) em função da velocidade superficial do ar ( $J_g$ ), para a concentração de Flotanol D14 variando entre 2,5 e 50 mg/L. Observa-se um aumento praticamente linear do  $\mathcal{E}_g$  com o aumento da  $J_g$ , em função do aumento do número de bolhas para maiores vazões de ar, o que é intensificado com o aumento da concentração de espumante, conforme reportado por Finch e Dobby (1990). Verifica-se que para um valor constante de  $J_g$ , há um aumento de *holdup* com o aumento da concentração do Flotanol D14, mesmo depois da CCC ( $C_f > 7 \text{ mg/L}$ ), podendo ser explicado pelo aumento do número de bolhas, principalmente de bolhas mais finas (KUAN, 2009), conforme visualizado na Figura 2, onde verifica-se um aumento de bolhas entre 0,2 a 0,4 mm com o aumento da concentração do Flotanol D14.

A Figura 4 mostra a relação entre o fluxo superficial de área de bolha ( $S_b$ ) e a velocidade superficial de ar ( $J_g$ ) de forma comparativa entre os dados obtidos pelo *software* APBS e *ImageJ*. Observa-se uma relação linear entre  $S_b$  e  $J_g$  para uma mesma concentração de Flotanol D14. Também nota-se que para uma velocidade superficial constante, com a adição do espumante ocorre um aumento no fluxo superficial de área, já que o espumante reduz o diâmetro de bolhas (TAVERA *et al.*, 2001). O  $S_b$  variou entre 15 e 80  $\text{cm}^2/\text{cm}^2.\text{s}$  (APBS) e 10 e 65  $\text{cm}^2/\text{cm}^2.\text{s}$  (*ImageJ*), valores coerentes ao reportados na literatura.



**Figura 3.** Curvas de *holdup* ( $\epsilon_g$ ) em função da velocidade superficial do ar ( $J_g$ ).  $C_f=2,5-50$  mg/L.



**Figura 4.** Curvas de *holdup* de gás ( $\epsilon_g$ ) em função da velocidade superficial do ar ( $J_g$ ).  $C_f=5-20$  mg/L.

## 5. Conclusão

Com o aumento da concentração do Flotanol D14, foi verificada uma diminuição mais acentuada no diâmetro médio de bolha até cerca de 7 mg/L, a partir da qual a redução no diâmetro médio de bolha foi muito menos significativa, sugerindo essa como sendo a concentração crítica de coalescência (CCC). As medidas de *holdup* mostraram que ocorreu um aumento desse parâmetro com o aumento da velocidade superficial do gás e da concentração do Flotanol D14. O fluxo superficial de bolhas ( $S_b$ ) variou entre 15 e 80  $\text{cm}^2/\text{cm}^2.\text{s}$  (APBS) e 10 e 65  $\text{cm}^2/\text{cm}^2.\text{s}$  (*ImageJ*), e foi verificada uma relação linear entre esse parâmetro e a velocidade superficial do gás.

Os dois *softwares* utilizados para calcular o diâmetro médio de Sauter apresentaram resultados similares, sendo que o *ImageJ* sempre apresentou valores um pouco mais elevados do  $D_{3,2}$  comparado com o APBS. Analisando as imagens obtidas no processamento feito pelo *software* do APBS, gerou dúvidas se todas as bolhas detectadas eram realmente bolhas, principalmente algumas muito pequenas que foram detectadas, uma vez que o processamento deste *software* é do tipo "caixa-preta". Não obstante, notou-se que parte das bolhas de pequeno diâmetro capturadas são provenientes da adesão e acúmulo destas bolhas na câmara de visualização. No *ImageJ*, como se tem domínio sobre o processamento de imagem, pode-se descartar essas bolhas duvidosas por meio de um filtro de tamanho, sendo este mais confiável para o processamento de imagem para este trabalho específico.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

- AQUINO, J. A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES, M. D., Flotação em coluna. In: **Tratamento de Minérios** (Luz, A.B., Sampaio, J.A., Almeida, S.L.M., Editores), CETEM/MCT, 4.ed., Rio de Janeiro, 2004.
- COUTO, H. J. B., NUNES, D. G., NEUMANN, R., FRANÇA, S. C. A. Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique. **Minerals Engineering**, 22, p. 330-335, 2009.
- FINCH, J. A., DOBBY, G. S. **Column Flotation**. Pergamon Press, Great Britain, 1a. ed., 1990.
- GRAU, R. A., LASKOWSKI, J. S., HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of Mineral Processing**, 76, p. 225-233, 2005.
- GUPTA, A. K., BANERJEE, P. K., MISHRA, A., SATISH, P., PRADIP. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**, 82, p. 126-137, 2007.
- KUAN, S.H. **The effect of solids on gas holdup, bubble size and water overflow rate in flotation**. Dissertação (Mestrado). McGill University, Montreal, Canada, 2009.
- RODRIGUES, R. T., RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. **Minerals Engineering**, 2003, 16, p. 757-765, 2003.
- TAVERA, F. J., ESCUDERO R., FINCH, J. A. Gas holdup in flotation columns: laboratory measurements. **International Journal of Mineral Processing**, 61, p. 23-40, 2001.

# Processamento de amostras de rochas para o desenvolvimento de materiais de referência de remineralizadores de solo

## Processing of rock samples for the development of soil remineralizers reference materials

**Roberto Lustosa Pereira**

Bolsista PCI, Técnico.

**Maria Alice C. de Goes**

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D.Sc.

### Resumo

Materiais de origem natural, como rochas, minérios e minerais são heterogêneos. Duas amostras de basalto e uma amostra de granito, com cerca de 100 kg de material cada, foram processadas para obtenção de unidades de materiais de referência. A heterogeneidade do material foi reduzida por meio de operações de britagem, moagem e homogeneização. O procedimento de manuseio do material, os equipamentos e embalagem que foram utilizados no processamento visaram evitar a contaminação entre amostras ou aquela resultante de fontes externas, bem como a deterioração do material. Sendo assim, as unidades de material de referência resultantes são adequadas para a certificação de remineralizador de solo.

**Palavras chave:** material de referência, remineralizador de solo, rocha, processamento de material.

### Abstract

Natural materials such as rocks, ores and minerals are heterogeneous. Two basalt samples and one granite sample, each containing about 100 kg of material, were processed to obtain units of reference materials. The heterogeneity of the material was reduced by crushing, grinding and homogenization. The material handling procedure, the equipment and the packaging that were used in the processing were aimed at avoiding contamination between samples or that resulting from external sources, as well as the deterioration of the material. Thus, the resulting reference material units are suitable for the certification of soil remineralizer.

**Key words:** reference material, soil remineralizer, rock, material processing

## 1. Introdução

A produção de material de referência certificado de agrominerais é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM (2017-2021). No desenvolvimento de um material de referência, a etapa de processamento da matéria prima tem por objetivo preservar a integridade do material e garantir que a homogeneidade entre unidades de material de referência seja adequada ao uso pretendido.

Materiais de origem natural, como rochas, minérios e minerais são heterogêneos. Por meio de operações de cominuição e homogeneização, a heterogeneidade do material pode ser reduzida, possibilitando a obtenção de unidades de material de referência que contenham uma porção representativa do todo amostrado. O manuseio, processamento e armazenamento dos materiais devem ser realizados de forma a evitar a deterioração, bem como a contaminação entre amostras ou aquela resultante de fontes externas.

## 2. Objetivos

Processar duas amostras de basalto e uma amostra de granito, com cerca de 100 kg de material cada, provenientes das Pedreiras da Siqueira Barros Participações Ltda – Diabásico, Siqueira e Pirajú, para obtenção de cerca de 1000 unidades de materiais de referência para cada tipo de rocha.

