



**XXVI JIC**  
**II JIDTI**

A XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do CETEM

ANAIS  
31 JULHO  
01 AGOSTO  
02 AGOSTO  
**2018**



Rio de Janeiro  
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

## **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

**Gustavo Zarif Frayha**

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

**Isabela Sbampato Batista Reis de Paula**

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

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

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Durval Costa Reis**

Coordenador de Administração - COADM

**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 do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais – COAMI

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**XXVI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA e II JORNADA DE  
INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO**

26 anos incentivando novos talentos para o setor mineral

Rio de Janeiro, 31 de julho, 01 e 02 de agosto de 2018

Copyright © 2018 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 INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

### **Coordenadora**

Dra. Ellen Cristine Giese

### **Vice-Coordenador**

Dr. Elves Matiolo

### **Membros**

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino  
Renata Queiroz Affonso  
Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

## **COMISSÃO EXTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**

Eduardo Albuquerque Brocchi (PUC-Rio) - Presidente da Comissão de Avaliação  
Antonio Carlos A. da Costa (UERJ e MAST)  
Antonio Gutiérrez Merma (PUC-Rio)  
Ciro Alexandre Ávila (UFRJ)  
Emílio Velloso Barroso (UFRJ)  
José Antonio Sena do Nascimento (IBGE)  
José Carlos D'Abreu (PUC-Rio)  
José Farias de Oliveira (UFRJ)  
Renata Antoun Simão (UFRJ)

### **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**

Rodrigo Augusto e Silva

### **CATALOGAÇÃO NA FONTE**

Ana Maria Silva Vieira de Sá  
CRB7 3982

### **Informações:**

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

---

Jornada de Iniciação Científica (26.:2018-Rio de Janeiro)  
Anais da XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação  
em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Coord. Ellen Cristine Giese e  
Elves Matiolo. \_Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.  
205 p.: il. (Jornada de Iniciação Científica, 31 de julho, 01 e 02 de agosto)  
1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Giese,  
Ellen Cristine (Coord.). III. Matiolo, Elves. (Coord.). IV. Título.

ISBN 978-85-8261-084-8

CDD-001.4

---

## PREFÁCIO

É com satisfação que apresentamos os Anais da XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (XXVI JIC & II JIDTI) promovida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) nos dias 31 de julho, 01 e 02 de agosto de 2018 no Auditório Prof. Roberto Villas-Bôas, na sede do CETEM. São 41 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. Os mais de 50 autores envolvidos nesses trabalhos mostram a importância do desenvolvimento científico, com foco na inovação tecnológica para o setor minerometalúrgico, o que está de acordo com a missão institucional do CETEM.

Durante a XXVI JIC & II JIDTI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas de IC, IDTI e estagiários no CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 41 comunicações orais públicas, constituindo-se num mecanismo de socialização do conhecimento e de aprimoramento das pesquisas, por meio das arguições realizadas pelos membros da banca, a qual foi composta pelos professores e pesquisadores Eduardo Albuquerque Brocchi (PUC-Rio), Presidente da Comissão de Avaliação, Antonio Carlos A. da Costa (UERJ e MAST), Antonio Gutiérrez Merma (PUC-Rio), Ciro Alexandre Ávila (UFRJ), Emílio Velloso Barroso (UFRJ), José Antonio Sena do Nascimento (IBGE), José Carlos D'Abreu (PUC-Rio), José Farias de Oliveira (UFRJ) e Renata Antoun Simão (UFRJ). A presente edição contou com uma sessão de apresentações orais em língua inglesa, com a participação de 7 bolsistas.

É importante destacar que no período 2017/2018 o CETEM contou com 23 bolsistas CNPq-PIBIC e 22 bolsistas CNPq-PIBITI. Os bolsistas foram oriundos das seguintes instituições de ensino do Estado do Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Universidade Unigranrio (UNIGRANRIO), Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO).

A palestra de abertura da XXVI JIC & II JIDTI foi realizada pelo Prof. Dr. Luiz Davidovich, Presidente da Academia Brasileira de Ciências e professor do Instituto de Física da UFRJ. Dr. Hugo Aguilaniu, Diretor Presidente do Instituto Serrapilheira, proferiu palestra Master no último dia do evento.

O Coral da COPPE (UFRJ), sob a regência de Danielly Souza, interpretou canções de Djavan (Sina); Adoniram Barbosa (Tiro ao Álvaro); Paralamas do Sucesso (Lanterna dos Afogados); e Tim Maia (Não quero dinheiro).

Os melhores trabalhos da XXVI JIC & II JIDTI de acordo com a banca avaliadora foram:

- **Destaque dos destaques**

“*Caracterização mineralógica do minério carbonatítico de elementos terras raras de CATALÃO P*”, apresentado pela aluna Gabriela Pereira Silva, orientada por Reiner Neumann.

- **Destaque Iniciação Científica**

“*Contribuição ao estudo da cinemática do processo de polimento de rochas ornamentais com auxílio de ferramenta computacional*”, apresentado pelo aluno Rodrigo Lopes Arcanjo, orientado por Leonardo Lyrio.

- **Destaque Iniciação Tecnológica**

“*Estudo de otimização do circuito de beneficiamento para o minério fósforo uranífero de Santa Quitéria*”, apresentado pela aluna Suzanne Marques Freire de Mello, orientada por Elves Matiollo.

- **Destaque na Sessão em Inglês**

“*Decision making and the e-waste reverse logistics: identifying urban mining in the Rio de Janeiro state, Brazil*”, apresentado pela aluna Marianna de Souza Oliveira Ottoni, orientada por Lúcia Xavier.

- **Destaque Iniciação Tecnológica**

“*Preservation of CETEM’s technical memory through the creation of a database for the minerals, ores and rocks collection*”, apresentado pelo aluno Pedro Correia Pessano, orientado por Luiz Carlos Bertolino.

- **Menção Honrosa**

“*Lixiviação de minério aurífero: uma abordagem biotecnológica*” apresentado pela aluna Andriela Dutra Norberto de Oliveira, orientada por Luis Sobral.

“*Avaliação do ciclo de vida do pós-uso da construção civil: um estudo de caso da demolição no Rio de Janeiro*”, apresentado pela aluna Camilla Martins de Almeida Figueiredo Rangel, orientada por Francisco Mariano.

“*Avaliação da conservação e restauro de monumentos históricos do Rio de Janeiro: ameaça ou esperança?*”, apresentado pelo aluno Daniel Silva Barbutti, orientado por Roberto Carlos da Conceição Ribeiro.

- **Prêmio ABIROCHAS**

“*Caracterização e modificação térmica da rocha flogopitito para aplicação na agricultura*” apresentado pela aluna Tainara Cristina de Assis, orientada por Adão Benvindo da Luz.

Com a realização da XXVI JIC & II JIDTI e publicação destes anais, encerramos mais um ciclo de aprendizado e desenvolvimento científico e tecnológico pelos bolsistas do CETEM, que culmina na disseminação do conhecimento e colabora na formação de alunos aptos tanto para a carreira científica quanto para o mercado de trabalho. A comissão organizadora e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Fernando A. Freitas Lins  
Diretor do CETEM

Ellen Cristine Giese  
Coordenadora do Programa Institucional PIBIC e PIBITI

**POTENCIAL TÓXICO DE DISTINTOS COMPARTIMENTOS  
GEOMORFOLÓGICOS IMPACTADOS PELO ROMPIMENTO DA  
BARRAGEM DE FUNDÃO EM MARIANA (MG)**

**TOXICITY OF DISTINCT GEOMORPHIC COMPARTMENTS IMPACTED  
BY THE BREAKING OF THE FUNDÃO DAM IN MARIANA (MG)**

**Aline Freire Serrano**

Aluna de Graduação da Geografia, 7º período, Universidade Federal do  
Rio de Janeiro Período PIBIC: Agosto de 2017 a julho de 2018,  
afserrano16@gmail.com

**Zuleica Carmen Castilhos**

Orientador, Geoquímica Ambiental, D.Sc.  
zcastilhos@cetem.gov.br

**Ricardo Gonçalves Cesar**

Co-orientador, Geoquímica Ambiental, D.Sc.  
ricardogc.geo@gmail.com

**RESUMO**

O presente trabalho trata da avaliação ecotoxicológica preliminar de materiais oriundos de pilha de rejeitos e de distintos compartimentos geomorfológicos (sedimento de fundo, planície de inundação, terraço fluvial) impactados pelo rompimento da Barragem de Fundão (Mariana, MG), com base em bioensaios agudos e de fuga com minhocas (*Eisenia andrei*). Os bioensaios foram realizados conforme protocolo padrão (ISO). Ao final do bioensaio agudo, avaliou-se a mortalidade e perda da biomassa corporal dos organismos sobreviventes. No teste de fuga, foi avaliada a perda de função habitat do solo, para 80% de fuga. Os resultados apontam mortalidade e ganho significativo de biomassa para os organismos expostos à pilha de rejeito, e que pode estar associado à formação de edema por retenção de água. A exposição ao sedimento de fundo causou a maior perda de biomassa. Com exceção do material coletado na planície fluvial, todas as amostras foram capazes de limitar a função de habitat do solo. Por fim, exceto para planície fluvial, os materiais avaliados foram tóxicos aos organismos testados.

**Palavras chave:** bioensaio, minhoca, rejeitos.

**ABSTRACT**

This study consists of a preliminary ecotoxicological evaluation of wastes and distinct geomorphic compartments (bottom sediment, flood plain and fluvial terrace) impacted by the broken of Fundão dam in Mariana (MG), based on acute and avoidance bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*). The bioassays were performed according to standard protocols (ISO). By the end of the acute bioassay, mortality and biomass changes were evaluated. In the avoidance test, the limited habitat function of the soil was evaluated, for values higher than 80% of avoidance responses. The results revealed significant mortality and increase of biomass for the organisms exposed to the wastes, and this fact might be associated with the exposure to high levels of sodium, which is used in the mineral processing. The bottom sediment was the geomorphic compartment that showed the highest loss of biomass. Except the materials collected in the flood plain, all the samples caused significant avoidance responses on the organisms, limiting soil habitat function. Finally, except for the flood plain, all the materials were toxic to the earthworms.

**Keywords:** bioassay, earthworm, wastes.



## 1. INTRODUÇÃO

Em novembro de 2015, o Brasil presenciou um desastre/crime socioambiental sem precedentes em sua história: o rompimento da barragem do Fundão (Mariana, MG), com o despejo de 34 milhões de metros cúbicos de rejeito da exploração de minério de ferro pela Mineradora Samarco S.A, uma joint-venture da Vale e da anglo-australiana BHP Billiton. Os impactos agudos (Silva et al. 2015) e crônicos à bacia do Rio Doce e a seus habitantes dificilmente serão mensurados em sua totalidade e complexidade. A extração de ferro em itabiritos de idade paleoproterozóica, ricos em ferro e sílica, é seguida de beneficiamento mineral, sendo que a flotação envolve a adição de soda cáustica (NaOH), amidas e aminas, com geração de rejeitos lamosos de elevado pH e hematita residual.

Diante deste cenário, é de suma importância o mapeamento dos depósitos de rejeitos distribuídos pela bacia do Rio do Doce, o que inclui a identificação dos compartimentos geomorfológicos mais propícios à acumulação destes materiais tendo em vista processos de transporte e sedimentação. A identificação da toxicidade pode ser realizada com base em bioensaios com organismos de solo, como complemento às análises químicas, visando uma compreensão mais ampla do risco ecológico. Neste sentido, as minhocas (*Eisenia andrei* e *Eisenia fetida*) são largamente utilizadas como organismos-teste em bioensaios para estimativa da toxicidade e biodisponibilidade de agentes tóxicos em ecossistemas terrestres (Cesar et al., 2014).

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho propõe a avaliação preliminar da toxicidade de materiais oriundos de distintos compartimentos geomorfológicos impactados pelo rompimento da Barragem de Fundão no vale fluvial do córrego Gualaxo do Norte.

## 3. METODOLOGIA

As amostras foram coletadas em três pontos distintos na sub-bacia do Rio Gualaxo do Norte, tributário do Rio do Carmo que deságua no Rio Doce: um ponto atingido pela lama (P1), um segundo ponto de pilha de rejeito (P2) e o outro ponto sem influência da lama (referência) (P3). Todas as coletas foram realizadas em Junho/2017, utilizando uma pá de plástico e sacolas plásticas para armazenar e transportar as amostras até o laboratório. No ponto P1, foram coletadas três amostras: uma amostra de sedimento de fundo, uma amostra na planície de inundação e outra no terraço fluvial. A amostragem foi efetuada no vilarejo de Paracatu de Baixo (20°18'11.6"S 43°13'55.2"W). No ponto P2, foi colhida uma amostra de pilha de rejeito (lama que foi retirada das casas e da área urbana do vilarejo de Paracatu de Baixo – 20°18'24.4"S 43°13'33.4"W). No ponto P3, foram coletadas duas amostras, para referência de área não contaminada: uma amostra na planície de inundação e outra no terraço fluvial (20°17'37.6"S 43°16'38.6"W). Tendo em vista a granulometria extremamente grosseira dos sedimentos de fundo, os mesmos não foram coletados para referência. No laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente. Após este período, cada amostra foi desagregada passando por uma peneira de nylon de 2 milímetros.