## 3. Material e Métodos

O processamento das amostras de rocha foi realizado no Laboratório de Processamento do Programa Material de Referência Certificados - PMRC do CETEM. O laboratório é equipado para manipular grandes quantidades de material, incluindo um sistema de captação do pó resultante das etapas do processamento, o que protege os operadores e o ambiente do laboratório (Figura 1).

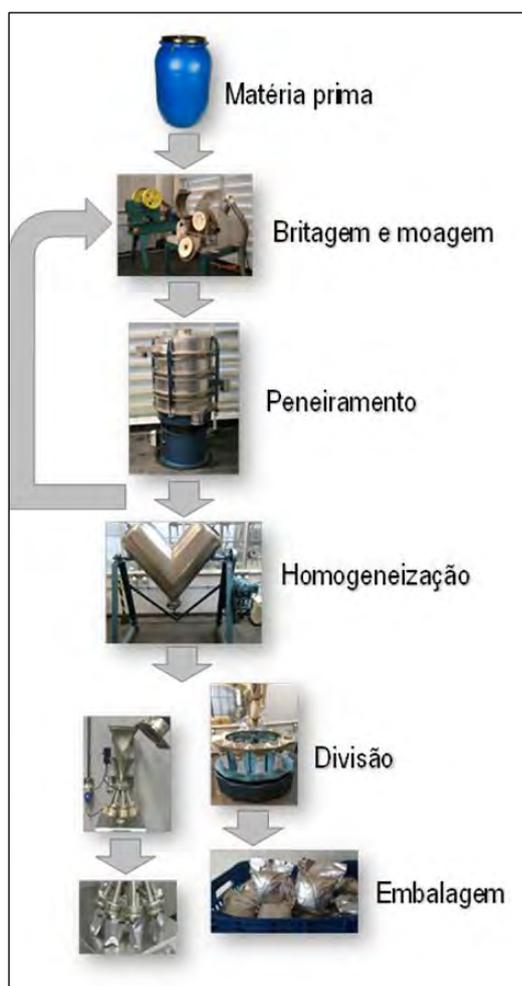


**Figura 1.** Laboratório de Processamento do PMRC.

Para evitar a contaminação cruzada das amostras e manter um ambiente adequado, todas as amostras de material foram mantidas acondicionadas em sacos plásticos, a limpeza dos equipamentos com jatos de ar comprimido e pano úmido foi realizada antes e após o uso, e o laboratório foi lavado antes, durante e após o processamento do material. O processamento do material foi realizado em conformidade com o Procedimento Operacional PO01.01 (CETEM, 2016).

Após o recebimento do material, o coordenador do PMRC especificou as etapas do processamento da matéria prima, as condições de operação, o tipo de embalagem das amostras e unidades de material de referência e o plano de amostragem. As matérias primas de basalto e granito foram recebidas secas, com um tamanho máximo de partícula menor do que 3". O material, embalado em sacos plásticos, identificados com etiqueta, foi acondicionado em bombonas e armazenado no laboratório do PMRC.

As operações de processamento foram realizadas com os sistemas de climatização e de captação de pó ligados e uso de EPIs (óculos, máscara para pó, luvas e proteção auricular). A Figura 2 mostra o fluxograma de processamento de material.



**Figura 2.** Fluxograma de processamento de material.

Inicialmente, foi realizada a britagem da matéria prima, utilizando o britador de mandíbulas, para obtenção de um tamanho máximo de partícula menor do que  $\frac{1}{4}$ ". Uma amostra com cerca de 1 kg foi retirada, acondicionada em saco plástico, identificado com etiqueta, e separada para arquivo.

O material britado foi submetido à operação de peneiramento, utilizando o peneirador vibratório 3-deck. A malha de 0,075 mm, especificada para a última peneira, corresponde ao tamanho máximo de partícula da unidade de material de referência. As malhas das demais peneiras (0,420 mm e 0,250 mm) foram escolhidas de modo a prevenir a retenção de material grosseiro na última peneira. Em seguida, foi realizada a moagem do material grosseiro (retido na primeira peneira), utilizando o moinho de discos em carbeto de tungstênio. O produto da moagem foi peneirado e, quando necessário, realizada a moagem do material retido na primeira peneira. O material retido nas demais peneiras também foi submetido à operação de moagem seguida de peneiramento, até que nenhum material fosse retido na última peneira.

O material pulverizado foi submetido à operação de homogeneização, utilizando o homogeneizador tipo V, por 4 horas. O material homogeneizado foi recolhido utilizando sacos plásticos e transferido para o alimentador vibratório do divisor rotativo, com 12 coletores acoplados. O quarteamento do material homogeneizado foi realizado juntando os quartos opostos e retornando o material ao silo do alimentador para retirada de amostras conforme plano de amostragem exemplificado na Figura 3. Antes de iniciar a divisão, a velocidade do alimentador foi ajustada para obtenção de um fluxo de material homogêneo e contínuo. Amostras com massa superior a 1 kg foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e pesadas utilizando a balança eletrônica industrial. O registro dos pesos dessas amostras foi realizado, manualmente, no formulário Processamento de Material.

<b>Plano de Amostragem (valores nominais)</b>			
$102,6 \text{ kg} \div 12 =$	$1) 8,47 \text{ kg} \div 12 =$	$1) 0,71 \text{ kg} \div 8 =$	$1) 88,2 \text{ g} \div 8 =$
	2)	2)	2)
		8)	8)
	12)	12)	
			No de unidades MR 1152
			No de sachês 700 g: 144
			No de sachês 11 g: 9216

**Figura 3.** Exemplo de plano de amostragem.

As amostras finais, com massa de aproximadamente 700 g, foram embaladas a vácuo, em sachê PET+alumínio+PE, identificadas com etiqueta com código de barras e pesadas utilizando a balança analítica digital de precisão com software. Isso possibilitou a aquisição automática dos pesos das amostras e o seu registro no formulário Processamento de Material (versão eletrônica). As amostras finais foram armazenadas no laboratório do PMRC.

Para obtenção de unidades de material de referência para os ensaios de homogeneidade, estabilidade e programa interlaboratorial de caracterização, foram selecionadas 20 amostras finais. Utilizando divisor rotativo com 8 coletores acoplados, amostras com massa de aproximadamente 700 g foram divididas em unidades com cerca de 88 g de material, as quais foram divididas e embaladas a vácuo em oito sachês, revestidos com PET+alumínio+PE, contendo no mínimo 10 g de material cada.

#### **4. Resultados e Discussão**

A variação dos pesos das amostras obtidas a partir da divisão do material com os divisores rotativos, com 12 e 8 coletores acoplados, é um indicador do desempenho do processo de divisão. Para todas as operações de divisão foi observado um coeficiente de variação inferior a 5%, o que indica uma pequena variação de massa e, conseqüentemente, homogeneidade entre as amostras.

O sachê PET + alumínio + PE utilizado foi previamente testado quanto à permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água, bem como para a integridade da vedação, no Centro de Tecnologia de Embalagens do ITAL, mostrando ser apropriado ao uso pretendido. Desta forma, as condições de embalagem e armazenamento utilizadas evitam a deterioração do material.

Foram gerados os seguintes produtos, para cada tipo de rocha:

- 124 sachês com, aproximadamente, 700 g de material;
- 160 sachês com, aproximadamente, 11 g de material.

#### **5. Conclusão**

As etapas de britagem, moagem, homogeneização, divisão e embalagem realizadas no processamento do material garantem a preservação da integridade do material e a homogeneidade entre unidades de material de referência.

#### **6. Agradecimentos**

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, a supervisora Maria Alice Goes pela orientação e a equipe do PMRC pelo apoio na execução do trabalho.