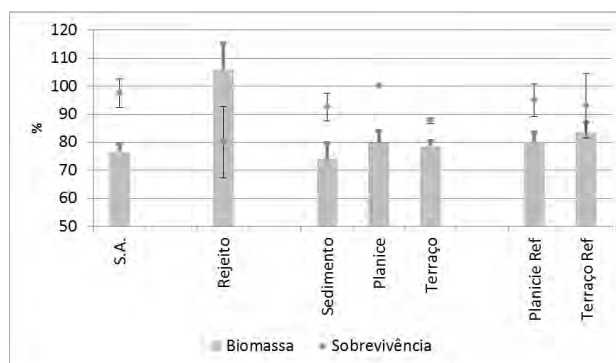
O bioensaio agudo com minhocas (*Eisenia andrei*) seguiu as normas da ISO (1998). O teste foi realizado com 4 réplicas, sob iluminação constante e temperatura controlada (20 ± 2°C). Dez (10) minhocas adultas (com clitelo desenvolvido) com peso semelhante foram expostas a cada réplica de 0,5kg de material teste (umedecido para 40-60% da capacidade de retenção de água). Antes serem introduzidas no ensaio, as minhocas foram previamente purgadas (para o esvaziamento do conteúdo intestinal) e pesadas. Após 14 dias de teste, foram avaliadas a incidência de morte e a variação da biomassa corporal dos organismos vivos. Os testes foram realizados com o material oriundo dos compartimentos estudados, isto é, sedimento de fundo, planície, terraço fluvial ou pilha de rejeito. Para o controle do ensaio foram preparados solos artificiais compostos por 70% de areia, 20% de caulim e 10% da fibra de casca de coco (GARCIA, M. V. B. 2004).

O ensaio de fuga com *E. andrei* foi realizado utilizando caixas plásticas (20cm de comprimento, 12cm de altura, e 5cm largura), divididas em duas seções de mesma área (ISO, 2008) com o auxílio de um divisor plástico. Uma seção é preenchida com solo-teste (material oriundo de um compartimento afetado pela lama, isto é, sedimento de fundo, planície, terraço fluvial ou pilha de rejeito) e a outra com solo não contaminado (solo artificial). Após a remoção deste divisor, 10 organismos adultos de peso semelhante são introduzidos na interface entre os solos. O teste foi executado com 3 réplicas, sob temperatura controlada ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e foto-período de luz: escuridão (16:8h). Após 48 horas, foi verificado o número de animais no solo-controle e no solo-teste. Quando mais de 80% dos organismos evitam o solo-teste, considera-se que o solo possui “função de habitat limitada” (ISO, 2008).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

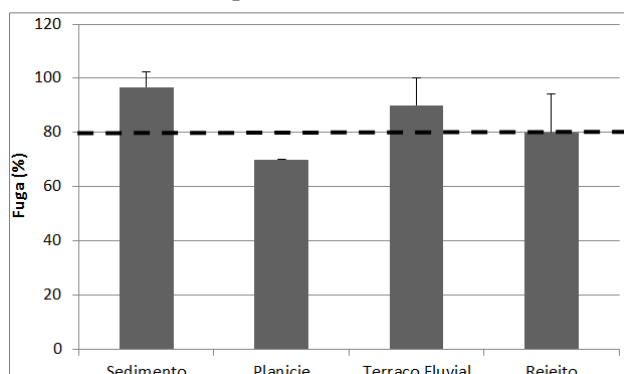
Os resultados referentes aos bioensaios agudos estão apresentados na Figura 1. A sobrevivência permanece acima ou próximo de 90%, com exceção da exposição ao material de pilha de rejeito, com redução significativa da sobrevivência (80% - Kruskal-Wallis,  $p < 0,05$ ). Os organismos sobreviventes desta exposição foram os únicos a incrementar sua biomassa corporal (acima de 100%). Uma hipótese é de que não se trata de ganho real de biomassa, mas de edema por acumulação excessiva de água tendo em vista a ingestão de altos teores de sódio (Na) oriundo dos rejeitos (utilizado durante o processo de beneficiamento mineral, por adição de NaOH). Bianchi (2013), ao estudar a toxicidade crônica de resíduos de mineração de bauxita (lama vermelha) para *E. andrei*, também relata o incremento da biomassa dos organismos-teste tendo em vista a exposição a altos teores de Na. Porém, a toxicidade deste referido resíduo foi muito mais elevada se comparada aos níveis encontrados neste trabalho. Nesta mesma linha, Serrano et al. (2017), ao estudarem a toxicidade aguda de sal marinho para *E. andrei* em Latossolo, também apontam para o aumento da biomassa dos animais por exposição a sais. A determinação dos teores de Na nos materiais está em andamento.

Em termos de perda de biomassa, houve perda maior em exposição para o sedimento de fundo (25%) em comparação à exposição à planície e ao terraço fluvial, cujas perdas foram semelhantes (em torno de 20%). Esta constatação indica que o sedimento fluvial de fundo, como esperado, é o compartimento mais impactado dentre os três estudados. A perda de biomassa por exposição à planície impactada pela lama é semelhante àquela encontrada na planície-referência. Porém, a perda de biomassa verificada na exposição ao terraço fluvial impactado é maior do que aquela obtida no terraço-referência. Esta última observação sugere que os rejeitos, aos serem depositados nos terraços fluviais durante as cheias, podem servir de material parental para os solos locais, alterando a composição dos mesmos e induzindo a ocorrência de efeitos adversos à fauna edáfica. Por outro lado, no caso da planície de inundação, por serem materiais mais recém-depositados, ainda não sofreram intemperismo intenso e, neste sentido, é provável que potenciais xenobiontes presentes nos rejeitos estejam menos biodisponíveis.



**Figura 1:** Sobrevivência e variações da biomassa de *E. andrei* expostas a materiais de distintos compartimentos geomorfológicos afetados pela lama, além de áreas referência (Ref). S.A. = solo artificial. As barras e os losangos indicam, respectivamente, as variações de biomassa e de sobrevivência, com os seus respectivos desvios-padrões.

Os resultados referentes aos bioensaios de fuga estão apresentados na Figura 2. Em concordância com os resultados de perda de biomassa corporal, a planície de inundação foi a única amostra a não perder a função de habitat. As demais amostras resultaram em fuga de 80% ou mais, dos organismos expostos, sugerindo o comprometimento da função de habitat do solo. A perda da função de habitat às minhocas implica na limitação de importantes serviços ecossistêmicos, tais como a aeração, a permeabilidade, a porosidade, a agregabilidade, o aumento da fertilidade, redução da susceptibilidade do solo à erosão hídrica, entre outros.



**Figura 2:** Percentagem de fuga de *Eisenia andrei* expostas aos materiais-teste oriundos de distintos compartimentos geomorfológicos impactados pela lama. A linha tracejada representa o limite para o comprometimento da função de habitat do solo.

## 5. CONCLUSÕES

Os materiais analisados indicam a ocorrência de efeitos tóxicos agudos às minhocas quando expostas à pilha de rejeito, ao sedimento de fundo e ao terraço fluvial, sendo que somente os rejeitos causaram efeito letal significativo. O material coletado na planície de inundação foi o único que não apresentou toxicidade aguda nestes ensaios. A determinação de metais pesados, de Na e análise granulométrica dos materiais encontram-se em andamento e subsidiarão interpretação dos dados ecotoxicológicos.