#### **7. Referências Bibliográficas**

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. **PO01.01** Procedimento Operacional– Processamento de Material. Documento do sistema de gestão do Programa Material de Referência Certificado – PMRC, Rio de Janeiro, 2016.

Caracterização química de amostras minerais e materiais afins:  
determinação de fluoreto em amostras do projeto “Lítio” utilizando  
potenciometria (eletrodo íon-seletivo)

Chemical characterization of mineral samples and related materials :  
**determination of fluoride in “Silicon” project samples using**  
potentiometry (ion-selective electrode)

**Sônia da Silva**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

**José Antônio Pires de Mello**

Supervisor, Químico

### Resumo

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo é considerado um dos mais seletivos para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio e outros é considerada um dos mais sérios problemas. No presente trabalho, uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> e cloreto de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada. Um material de referência certificado (DC 86303) foi empregado para validar o método. Recuperações satisfatórias (98 e 104%) foram obtidas para fluoreto determinado pelos métodos da curva analítica e de adição-padrão, respectivamente. O método foi utilizado para a determinação de fluoreto nas amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”. As precisões dos dois métodos foram semelhantes (< 10%). A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos dois métodos revelou que não ocorreram diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método da curva analítica.

**Palavras chave:** fluoreto, potenciometria, ácido cítrico, minério de lítio.

### Abstract

The potentiometric method using ion-selective electrode is considered one of the most selective for the determination of fluoride. However, the formation of stable fluoride complexes with cations such as aluminum and others is considered one of the most serious problems. In the present work, a TISAB pH 5.5 solution, containing 1,0 mol L<sup>-1</sup> citric acid and 1,0 mol L<sup>-1</sup> sodium chloride was used. A certified lithium ore reference material was used to validate the method. Satisfactory recoveries (98 and 104%) were obtained for fluoride determined by the standard addition and analytical curve methods, respectively. The method was used for the determination of fluoride in samples from the project under development in CETEM titled "Lithium". The precisions of the two methods were similar (< 10%). Comparison of the fluoride concentration results obtained by the two methods revealed no significant differences. Therefore, the determination of the analyte can be performed using only the analytical curve method.

**Keywords:** fluoride, potentiometry, citric acid, lithium ore.

## 1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral tem como missão institucional desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros. Nesse contexto, suas principais atividades concentram-se no domínio e aperfeiçoamento de operações unitárias das diferentes áreas do tratamento de minérios e da metalurgia extrativa, sempre considerando as questões da sustentabilidade. Paralelamente a essas técnicas que caracterizam a atividade fim do CETEM, várias outras áreas técnicas são necessárias ao Centro e impactam diretamente na sua missão. O Grupo de Química Analítica (GQA) da Coordenação de Análises Mineraias (COAM) é responsável pela caracterização química das amostras oriundas dos diferentes laboratórios de processamento mineral existentes no CETEM.

O Programa de capacitação Institucional (PCI) do MCTI vem sendo utilizado pelo GQA para apoiar os projetos de PD&I em desenvolvimento no CETEM e formar mão de obra especializada em caracterização química de amostras de minérios, concentrados e rejeitos, típicas dos setores mineiro e metalúrgico.

A primeira etapa de uma análise química por via úmida de amostras sólidas é a sua preparação. Geralmente, a preparação envolve quarteamento, mistura, moagem, peneiramento, cominuição e homogeneização e finalmente decomposição, que converte a amostra em uma forma adequada para que o analito de interesse seja determinado. As técnicas analíticas de determinação quantitativa de analitos nos laboratórios do GQA/COAM/CETEM envolvem a gravimetria, titulometria, potenciometria e métodos espectroscópicos.

Os métodos utilizados para a determinação do fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado, e conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências. Traços de fluoreto podem ser determinados por vários métodos, destacando-se a espectrofotometria, a cromatografia de íons e a potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo (ISE). A determinação potenciométrica utilizando ISE é considerada uma das mais seletivas para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio, ferro, magnésio e cálcio, geralmente presentes em amostras ambientais, e também com urânio, tório, zircônio e terras raras é considerada um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, devido às altas constantes de estabilidade desses complexos. A fim de evitar a formação de complexos dos interferentes com o analito, complexantes são adicionados a uma solução chamada de TISAB, para complexar os interferentes.

A solução "TISAB" (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) é utilizada para minimizar as variações de pH e de força iônica entre a solução-amostra e as soluções-padrão, utilizadas na construção da curva analítica, já que esses parâmetros influenciam a medida do potencial do eletrodo. Muitas das soluções TISAB empregam agentes mascarantes para, preferencialmente, complexar espécies potencialmente

interferentes, isto é, cátions di e trivalentes. Os agentes mascarantes usados dependem da provável interferência química. Em 1996, Katsuóka utilizou ácido cítrico como agente complexante de interferentes na determinação de fluoreto em amostras provenientes dos processos de purificação e reaproveitamento de urânio.

## 2. Objetivos

Determinar quantitativamente fluoreto em amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”, utilizando potenciometria.

## 3. Material e Métodos

Um potenciômetro da Metrohm modelo 826 foi utilizado para a determinação de fluoreto. Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico. Um cadinho de zircônio foi utilizado para a fusão das amostras.

A solução TISAB (cloreto de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$  + ácido cítrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 5,5) foi preparada conforme procedimento descrito a seguir: cloreto de sódio (58 g) foi transferido para um bécher de 1000 mL. Após dissolução, ácido cítrico (192,12 g) e ácido acético (57 mL) foram adicionados. O pH foi ajustado a 5,5 com hidróxido de sódio. O volume foi então completado com água até 1000 mL.

O método utilizado para a fusão das amostras consistiu em se medir uma alíquota (0,5 g) de cada amostra em um cadinho de zircônio e adicionar 4 g de hidróxido de sódio como fundente. A fusão foi realizada em bico de Bunsen, e o fundido foi misturado com água. A mistura foi filtrada em papel de filtro 40, e o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 250 mL. O resíduo foi lavado com solução de hidróxido de sódio 1% v/v, e a lavagem foi recolhida no balão volumétrico. O balão foi avolumado com água. Uma solução-branco contendo somente os reagentes foi submetida ao mesmo procedimento.

Soluções-padrão utilizadas para a construção de duas curvas analíticas ( $0,1 - 0,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$  e  $0,5 - 10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ) foram construídas para a determinação de fluoreto em amostras contendo diferentes concentrações. Alíquotas de 15 mL de TISAB e 5 mL da solução-branco foram adicionadas em vários frascos de plástico. Diferentes alíquotas de uma solução-padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto foram adicionadas para a preparação da diferentes concentrações “estimadas” de fluoreto: 0,02 mL ( $0,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,04 mL ( $0,20 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,06 mL ( $0,30 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,08 mL ( $0,40 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,10 mL ( $0,50 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,20 mL ( $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 0,40 mL ( $2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ); 1,0 mL ( $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ) e 2,0 mL ( $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ F}^-$ ).

Soluções-padrão utilizadas para a construção de uma curva do método de adição-padrão foi preparada conforme o procedimento descrito a seguir: alíquotas de 15 mL de TISAB e 5 mL da solução-amostra foram adicionadas em quatro frascos de plástico. No primeiro frasco não foi adicionada solução-padrão enquanto que nos demais foram adicionadas alíquotas de 0,1; 0,2 e 0,3 mL da solução-padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fluoreto.

Várias amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio” foram analisadas. Um material de referência certificado de minério de lítio (DC 86303) foi empregado para validar o método.

#### 4. Resultados e Discussão

Recuperações de 98 e 104% foram obtidas para fluoreto determinado pelos métodos da curva analítica e de adição-padrão, respectivamente, indicando que ambos os métodos são exatos. As precisões dos dois métodos foram semelhantes (< 10%) (Tabela 1).