## 6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece à Dra. Zuleica Castilhos e ao prof. Ricardo Cesar (IGEO-UFRJ) pela orientação, bem como à prof. Mônica Marçal (IGEO-UFRJ) pelo suporte na coleta dos materiais. Agradece também ao CETEM e ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CESAR, R.G.; CASTILHOS, Z.C.; RODRIGUES, A.P.; BIDONE, E.D.; EGLER, S.G.; POLIVANOV, H. (Eco)toxicologia de Metais em Solos: Conceitos, Métodos e Interface com a Geoquímica Ambiental. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM: Série Tecnologia Ambiental, 2014. v. 1. 100p.

BIANCHI, M. 2013. Ensaios Ecotoxicológicos como Ferramenta para Avaliação do Impacto Ambiental de Resíduos de Mineração Sobre o Solo. **Tese de Doutorado (Agronomia)**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

ISO (International Organization for Standardization). Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) – Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO 11268-2. Geneva, Switzerland, 1998.

ISO (International Organization for Standardization). 2008. Avoidance Test for Testing the Quality of Soils and the Toxicity of Chemicals – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia foetida*). Geneva, ISO.

SERRANO, A.F.; TEIXEIRA, M.; ECKSTEIN, V.; VEZZONE, M.; CESAR, R.G. Influência da salinidade na ecotoxicidade de sedimentos dragados de sistemas estuarinos do Estado do Rio de Janeiro. **Anais da 8ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, 2017.**

SILVA, D.; FERREIRA, M.; SCOTTI, M. O maior desastre ambiental brasileiro: de Mariana (MG) a Regência (ES). **Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico**, v. 24, p.136-158, 2015.

# AVALIAÇÃO DOS EFEITOS TÓXICOS EM ORGANISMOS TERRESTRES EXPOSTOS A SOLUÇÕES DE DOIS ELEMENTOS DO GRUPO DOS LANTANÍDEOS

## ASSESSMENT OF TOXIC EFFECTS ON TERRESTRIAL ORGANISMS EXPOSED TO SOLUTIONS OF TWO ELEMENTS OF THE LANTHANIDE GROUP

**Amanda de Fátima Gomes de Oliveira Clementino**  
Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 5º período,  
Universidade UNIGRANRIO Período PIBIC ou  
PIBITI/CETEM: setembro de 2017 a julho de 2018,  
amandafgoc@gmail.com

**Silvia Gonçalves Egler**  
Orientadora, Bióloga, M.Sc.  
segler@cetem.gov.br

**Tamine Martins Roldão**  
Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.  
troidao@cetem.gov.br

### RESUMO

O presente estudo avaliou os efeitos tóxicos, letais e sub-letais sobre os organismos terrestres *Eisenia andrei* (minhoca vermelha da Califórnia) e sementes de *Lactuca sativa* (alface), expostos a soluções sintéticas de lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) e samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ), dois elementos de terras raras (ETR). Foram realizados bioensaios ecotoxicológicos agudo e de fuga com *E. andrei* e brotamento com sementes de *L. sativa*. A  $\text{CE}_{50} = 1328,29$  ( $\text{IC}_{95\%} 1285,98 - 1372,00$ ) foi obtida no ensaio agudo de *E. andrei* com lantânio. No ensaio de fuga com lantânio, mais de 77% dos indivíduos fugiram para o solo controle. O pH no final do ensaio ficou abaixo de 4,84, o que pode ter provocado uma maior fuga dos indivíduos testados. Nos ensaios de brotamento com *L. sativa* com samário a  $\text{CE}_{50} = 256,12$  mg/kg ( $\text{IC}_{95\%} 217,09 - 302,17$ ) e a com lantânio  $\text{CE}_{50} 145,59$ mg/kg ( $\text{IC}_{95\%} 138,38 - 153,17$ ), indicando que lantânio é mais tóxico que samário. Novos ensaios serão realizados para avaliação dos ETRs individualmente e em misturas.

**Palavras chave:** lantânio; samário; ecotoxicidade

### ABSTRACT

The present study evaluated the ecotoxicity, lethal and sublethal effects on the terrestrial organisms *Eisenia andrei* (red earthworm) and seeds' emergence of *Lactuca sativa* (lettuce), exposed to synthetic solutions of lanthanum ( $\text{La}^{3+}$ ) and samarium ( $\text{Sm}^{3+}$ ), two rare earth elements (REE). Acute and avoidance ecotoxicological tests were performed with *E. andrei* and emergence of *L. sativa* seeds.  $\text{EC}_{50} = 1328.29$  ( $\text{CI}_{95\%} 1285.98 - 1372.00$ ) was obtained in the acute test of *E. andrei* with lanthanum. In the lanthanum avoidance test, more than 77% of the individuals chose the control soil instead of test soils. The pH at the end of the test was below 4.84, which may have caused a greater avoidance behavior of the test organisms. In the emergence seedlings test with samarium *L. sativa*  $\text{EC}_{50} = 256.12$ mg/kg ( $\text{CI}_{95\%} 217,09 - 302,17$ ) was less toxic than lanthanum  $\text{EC}_{50} = 145.59$  mg/kg ( $\text{CI}_{95\%} 138, 38 - 153, 17$ ). New tests will be performed for the evaluation of individually REE, and in mixtures.

**Keywords:** lanthanum; samarium; ecotoxicity.

## 1. INTRODUÇÃO

O grupo dos lantanídeos ou lantanoides é composto de 15 elementos químicos, que apresentam propriedades químicas e físicas bem semelhantes (MARTINS; ISOLANI, 2005). Juntamente com ítrio e escândio são conhecidos como elementos de terras raras (ETR) e formam parte do grupo 6 da Tabela Periódica. Podem ser encontrados em toda crosta terrestre e em quase todas as formações rochosas maciças, são mais abundantes do que elementos como a prata, ouro e os metais do grupo platina. No entanto sua purificação é mais difícil. Com base na configuração eletrônica, eles podem ser divididos em: leves, de lantânio a európio, que são considerados mais solúveis em água e pesados, de gadolínio a lutécio, considerados menos solúveis em água (SNELLER et al., 2000 *apud* GONZALEZ et al., 2014). A partir da década de 1970 os elementos de terras raras tiveram aumento no valor agregado, o que permitiu o desenvolvimento de seu atual uso (SOUZA FILHO; SERRA, 2014), como por exemplo, utilização na agricultura, na produção de energia renovável, metalurgia, fabricação de produtos de tecnologia de ponta, podendo inclusive, atuar em sistemas biológicos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O Japão e os Estados Unidos são os maiores consumidores mundiais de ETRs. Além da China, outros países como o Brasil, Índia, Austrália e Malásia vêm atuando na extração destes elementos (LOUREIRO; SANTOS, 2013). Tendo em vista a crescente utilização dos ETRs é de suma importância atentar-se ao descarte, pois se realizado de maneira inadequada, pode acarretar na bioacumulação nos ecossistemas terrestres e aquáticos.

A Ecotoxicologia foi definida por Truhaut (1977) como “o ramo da Toxicologia que estuda os efeitos tóxicos das substâncias naturais e artificiais, sobre os organismos vivos que constituem a biosfera”. Para a realização destes estudos, são aplicados bioensaios de toxicidade, padronizados nacional e internacionalmente, com o uso de bioindicadores (COSTA et al., 2008), no intuito de compreender o tipo e intensidade dos efeitos causados pela amostra ou substância em questão, sobre o organismo bioindicador estudado. Ainda existem poucas informações a respeito dos efeitos tóxicos de ETRs sobre a biota, aumentando assim a necessidade do desenvolvimento de pesquisas visando um melhor entendimento a respeito do tema e a prevenção dos riscos associados a sua disposição.

## 2. OBJETIVOS

Avaliar os efeitos tóxicos, letais e sub-letais (perda de peso) de soluções sintéticas de lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) e samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ), dois elementos de terras raras, sobre os organismos terrestres *Eisenia andrei* (minhoca vermelha da Califórnia) cultivados no LECOMIN/COPMA/CETEM e brotamento de sementes de *Lactuca sativa* (alface).

## 3. METODOLOGIA

O cultivo e os ensaios com o oligoqueta *Eisenia andrei* seguiram as normas ABNT– NBR 15537 (2014) e ASTM E1676 (2012). Os organismos foram cultivados, em esterco curado, trocado a cada 30 dias.

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares com o intuito de compreender o comportamento do pH nas amostras-teste ao longo do tempo. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições dos ensaios agudo, em solo artificial tropical (SAT) em lotes de 600 g (ASTM, 2012) dopados com soluções sintéticas de diferentes concentrações dos ETRs, preparadas a partir dos óxidos de lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ) e samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ) solubilizados com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

Para a realização dos ensaios agudo e de fuga, foram utilizados organismos adultos, com clítole bem desenvolvido, e massa individual entre 300 mg e 600 mg. No dia zero ( $T_0$ ) antes do início do ensaio as minhocas foram retiradas do cultivo, lavadas em água deionizada, secas com folhas de papel absorvente e pesadas individualmente, em seguida foram separadas em lotes de 10 organismos de massa semelhante distribuídos em caixas forradas com papel umedecido com água deionizada totalizando 180 organismos/ensaio, deixadas 24h para que seu conteúdo intestinal fosse eliminado. Ainda no  $T_0$ , o SAT foi umedecido com as soluções-teste e o

controle com água deionizada em volume equivalente a 40% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ISO, 2005) e deixados em repouso por 24 h para que as amostras estabilizassem.

No dia 1 do ensaio (T1) foram medidos o pH de todas as concentrações-teste e controle, em água deionizada (1:2,5), sendo que o do controle deveria estar entre  $6,0 \pm 0,5$ . Os lotes das concentrações-teste e do controle foram divididos em três réplicas de 200 g (agudo) ou 1500 g (fuga), e dispostas em béqueres de vidro de 600 mL, nos ensaios agudos, e em recipientes plásticos de 2,5L, nos ensaios de fuga. A distribuição dos grupos de minhocas por concentrações-teste e controle foi realizado de forma aleatória, através de sorteio. Cuidadosamente as minhocas foram depositadas sobre a superfície da amostra, e o recipiente teste devidamente fechado, certificando-se que há uma boa troca de ar.

No ensaio agudo, cada béquer foi coberto com filme plástico, preso com elástico e pequenos furos foram feitos para possibilitar a troca de ar. Todo o conjunto foi pesado, visando a reposição semanal de umidade por comparação de pesos. Os ensaios tiveram duração de 14 dias e foram mantidos à temperatura de  $21 \pm 2$  °C e fotoperíodo de 16h:8h claro:escuro. Após os 14 dias as réplicas foram vertidas em bandejas e as minhocas sobreviventes foram contadas e pesadas, por réplica. O ensaio é considerado válido se a mortalidade no controle for  $\leq 10\%$ .

No ensaio de fuga é avaliada a qualidade do solo como habitat e os efeitos dos ETRs no comportamento das oligoquetas. O T0 do ensaio foi realizado conforme descrito acima em relação à separação das minhocas. Neste ensaio os organismos-teste são expostos concomitantemente ao solo-teste e ao solo controle nos recipientes-teste e no duplo controle ao solo controle em ambos os lados. Na montagem dos recipientes-teste um divisor foi introduzido verticalmente para dividir o recipiente em duas sessões iguais, um lado foi preenchido com o solo controle e a outra metade com o solo-teste. Após, o divisor foi removido e 10 minhocas foram colocadas na linha de separação entre os diferentes solos testados. O ensaio teve duração de 48 h, à temperatura de  $21 \pm 2$  °C e fotoperíodo de 16h:8h claro: escuro. Após esse período o número de minhocas vivas em cada sessão/réplica foi contabilizado e o ensaio foi considerado válido se a média de oligoquetas encontradas em cada compartimento no duplo controle estivesse na faixa de 60 – 40%.

Os ensaios realizados com sementes de *Lactuca sativa* seguiram a norma ISO 17126 (2005), que consiste na observação do brotamento de 40 sementes, dispostas em recipientes plásticos de 15 cm de diâmetro contendo 100 g de areia fina (meio de crescimento com 0,4 a 0,8 mm de granulometria) sobre a qual foram dispostas as sementes que em seguida foram cobertas com 90 g de areia grossa (material de cobertura com 0,8 a 1,4 mm de granulometria). Este conjunto foi umedecido com cinco diferentes soluções-teste e o controle apenas com água deionizada. Foram montadas três réplicas por concentração-teste e controle, cada uma foi envolvida por sacos plásticos repletos de ar ambiente e fechados para evitar o escape da umidade. O ensaio teve duração de sete dias, em Câmara de Germinação a 21°C com fotoperíodo de 16h: 8h claro: escuro, sendo que os dois primeiros dias o ensaio foi mantido no escuro.

Diariamente o ar dos sacos foi trocado e as réplicas reposicionadas aleatoriamente dentro da Câmara de Germinação. Após os sete dias foram contabilizadas e pesadas as sementes germinadas por concentração-teste e controle. O ensaio foi considerado válido se o brotamento das sementes no controle for  $\geq 80\%$ .

As análises estatísticas descritivas, concentrações letais medianas (CL50) e concentrações efetivas medianas (CE50) foram calculadas nos programas, Excel 2010 e Trimmed Spearman-Kärber, respectivamente.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

No ensaio preliminar de pH com concentrações de zero (controle) a 1000 mg/kg de ETR o pH inicial da solução-estoque foi de 2,84. Após a diluição com água deionizada para a obtenção das concentrações-teste o pH foi para 5,07 no controle e 3,16 na maior concentração de ETR. Após a dopagem do SAT o pH inicial foi alterado para 5,66 a 4,27, no controle e na maior

concentração, respectivamente. Após 10 dias o pH medido foi de 5,91 – 4,65. No dia 15 os valores de pH estavam entre 7,41 a 5,56, já no dia 20 o pH variou de 7 a 7,5 demonstrando que o SAT dopado teve seu pH anteriormente ácido, aumentado até a neutralidade no decorrer do tempo nestas concentrações-teste.