A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos métodos de adição-padrão e da curva analítica, utilizando o test-*t* de Student (nível de confiança de 95%), revelou que não ocorreram diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método da curva analítica.

**Tabela 1.** Concentração de fluoreto (n =3).

Amostra	Concentração de fluoreto (%)				
	Curva analítica	RSD %	Método de adição-padrão	RSD %	Certificada
DC 86303	0,66	0,3	0,70	2,7	0,676
A	0,08	0,6	0,08	9,8	
B	0,15	5,9	0,15	5,6	
C	0,17	9,9	0,18	7,7	
D	0,03	1,4	0,03	2,3	

#### 5. Conclusão

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo e uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> e cloreto de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> foi adequado para a determinação de fluoreto nas amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”.

#### 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Sr José Antônio Pires de Mello, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

## 7. Referências Bibliográficas

- KATSUÓKA, L. **Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo íon-seletivo**. Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, 1996.
- KRUG, F.J., ROCHA, F.R.P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**, SBQ, São Paulo, Brasil, 2016, 572 p.
- MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes; padronização, preparação, purificação**. 2.ed. São Paulo: Ed. Blucher, 1972, 627p.
- PICKERING, W.F. The effect of hydrolysed aluminum species in fluoride ion determinations. **Talanta**, v. 33 p. 661-664, 1986.
- RIETIENS, M. Decomplexation of aluminium-fluoride complexes by citrate-based buffers as a function of pH, aluminium and fluoride concentrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 265-273, 1998.

## Ornamental quartzite waste recycling

**Thalissa Pizetta Altoé**

Bolsista PCI, Enga. de Minas

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

### Resumo

O Brasil produz e exporta hoje, graças ao avanço da tecnologia de corte com fio diamantado, chapas de diversos tipos de quartzito ornamental. A produção desses quartzitos gera grandes quantidades de resíduos, cujo aproveitamento é um dos grandes desafios do setor de rochas ornamentais. O quartzito é classificado como uma rocha metamórfica, composto quase que inteiramente de grãos de quartzo, com potencial de aproveitamento em diversas indústrias. O presente trabalho analisa a possibilidade de uso de resíduos de quartzito ornamental. Trata-se de um material muito fino, com 99,4 % de SiO<sub>2</sub>, sendo interessante para aproveitamento em segmentos que utilizam matéria prima com alto teor de sílica. Dentre as utilizações estudadas, a obtenção de sílica vítrea e silício grau metalúrgico são as principais, devido a crescente demanda das indústrias de silício do país. No entanto, ainda devem ser estudadas rotas de purificação para verificar a viabilidade econômica.

**Palavras chave:** quartzito ornamental, silício, purificação.

### Abstract

Brazil produces and exports, nowadays, thanks to the development of the diamond wire cutting technology, quartzite slabs. However, quartzites' production generates high amounts of wastes, whose recycling constitutes a major challenge to the dimension stones industry. Quartzite is a metamorphic rock, composed almost entirely of quartz grains, used in several industries. In this work, a quartzite sawing waste was characterized aiming to find valued possible uses. The residue is a very fine material and presents in its composition 99.4% of SiO<sub>2</sub>, which becomes interesting for utilization in segments that use raw material with high silica content. Among the studied uses, the production of vitreous silica and metallurgical grade silicon are the main ones, due to the increasing demand of the silicon industries of the country. However, for future work it is recommended to carry out studies for the best purifying route and the economic viability of uses proposed.

**Key words:** quartzite, silicon, purifying.

## 1. Introdução

O quartzito é classificado como uma rocha metamórfica, composto quase que inteiramente de grãos de quartzo. Sua origem está relacionada com ação de processos metamórficos desenvolvidos principalmente sobre rochas sedimentares ricas em quartzo.

Os quartzitos com alto grau de recristalização e granulação predominantemente fina, quando constituídos essencialmente por quartzo, mostram textura granoblástica e podem apresentar propriedades típicas dos chamados granitos comerciais apresentando um alto valor comercial. Segundo dados fornecidos pela ABIROCHAS, no ano de 2016 o quartzito teve participação de 2,8 % no faturamento das exportações brasileiras o que representa 46,7 % do volume de rocha exportado.

Em contrapartida, a produção de quartzito ornamental gera grandes quantidades de resíduo. As jazidas possuem baixo aproveitamento, inferior a 15% na nossa estimativa, enquanto que no beneficiamento primário, 26% dos blocos serrados são transformados em resíduo fino. Ambos os tipos de resíduo, em alguns casos, chegam a apresentar mais de 95 % de teor de quartzo, o que torna de grande interesse o desenvolvimento de tecnologias para o seu aproveitamento que pode ser em utilizações nobres, em indústrias que necessitam de matéria prima com alto teor de sílica.

## 2. Objetivos

Realizar estudos para o aproveitamento dos resíduos oriundos da produção de quartzito ornamental.

Os objetivos específicos são:

- Levantamento - bibliográfico acerca do aproveitamento dos resíduos da produção de quartzito e utilização de quartzito em diversas indústrias;
- coleta e caracterização do resíduo; e
- análise de possíveis aplicações.

## 3. Material e Métodos

Foi realizada, no período de execução do projeto, a revisão bibliográfica acerca dos trabalhos sobre utilização e possibilidades de purificação do resíduo proveniente das lavras de quartzito ornamental. Foram consultados trabalhos desde a utilização de resíduos para cerâmica (RIBEIRO, 2012; SOUZA e COSTA, 2015, NÓBREGA *et al.*, 2015) e vidros (MARÇAL, 2011; BABISK, 2009) que utilizam matéria prima com teor de sílica entre 80-83% até utilização como fonte de sílica com teores acima de 99,99% para a produção de sílica vítrea (SILVA *et al.* 2016; GUERRA, 2013) e silício grau metalúrgico (SOARES *et al.*, 2015; CID *et al.* 2014; DIAS *et al.*, 2014).

### 3.1. Coleta do Resíduo

Para a realização deste trabalho e, ante a dificuldade de se coletar resíduos da lavra de quartzito ornamental, devido à grande distância desta (interior da Bahia), foi utilizado resíduo da serragem de quartzito realizada em Cachoeiro de Itapemirim. A serragem dos blocos de quartzitos ornamentais é realizada exclusivamente em teares de fio diamantado, mesma tecnologia utilizada na sua extração nas pedreiras, motivo pelo qual o material aqui analisado é representativo também do resíduo gerado na lavra. Foram coletadas amostras de quartzito serrado em tear multifio (Figura 1), para que pudessem ser analisadas as suas propriedades.

O resíduo coletado foi encaminhado para o NRES onde passou por um processo de decantação e retirada do excesso de água até o ponto de secagem em estufa. Após secagem, a amostra foi destorroada, peneirada em tela de 2,0 mm (10 *mesh*), homogêinizada e quarteada para retirada de alíquotas necessárias para a realização das análises.



**Figura 1.** Coleta de resíduo.

### 3.2. Caracterização do resíduo

Foram realizadas: análise mineralógica por difração de raios X (DRX) no equipamento Bruker-D8 Endeavor; análise química por fluorescência de raios X (FRX) no Espectrômetro por fluorescência de raio-X - (WDS-2), modelo AXIOS (Panalytical); determinação da densidade real por picnometria; e determinação da distribuição granulométrica no Granulômetro a Laser marca Malvern Instruments, modelo Mastersize 2000.