As concentrações-teste utilizadas no ensaio agudo de *E. andrei* com lantânio foram: 0 mg/kg, 1000 mg/kg, 1250 mg/kg, 1500 mg/kg, 1750 mg/kg e 2000 mg/kg. Foi observado efeito tóxico agudo a partir de 1500 mg/kg, com CE50 = 1328,29 mg/kg (IC95% 1285,98 – 1372,00). O pH inicial variou de 8,04 no controle a 5,21 na maior concentração e o pH final variou de 8,84 no controle e 6,47 na concentração de 1500 mg/kg.

Para o ensaio com samário foram utilizadas as concentrações-teste: 0 mg/kg, 1000 mg/kg, 1100 mg/kg, 1200 mg/kg, 1300 mg/kg e 1400 mg/kg, porém não foi observado efeito tóxico agudo. Novo ensaio vai ser realizado com maiores concentrações-teste.

No ensaio de fuga acima de 77% dos organismos-teste fugiram para o solo-controle. Este comportamento pode ter sido influenciado pelo baixo pH observado nas concentrações-teste com médias de 4,88. Essa observação sugere que a dopagem do SAT com o lantânio tornou esse solo um habitat limitado para a sobrevivência das oligoquetas, causando efeitos comportamentais de fuga.

Para os ensaios de brotamento de sementes de alface (*L. sativa*) foram utilizadas as concentrações-teste de lantânio: 0 mg/kg, 100 mg/kg, 125 mg/kg, 150 mg/kg, 175 mg/kg e 200 mg/kg e nos de samário: 0 mg/kg, 100 mg/kg, 200 mg/kg, 300 mg/kg, 400 mg/kg e 500 mg/kg. A CE50 de lantânio foi 145,59 mg/kg (IC95% 138,38 – 153,17) e a de samário 256,12 mg/kg (IC95% 217,09 – 302,17). Lantânio foi mais tóxico do que samário sugerindo que as soluções sintéticas dos dois ETRs inibem o brotamento e crescimento da semente de alface.

## 5. CONCLUSÕES

Nos ensaios com lantânio e samário com brotamento de sementes de alface, lantânio foi o elemento mais tóxico. A mudança dos valores de pH de ácido para neutro quando em contato com o SAT após 20 dias indica que um intervalo maior de tempo entre dopagem e início do ensaio deve ser adotado para amostras sólidas quando a substância-teste são ETRs. Ensaios futuros com samário e misturas dos dois ETRs serão realizados, para melhor compreendermos os efeitos destes elementos sobre a biota terrestre em estudo.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Iniciação Científica, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela estrutura e equipamentos fornecidos, à S. Egler pela oportunidade, assistência e orientação ao longo deste projeto, à T. Roldão pela paciência e conhecimento transmitidos, à G. Heidelmann pela parceria durante a elaboração dos ensaios. À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções sintéticas fornecidas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 17512-1. **Qualidade do solo - Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento. Parte 1 – ensaios com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*).** Rio de Janeiro, ABNT ISSO, 2011. 26p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 15537. **Ecotoxicologia terrestre – Toxicidade aguda – Método de ensaios com minhocas (*Lumbricidae*).** Rio de Janeiro, ABNT, 2014. 17p.

ASTM E 1676-12, **Standard Guide for Conducting Laboratory Soil Toxicity or Bioaccumulation Tests with the Lumbricid Earthworm *Eisenia Fetida* and the Enchytraeid Potworm *Enchytraeus albidus*,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.



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.

GONZALEZ, V.; VIGNATI, D.; LEYVAL, C.; GIAMBERINI, L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry. **Environmental International**, v. 71, p. 148-157, 2014.

ISO – International Organization for Standardization. Soil quality – **Determination of the effects of pollutants on soil flora Screening test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa*)**. ISO 17126, 2005. 13p.

LOUREIRO, F.E.L.; SANTOS, R.L.C.(Ed.) **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Revista Prof. Iran Ferreira Machado. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 216 p.

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O.A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 1, p. 151-173, 1977.

# ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE GADOLÍNIO A PARTIR DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO EM REGIME CONTÍNUO

## STUDY FOR THE SEPARATION OF GADOLINIUM FROM CONTINUOUS LIQUID-LIQUID EXTRACTION

**Amanda Friasça da Costa**

Aluna de Graduação de Química Industrial 8º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2018,  
Amandafriasca26@gmail.com

**Ysrael Marrero Vera**

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.  
yvera@cetem.gov.br

### RESUMO

As terras - raras são elementos (ETRs) de grande importância no cenário mundial atual, sendo produzidas principalmente pela China. O Brasil, embora possua grandes reservas de tais elementos, apresenta baixos índices de produção dos mesmos. Por se encontrarem juntos na natureza e por possuírem propriedades químicas semelhantes é um grande desafio sua separação tornando importante o contínuo estudo desta etapa. A técnica de separação mais utilizada para tal é a extração líquido-líquido. Este trabalho é o seguimento ao estudo da separação dos ETRs Térbio e Gadolínio que se iniciou há um ano, quando foi definido o pH da alimentação e qual extratante e sua concentração que resulta em uma separação mais efetiva em ensaios em batelada. Neste trabalho definimos os parâmetros para a operação de extração em regime contínuo destes elementos e com esses parâmetros definidos fez-se essa extração em escala semi-piloto. Foi obtido uma elevada recuperação do Térbio na fase orgânica (92,9%) e um alto grau de pureza do Gadolínio no refinado (94,4%), tendo um fator de separação Tb/Gd igual a 24,6.

**Palavras chave:** Gadolínio, Térbio, extração por solventes, P507

### ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) are of great importance in the current world scenario, being produced mainly by China. Although Brazil has large reserves of such elements, Brazil has low production rates. Because they are found together in nature and because they possess similar chemical properties, their separation is a great challenge, making the continuous study of this stage very important. The most commonly separation technique used is liquid-liquid extraction. This work is the follow-up to the study of the separation of the rare earth Terbium and Gadolinium that began a year ago when the pH of the feed was defined and which extractant and its concentration resulted in a more effective separation in batch extraction experiments. In this work we define the parameters for the continuous extraction operation of these elements and with these defined parameters the Gd and Tb extractions were done in a semi-pilot scale. A high recovery of Terbium in the organic phase (92.9%) and a high purity grade of the Gadolinium in the raffinate (94.4%) was obtained, having a Tb/Gd separation factor of 24.6.

**Keywords:** Gadolinium, Terbium, solvent extraction, P507

## 1. INTRODUÇÃO

As terras raras vêm ganhando espaço, nas últimas décadas, no mundo devido a suas muitas aplicações em setores de alta tecnologia, e principalmente porque cerca de 95% das matérias-primas que contêm os elementos terras-raras e cerca de 97% dos óxidos de terras-raras são produzidas na China (LIMA, 2012), fazendo com que eles tenham o controle sob o preço desses elementos, e dessa forma acabam estimulando com que outros países que possuam reservas desses elementos comecem a estudá-los. O Brasil é um país que se enquadra nesse perfil, uma vez que possui grandes reservas de monazitas, um mineral com grande ocorrência de elementos terras-raras (SUMÁRIO MINERAL 2015).

Mas a obtenção desses elementos não é uma tarefa fácil devido à dificuldade de separação deles, isso porque são elementos da série dos lantanídeos que são conhecidos por terem propriedades químicas similares. Uma técnica muito comumente usada para essa separação é a extração por solventes utilizando extratantes organofosforados ácidos.

O elemento Gadolínio tem aplicação na área nuclear, uma vez que ao ser misturado com o óxido de urânio é possível alcançar um fluxo de nêutrons constante durante o tempo de vida do elemento combustível. O gadolínio também tem aplicação na área médica, sendo o complexo Gd-EDTA aplicado, como contraste, em pessoas submetidas ao exame de ressonância magnética (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

## 2. OBJETIVOS

Definir a razão A/O e o número de estágios necessários para a extração em regime contínuo dos ETRs Gadolínio e Tériboia partir da construção das isotermas de extração do Gd e Tb. Realizar a extração Gd/Tb em planta semi-piloto.

## 3. METODOLOGIA

O licor clorídrico de ETRs usado como alimentação tinha uma concentração média de  $Gd_2O_3$  17,30 g.L<sup>-1</sup>,  $Tb_4O_7$  11,30 g.L<sup>-1</sup> e ajustado a pH 2,0. O extratante empregado foi o éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) a 17% (v/v). O extratante, sua concentração e o pH do licor foram definidos em um estudo anterior (Costa et al, 2017).

As isotermas de extração foram obtidas a partir de um ensaio de extração em regime contínuo e em contra - corrente utilizando uma bateria de misturadores – de cantadores em série. O volume destes misturadores – decantadores é de 610 mL (240 mL decantador e misturador 370 mL). A concentração de cada ETR em fase aquosa e orgânica em cada estágio, após o estabelecimento do regime permanente, representa um ponto de equilíbrio da isoterma de extração. O tempo de contato das soluções aquosa e orgânica em cada célula é suficiente para alcançar o equilíbrio de extração em cada célula.

O refinado (fase aquosa após a extração) foi filtrado, primeiro em papel de celulose e depois em membrana de éster celulose de 0,2  $\mu$ m de tamanho de poro marca Química Moderna. O Gd e o Tb foram quantificados em fase aquosa a partir da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

O número de estágios e a razão A/O para extrair mais de 95% do elemento mais pesado (Tb) foi determinado aplicando a metodologia de McCabe-Thiele.

A partir das concentrações dos ETRs no refinado foi feita a isoterma de McCabe-Thiele e a partir dela se determinaram a razão A/O ideal e o número de estágios necessários para o teste em regime contínuo, que foi feito em uma planta semi-piloto de extração por solventes utilizando os parâmetros já mencionados.

A quantidade de cada elemento que foi extraída para a fase orgânica em cada célula de extração foi determinada utilizando a equação do balanço de massa (Equação 1). Outros parâmetros foram calculados como: porcentagem de extração acumulada nas células de extração (%E)

(Equação 2), a pureza do Térbio no extrato orgânico (Equação 3), pureza do Gadolínio no refinado (Equação 4) e a porcentagem de recuperação de cada elemento no circuito (%REC) (Equações 5 e 6).

$$[M]_{N(\text{org})} = A/O \times ([M]_{N+1(\text{aq})} - [M]_{N(\text{aq})}) + [M]_{N-1(\text{org})} \quad (1)$$

$$\%E = \frac{[M]_{\text{alim}} - [M]_{N(\text{aq})}}{[M]_{\text{alim}}} \quad (2)$$

$$\text{Pureza Tb (\%)} = \frac{[\text{Tb}]_{\text{extrato}}}{[\text{Gd}]_{\text{extrato}} + [\text{Tb}]_{\text{extrato}}} \times 100 \quad (3)$$

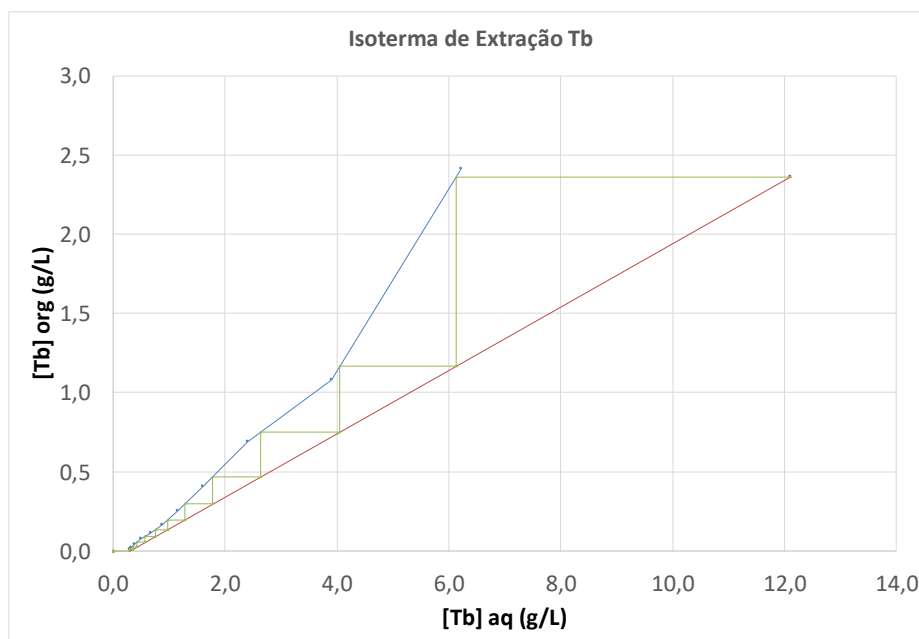
$$\text{Pureza Gd (\%)} = \frac{[\text{Gd}]_{\text{refinado}}}{[\text{Gd}]_{\text{refinado}} + [\text{Tb}]_{\text{refinado}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ REC}_{\text{Tb}} = \frac{[Q_m]_{\text{extrato}}}{[Q_m]_{\text{alim}}} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ REC}_{\text{Gd}} = \frac{[Q_m]_{\text{refinado}}}{[Q_m]_{\text{alim}}} \times 100 \quad (6)$$