## 4. Resultados e Discussão

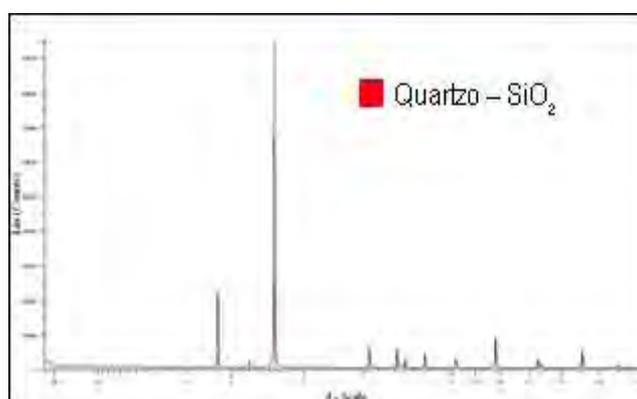
Nos resultados de FRX apresentados na Tabela 1, o resíduo proveniente da etapa de beneficiamento primário apresenta em sua composição 99,4 % de SiO<sub>2</sub>, que corrobora o resultado de DRX, onde o mineral encontrado em predominância na amostra foi quartzo, como mostrado na Figura 2.

**Tabela 1.** Resultados da análise do resíduo do beneficiamento primário do quartzito.

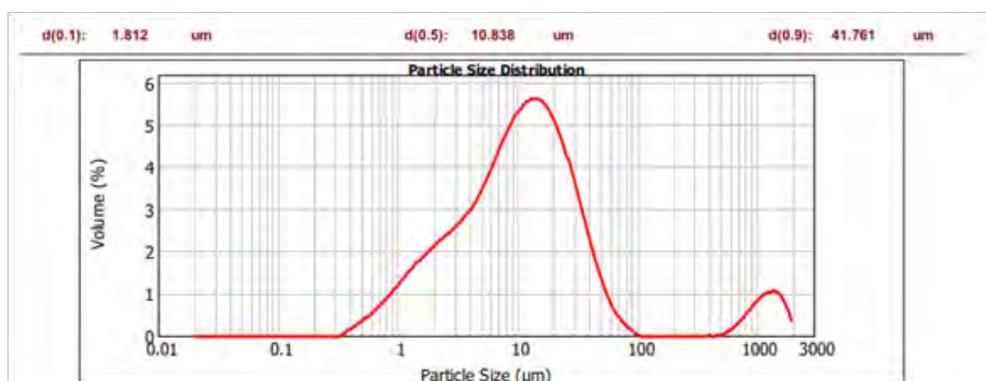
Protocolo NRES	Controle Interno	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	Fe2O3	BaO	PPC*
439	FRX-423	<0,1	<0,1	<0,1	99,4	ND	<0,1	0,14	<0,1	<0,1	ND	0,22

Quanto a análise granulométrica, nos resultados apresentados na Figura 3, observa-se que 90% do material apresenta granulometria menor que 0,075 mm. Pode se esperar uma distribuição granulométrica semelhante nos resíduos do corte dos blocos na lavra, pois é realizado também com fio diamantado. No entanto, isso deve ser verificado. Porém, a maior parte dos resíduos da lavra são constituídos por pedaços de rocha e, para seu possível aproveitamento industrial, precisariam de etapas de cominuição.

O ensaio de determinação da densidade real pelo método da picnometria resultou em uma densidade de 2,609 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 2.** Resultados da análise de DRX.



**Figura 3.** Resultados da distribuição granulométrica.

#### 4.1. Possibilidades de uso

A partir das análises realizadas e do estudo bibliográfico, observa-se que pode ser diretamente utilizado na indústria da construção civil para a produção de pisos de alto desempenho e outras misturas que requeiram resistência, assim como em cerâmica, abrasivos e siderurgia. No entanto, o quartzito usado nessas indústrias é um insumo barato e, em função da distância das indústrias às jazidas e às serrarias, esse uso pode ser inviável economicamente. Assim, pré-selecionaram-se aqui algumas possibilidades de aproveitamento industrial mais valorizado desse resíduo que deverão ser estudadas quanto à viabilidade técnica e econômica.

#### 4.1.1. Silício

Segundo Argonz (2001) o silício, de acordo com seu grau de pureza pode ser classificado como:

- Silício grau eletrônico (SiGE): empregado na produção de microchips, com 99,9999999 % SiO<sub>2</sub>.
- Silício grau solar (SiGS): destinado a produção de células solares para a produção de energia elétrica, com 99,999 – 99,9999% de SiO<sub>2</sub>.
- Silício grau químico (SiGQ): é matéria prima para a produção de silanos, família dos sillicones.
- Silício grau metalúrgico (SiGM): é obtido do quartzo, quartzitos ou areias silicosas adicionando redutores como coque metalúrgico, carvão vegetal além de lascas de madeira em fornos de arco elétrico, a partir do seu refino por processos químicos da origem ao SiGE, SiGS e SiGQ, com 98 – 99,5% de SiO<sub>2</sub>. O termo silício grau metalúrgico é usado em referência ao seu emprego na indústria. A pureza das matérias-primas é importante para a qualidade final do SiGM (Ceccaroli, 2011 *apud* Péricles 2013). Na Tabela 2 estão relacionadas as impurezas mais comuns contidas no produto final.

**Tabela 2.** Principais impurezas do SiGM expressas em ppm (Fonte: CECCAROLI, 2011 *apud* PÉRICLES, 2013).

O	Fe	Al	Ca	C	Mg	Ti	Mn	V	B	P	Cu	Cr	Ni	Zr	Mo
5000	25000	5000	2000	1500	200	1000	300	300	70	100	100	150	100	300	10

O interesse pela produção de energia associada ao desenvolvimento sustentável torna-se mais intenso a cada ano. Neste sentido, o uso da energia solar, como fonte alternativa, avança de forma progressiva, estimulado pelas características favoráveis de ser uma energia limpa e abundante (SOARES, 2012).

O silício precisa ter um alto índice de pureza para produção de células fotovoltaicas e, para chegar a tal ponto é feita a purificação do silício, de diversas maneiras. No Brasil, ainda não existe purificação de silício de grau solar em nível comercial, apesar de ter umas maiores reservas mundiais de quartzo. Grupos de pesquisas em universidades e algumas empresas estão desenvolvendo em nível laboratorial o processo de purificação por via química e metalúrgica, a segunda envolvendo um menor consumo de energia e já com resultados positivos (ABINEE, 2012).

Os resultados obtidos com os resíduos do quartzito ornamental, indicam que poderia ser utilizado para a obtenção de silício, devendo-se ainda avaliar a viabilidade técnico-econômica de sua purificação para seu uso.

#### 4.1.2. Purificação do quartzo/quartzito

Trabalhos realizados por Soares *et al.* (2015), Cid *et al.* (2014), Dias *et al.* (2014), descrevem as etapas a purificação de amostras de quartzo para obtenção de silício grau metalúrgico (SiGM) com alta pureza.

Pode ser realizada mediante processos de moagem seguidos por calcinação, *quenching* e em alguns casos obtendo ótimos resultados de purificação com a realização de lixiviação, como o proposto por Péricles (2013). A granulometria adotada nesses estudos foi abaixo de 6 mm.

#### 4.1.3. Obtenção de sílica vítrea

Em trabalho desenvolvido por Silva *et al.* (2016) foi obtido pó de quartzo para a produção de sílica vítrea, cuja pureza mínima exigida é de 99,90% de SiO<sub>2</sub>, utilizando a técnica de lixiviação ácida, tendo como objetivo a redução ou a eliminação por completo de impurezas como Fe, Al, K, Mn, Na, Li e Ti.

Um dos aspectos críticos da tecnologia de produção da sílica vítrea a partir da fusão do quartzo natural é a purificação da matéria prima. Apesar de ser um dos minerais mais abundantes da natureza, somente poucas regiões no mundo possuem reservas suficientes para fornecer o quartzo que possa minimizar o uso de processos químicos de purificação visando aplicações que exija alta pureza (HAUS, 2012 apud GUERRA, 2013).

O resíduo aqui estudado apresenta potencial para este uso, devendo-se ainda analisar outros possíveis contaminantes não analisados neste estudo e a viabilidade de purificação.

#### 4.1.4. Vidros

Segundo Babisk (2010) uma alternativa é a utilização de resíduos finos de serrarias, de rochas ornamentais, com granulometria menor que 100 µm, no desenvolvimento de vidros, visto que esses resíduos de quartzito possuem como constituinte majoritário a sílica (SiO<sub>2</sub>), tendo, portanto, grande potencial para ser utilizado na fabricação de vidros, pois industrialmente o conceito destes, pode-se restringir aos produtos resultantes da fusão de óxidos ou seus derivados e misturas, tendo geralmente como constituinte principal.

Uma outra alternativa é a utilização do resíduo do quartzito como fonte de sílica para produção de vidros especiais, como é o caso de vidros insulados, de proteção solar e proteção acústica.

## 5. Conclusão

O resíduo proveniente do beneficiamento do quartzito ornamental apresenta em sua composição 99,4 % de SiO<sub>2</sub> e teores baixos das impurezas destacadas para o uso como SiGM e sílica vítrea. No entanto, é necessário a escolha da técnica de beneficiamento para aumentar o teor de SiO<sub>2</sub>. Confirmado o aumento de teor de óxido de silício e a redução de impurezas não discriminadas na análise química do resíduo, será possível estudar a viabilidade econômica de sua utilização.

Um fator determinante a ser observado é a granulometria adequada para os usos em questão. Os resíduos do corte com fio, que podem ser coletados tanto na pedreira quanto na indústria de beneficiamento, apresentam uma granulometria muito fina, que permite seu uso direto na indústria. Já em se tratando dos resíduos grossos provenientes da lavra, esses precisariam de etapas prévias de

cominuição, com alto consumo de energia, o que em adição à distância das pedreiras de centros urbanos, poderia inviabilizar usos menos valorizados. Por esse motivo, a continuação do estudo de purificação dos resíduos para aumento do teor de SiO<sub>2</sub>, é de grande importância.

## 6. Agradecimentos

Agradeço à Nuria Fernández Castro pela orientação e dedicação para o desenvolvimento do projeto e ao CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. O setor brasileiro de rochas ornamentais. Apresentação em reunião na APEX. Brasília, 2 de março, 2017.

ARGONZ, R. **Purificação de Rejeitos de Lascas de Quartzo das Indústrias de Silício**. 2001. 101p. Tese (Doutorado). Faculdade De Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BABISK, M. P. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**. 2009. 90p. Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro (Brasil).

CID, T.P. *et al.* Caracterização e beneficiamento de quartzo e areia de quartzo da Bahia para produção de silício metalúrgico. In: Jornada de Iniciação Científica, 2014, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: 2014. p. 4.

DIAS *et al.* Beneficiamento do quartzo de Tanhaçu/BA visando a preparação de silício grau metalúrgico de alta pureza, HOLOS, Ano 30, Vol. 3, 2014 - Edição Especial - XXV ENTMME / VII MSHNT.

GUERRA, C. P. **Desenvolvimento de Sílica vítrea por fusão de chama a partir de lascas de quartzo brasileiro visando aplicações de alta transmitância no médio UV**. 2013. 88p. Tese (Doutorado). Faculdade De Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

KAKITANI *et al.*, ESTUDO DA TÉCNICA DE LIXIVIAÇÃO PARA A PURIFICAÇÃO DE PÓ DE QUARTZO BRASILEIRO. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012.

NÓBREGA *et al.* Caracterização física de resíduos de quartzitos para fabricação de grés porcelanato. In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, 2015, Fortaleza.

PÉRICLES, S. G. M. **Caracterização e Purificação de Quartzo para a Indústria Fotovoltaica**. 2013. 49p. Trabalho de conclusão de curso - Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio De Janeiro (Brasil).

RIBEIRO, W.S. Estudo da influência de adição de resíduo de quartzitos na resistência de cerâmica vermelha. In: Jornada de Iniciação Científica, 2012, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: 2012. p. 4.

SILVA, F. L. *et al.*, PURIFICAÇÃO DO PÓ DE QUARTZO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE LIXIVIAÇÃO ácida, XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016.

SOARES, *et al.* Beneficiamento e caracterização de quartzo para obtenção de silício grau metalúrgico, HOLOS, Ano 28, v.5, p. 8, 2012.

SOUZA & COSTA. Technological tests using quartzite residues as component of ceramic mass at the porcelain stoneware production. HOLOS, Year 31, Vol. 2, 2015.

# Estudo de solubilização de ouro utilizando tiosulfato produzido por rota biotecnológica

## Gold solubilisation Study using Thiosulphate out of biotechnological route.

**Thuanny Honório Soares**

Bolsista Capacitação Institucional, Técnico em Química, IFRJ

**Luís Gonzaga Santos Sobral**

Supervisor, Engenheiro Químico, Ph.D

### Resumo

Diversos processos podem ser utilizados na extração de ouro a partir de minérios. Na rota mais utilizada industrialmente, é realizado o beneficiamento do minério de ouro visando elevar o teor do metal, para, em uma etapa posterior o concentrado gerado ser submetido ao processo extrativo que consiste em uma lixiviação utilizando cianeto de sódio (cianetação). Considerando os efeitos danosos ao meio ambiente e os riscos inerentes ao transporte e manuseio de cianeto, diversos estudos vêm sendo realizados visando o desenvolvimento de rotas tecnológicas alternativas à cianetação como, por exemplo, a lixiviação com tiosulfato. Alguns estudos científicos têm descrito o acúmulo transitório de íons tiosulfato durante bio-oxidação do enxofre elementar por bactérias do gênero *Thiobacillus* em pH próximo à neutralidade. No intuito de realizar um estudo de lixiviação de ouro utilizando tiosulfato produzido por rota biotecnológica foi feito, em um primeiro momento, um pré-tratamento no minério (bio-oxidação) que visou reduzir o teor de sulfeto mineral. Para realizar o experimento de solubilização de ouro, isolou-se um micro-organismo capaz de oxidar enxofre, duas cepas desses micro-organismos foram isoladas, inoculando os sedimentos dos lagos do CETEM em caldo de tiosulfato seguido por dois sucessivos isolamentos de colônias simples em meio solidificado.

**Palavras chave:** Ouro, bio-oxidação, tiosulfato.

### Abstract

Several processes can be used for extracting gold from ores. In the most industrially used route, the gold ore beneficiation is carried out so as to increase the gold content, so that at a later stage the concentrate is submitted to the extraction process, which consists of a sodium cyanide leaching. Considering the harmful effects on the environment and the risks inherent to the transport and handling of cyanide, several studies have been carried out aiming at developing a technological alternative route to cyanide, such as leaching with thiosulphate. Some scientific studies have described the transient accumulation of thiosulphate ions during bio-oxidation of elemental sulphur by bacteria of the genus *Thiobacillus* at pH close to neutrality. In order to carry out a study of gold leaching using thiosulphate produced by biotechnological route, an initial pre-treatment in the ore (bio-oxidation) was made, which aimed at reducing the content of mineral sulphide. In order to perform the gold solubilisation experiment, a microorganism capable of oxidizing sulphur was isolated; two strains of these microorganisms were isolated, inoculating the lakes sediments of CETEM in thiosulphate broth followed by two successive isolations of single colonies in solidified medium.

**Key words:** Gold, bio-oxidation, thiosulphate.

## 1. Introdução

Ao longo da história, sabe-se que o ouro é um metal de grande importância, podendo ser aplicado em diversos setores; desde então a exploração dele se torna muito intensa, fazendo com que os jazimentos minerais que contém altos teores nesse metal se esgotem com o decorrer do tempo. Dessa forma há a necessidade de um beneficiamento do minério de ouro envolvendo processos físicos e químicos, visando à obtenção da substância mineral de interesse.

Atualmente o processo mais comum para extração do ouro é a lixiviação com o uso do cianeto de sódio (NaCN). A cianetação é uma técnica conhecida desde o final do século passado, 1887 e, até hoje, é o processo mais utilizado pela maioria das mineradoras do mundo. O cianeto, quando na presença de um agente oxidante, o oxigênio do ar atmosférico, tem a capacidade de oxidar e dissolver o ouro produzindo um sal solúvel à base de ouro, sódio e cianeto. Entretanto o cianeto de sódio é um composto altamente tóxico e pode ser letal ao homem e ao meio ambiente.

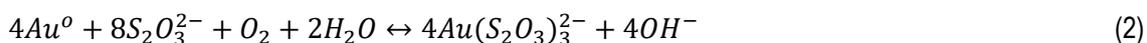
Diversos estudos vêm sendo realizados visando o desenvolvimento de rotas tecnológicas alternativas à cianetação como, por exemplo, a lixiviação com tiosulfato. Em escala industrial, o tiosulfato de sódio é produzido, principalmente, a partir de efluentes líquidos da fabricação do sulfeto de sódio ou corantes de enxofre. Um dos principais problemas da lixiviação com tiosulfato é o elevado consumo desse reagente durante a extração; além disso, o processo é geralmente lento (HILSON e MONHEMIUS, 2005)

Nos processos biológicos de oxidação de compostos reduzidos de enxofre, o tiosulfato é produzido, como um intermediário de reação.

De acordo com Madigan et. al., (2004) ocorre a geração de tiosulfato durante a bio-oxidação do enxofre elementar por bactérias dos gêneros *Thiobacillus* e *Acidithiobacillus*, conforme a Equação 1, a seguir.

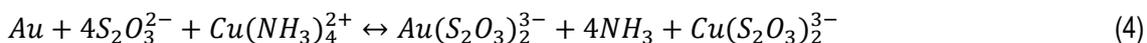
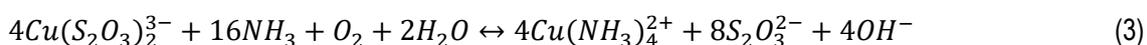


Em pH baixo (inferior a 4) o tiosulfato é instável e sua taxa de decomposição química depende da concentração. Nas culturas em ambiente limitado em tiosulfato, a taxa de decomposição química é insignificante em comparação à taxa de bio-oxidação do tiosulfato devido às baixas concentrações de substrato residual. Da mesma forma, se o ouro estiver presente no sistema, para formar um complexo estável com o tiosulfato, que reage com o ouro, na presença de oxigênio, antes de ser oxidado fazendo, dessa forma, com que o ouro em seu estado elementar ( $Au^0$ ) seja solubilizado. O ouro se dissolve em solução alcalina de tiosulfato usando o oxigênio dissolvido como agente oxidante para formar o complexo com Au(I), como mostra a Equação 2, a seguir.



Para que a reação de solubilização do ouro aconteça é necessário, ainda, a presença de oxigênio que é o agente oxidante. O tiosulfato atua como agente complexante da reação para formar um complexo aniônico com íons Au(I).

A taxa de dissolução depende das concentrações de tiosulfato e oxigênio e da temperatura. Essa taxa de lixiviação é aumentada na presença de cobre (*i.e.*, soluções amoniacais de tiosulfato de cobre), como demonstrado por Zipperian *et al.*, 1986, que propuseram a seguinte reação (Equações 3 e 4):



Nos minérios que contêm elevados teores de sulfetos minerais, uma prática comum é realizar um pré-tratamento que pode ser a ustulação, lixiviação sob pressão ou bio-oxidação. Neste estudo, o pré-tratamento utilizado foi a bio-oxidação que envolve a ação de micro-organismos capazes de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre. Trata-se de bactérias acidofílicas que promovem um processo natural de dissolução de sulfetos minerais, disponibilizando os metais, constituintes dessas espécies mineralógicas, em suas formas iônicas solúveis (Rojas, 1998).

## 2. Objetivo

Avaliar a solubilização de ouro a partir da utilização de tiosulfato produzido por rota biotecnológica com controle analítico do processo.

## 3. Material e Métodos

O pré-tratamento do minério de ouro consistiu na bio-oxidação utilizando um micro-organismo capaz de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre cultivado sob temperatura de 35°C. Esse tratamento teve como objetivo reduzir o teor de sulfeto mineral contido no minério, e, dessa forma, aumentar a eficiência do processo extrativo, visto que sulfetos minerais também reagem com o reagente utilizado na lixiviação do ouro.

Previamente ao ensaio de bio-oxidação foi feita a adaptação do micro-organismo a partir de subcultivos sucessivos nos quais se aumentava, gradativamente, a quantidade de minério de ouro enquanto se reduzia, na mesma proporção, a concentração de fonte solúvel de energia. Dessa forma, o micro-organismo se acostumou a utilizar, como fonte de energia, os sulfetos minerais contidos no minério. Uma vez adaptado, o cultivo foi utilizado no experimento de bio-oxidação que foi realizado em frasco Erlenmeyer contendo os sais básicos do meio de cultivo MKM [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 g.L<sup>-1</sup>; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,4 g.L<sup>-1</sup> e K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,04 g.L<sup>-1</sup>] dissolvidos em água destilada e com pH ajustado para na faixa de 1,7 a 1,8 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A esse sistema foi adicionado 10% p/v de minério de ouro. Os frascos foram incubados sob temperatura de 35°C e agitação orbital de 150 rpm, por um período de 21 dias. Como monitoramento do processo foram feitas medidas de pH e Eh, além das amostragens para análise das concentrações de Ferro e Sulfato.

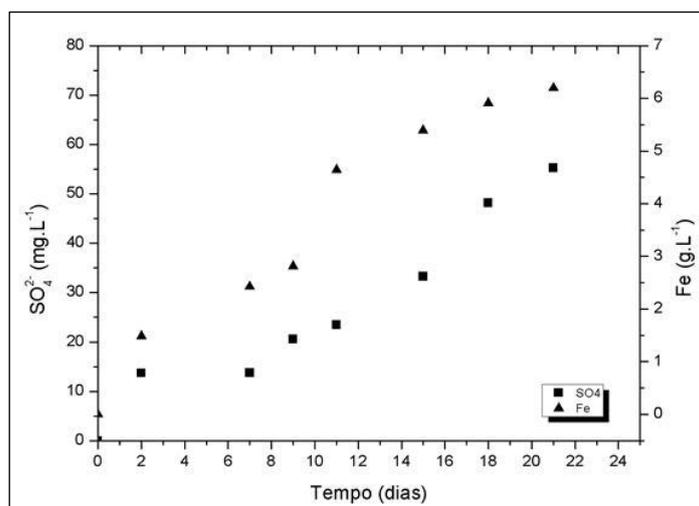
Para os ensaios de lixiviação do ouro será utilizada a rota biotecnológica; para tanto será utilizada uma bactéria oxidante de enxofre, mais especificamente do gênero *Thiobacillus*. Sabendo que é possível obter

esse micro-organismo a partir de lama, solo e sedimento, inoculou-se amostras de solo em frascos Erlenmeyers contendo meio de cultura S6 [ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : 1,2 g.L<sup>-1</sup>;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,205 g.L<sup>-1</sup>;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 0,1 g.L<sup>-1</sup>;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,04 g.L<sup>-1</sup> e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0,02 g.L<sup>-1</sup>] (HUTCHINSON, 1965) com pH ajustado para 6,6 e autoclavado a 120 °C durante 20 minutos. Os frascos foram incubados sob temperatura de 30°C e agitação orbital de 150 rpm e, para evitar a decomposição do tiosulfato, os cultivos foram mantido ao abrigo da luz (envolvidos por folha de alumínio). A cada três dias, uma propagação 2% v/v era feita em meio de cultivo S6 recém preparado. Após quatro propagações, os melhores cultivos foram isolados fazendo-se diluição seriada de uma alíquota do cultivo em solução salina (NaCl 0,85 %). As diluições foram plaqueadas em meio S6 solidificado com 12 g.L<sup>-1</sup> de agarose.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.1. Experimento de bio-oxidação

Durante os 21 dias de processo observou-se a contínua solubilização de ferro e de enxofre, conforme mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Solubilização de Ferro e de enxofre no experimento de bio-oxidação de minério de ouro.

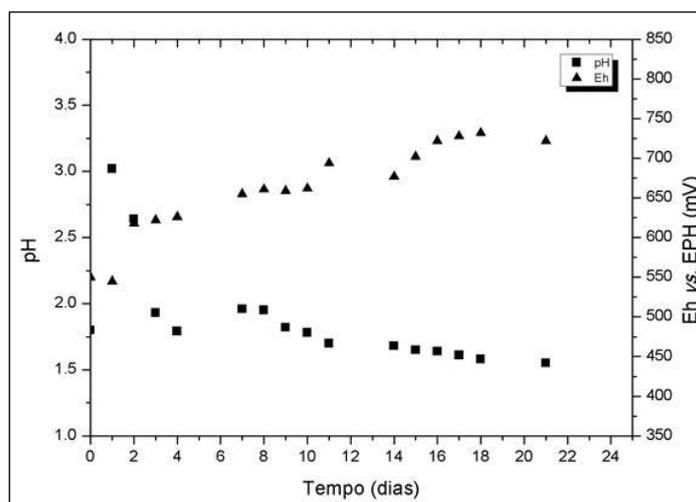
Os micro-organismos oxidante de ferro promoveram a dissolução da pirita e da arsenopirita que compõem o minério em estudo, conforme mostra as Equações 5 e 6 (Oliveira, 2009).



O sulfato férrico, gerado a partir da Equação 36, é um eficiente agente lixiviante/oxidante, capaz de promover a dissolução de sulfetos minerais em geral, retornando ao estado ferroso, como mostra a Equação 7 (YAHYA e JOHNSON 2002).



A Figura 2 mostra a variação de pH ao longo do experimento. Nota-se a elevação do pH durante as primeiras 24 horas do seu início, sendo necessário adicionar uma quantidade de ácido equivalente a 24 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por tonelada de concentrado para ajustar o pH para 1,8.

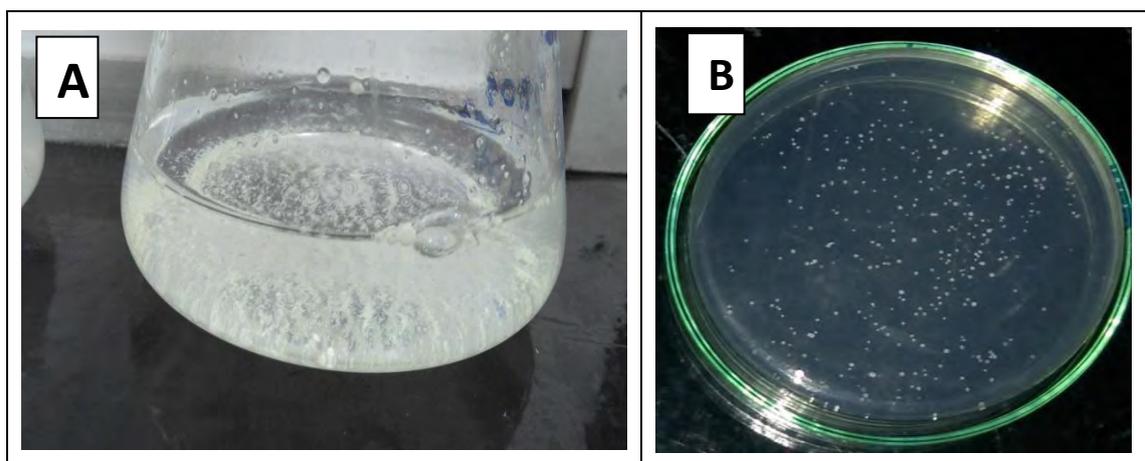


**Figura 2.** Variação de pH e de potencial redox no experimento de bio-oxidação de minério de ouro.

À medida que o processo oxidativo acontece, ocorre a geração de ácido no sistema reacional como consequência da reação de oxidação da pirita e, dessa forma, o pH se mantém em valores inferiores a 3,0 que é apropriado para evitar a precipitação de íons férricos que podem comprometer a eficiência do processo.

#### 4.2. Isolamento de *Thiobacillus* sp.

Dentre todos os isolados, a cepa denominada AGA-A foi considerada o melhor cultivo por apresentar maior turvação do meio (Figura 3A) e maior número de células, sendo alcançada cerca de 10<sup>8</sup> células/mL de caldo de tiosulfato. A partir do isolamento de colônias simples, em meio solidificado agarose, obteve-se colônias de aspecto esbranquiçado que promoviam depósito de enxofre (Figura 3B).



**Figura 3.** Cultivo enriquecido de bactéria oxidante de enxofre (A); e Colônias dos isolados oxidantes de enxofre (B).

Na continuidade do estudo, esses isolados serão submetidos ao procedimento de identificação metabólica de acordo com métodos descritos na literatura por Hutchinson *et al.*, e serão utilizados em ensaios de lixiviação do minério que foi submetido ao processo de bio-oxidação.

## 5. Conclusão

O micro-organismo oxidante de ferro utilizado no experimento de bio-oxidação foi capaz de solubilizar parte do ferro e do enxofre contido no minério na estrutura de sulfetos minerais. Com a redução do teor de sulfetos, pretende-se aumentar a eficiência do processo de extração de ouro, estudo que será realizado na continuidade do projeto.

A partir da inoculação de amostras de lama em meio de cultivo contendo sais inorgânicos como fonte de nutrientes e tiosulfato como única fonte de energia, foi possível isolar bactérias oxidantes de enxofre. Tais micro-organismos serão, na continuidade do estudo, utilizados em experimentos de lixiviação de minério de ouro com produção biológica (*in situ*) de tiosulfato.

## 6. Agradecimentos

Gostaria de primeiramente agradecer pela oportunidade dada a mim pelo CNPq, pois sem este apoio esta pesquisa não seria possível. Agradeço também aos meus orientadores Luís Sobral e Débora Monteiro pela orientação acadêmica, ao CETEM pela infraestrutura, a COAMI pelas análises, e a Andriela Dutra pelo apoio ao longo do ano.

## 7. Referências Bibliográficas

- HILSON, G., MONHEMIUS, A. J. "Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?", **Journal of Cleaner Production**, 2005.
- MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., PARKER, J., **Microbiologia de Brock**, São Paulo: Prentice Hall, 2004;
- OLIVEIRA, D. M.. Potencial do tensoativo biológico (Ramnolípido) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre. 2009. 94f. Dissertação, Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- YAHYA A., D.; JOHNSON B. Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 181– 188, 2002;
- ZIPPERIAN, D., RAGHAVAN , S. & WILSON, J. P. (1986), Thiosulphate technology for precious metal recovery. *Presentation at 115<sup>th</sup> AIME Convention, New Orleans, March 1986.*