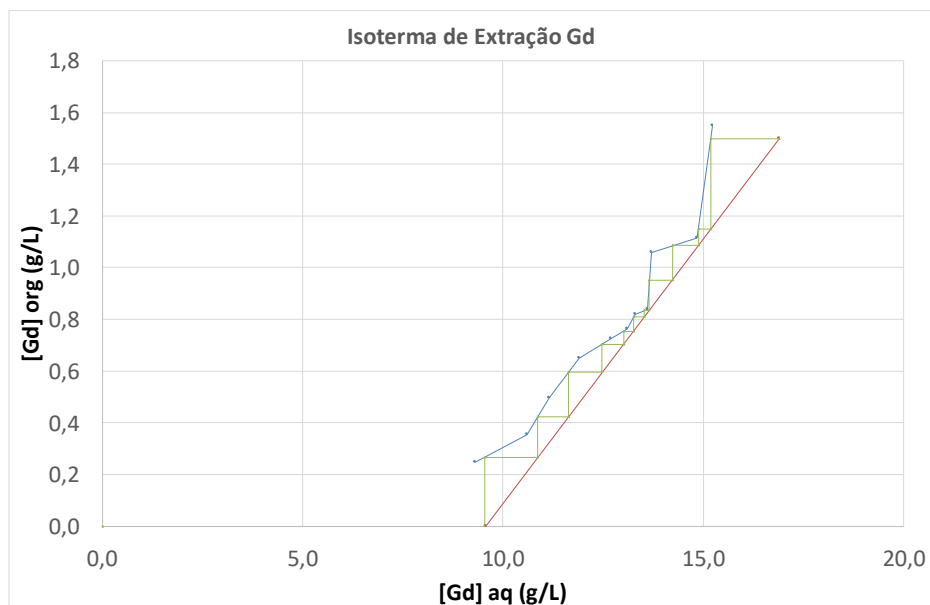
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de extração para Tb e Gd podem ser vistas nas Figuras 1 e 2. Teoricamente com 11 estágios e uma razão A/O 0,2 pode ser extraído 97,5% de Térbio e 43,4% de Gadolínio, a partir de um licor sintético de ETRs em pH 2,0 e concentração de extratante P507 17% v/v.



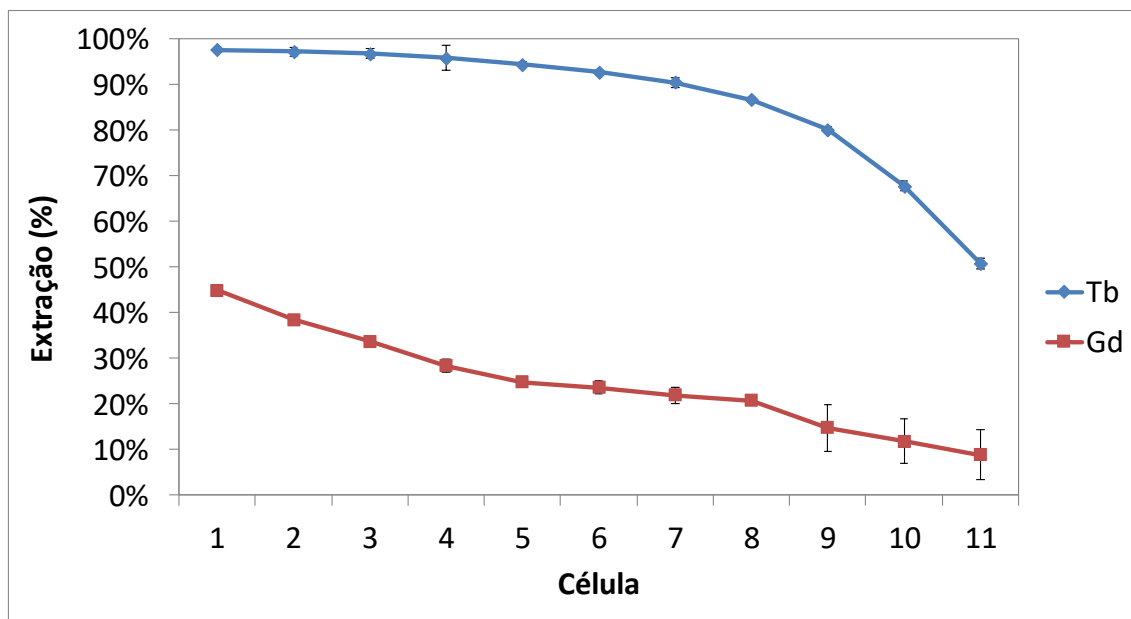
**Figura 1:** Isoterma de extração para o elemento Tb composição da alimentação  $[\text{Tb}_2\text{O}_3] = 11,30 \text{ g.L}^{-1}$  e  $[\text{Gd}_2\text{O}_3] = 17,30 \text{ g.L}^{-1}$  em pH 2,0.

Depois de definidos a razão A/O e o número de estágios foi realizado o teste de extração em regime contínuo (Figura 3).



**Figura 2:** Isoterma de extração para o elemento Gd composição da alimentação  $[Tb_2O_3] = 11,30 \text{ g.L}^{-1}$  e  $[Gd_2O_3] = 17,30 \text{ g.L}^{-1}$  em pH 2,0.

No ensaio de extração em regime contínuo, utilizando uma razão A/O de 0,19 e 11 estágios de extração, foram obtidas uma extração do elemento mais pesado de  $97,6 \pm 1,0\%$  e do mais leve  $44,0 \pm 2,2 \%$  com um fator de separação igual a  $24,6 \pm 1,5$ .



**Figura 3:** Valores de extração acumulados de Gd e Tb obtidos na planta de extração líquido – líquido.

**Tabela 1.** Valores de composição da alimentação, do orgânico carregado, do refinado, pureza e recuperação de Gd e Tb obtidos na planta de extração líquido-líquido do par Gd/Tb em regime contínuo.

Composição Alimentação (g/L)	Composição Orgânico (g/L)	Composição Refinado (g/L)	Recuperação Tb Orgânico	Recuperação GdRefinado
Gd = 19,10 (59,6%) Tb = 12,95 (40,4%)	Gd = 1,6 (40,6%) Tb = 2,35 (59,4%)	Gd = 10,7 (94,4%) Tb = 0,64 (5,6%)	92,9%	56,0%

Na planta de extração realizada 92,9% do Tórbio foi recuperado no extratante orgânico e 56,0% do Gd foi recuperado no refinado. No refinado se obteve Gd com 94,4% de pureza e no orgânico carregado se obteve o Tb com 59,4% de pureza. Nas próximas etapas do estudo de separação Gd/Tb iremos a estudar a etapa de lavagem do orgânico carregado para remover o Gd que constitui uma impureza.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste estudo obtivemos a razão A/O e o número de estágios necessários para realizar a extração por solventes em regime contínuo do par Gd/Tb. Estes parâmetros foram obtidos a partir da construção da isoterma de extração destes elementos e aplicando a metodologia de McCabe – Thiele. No ensaio de extração em regime contínuo, no refinado, se obteve gadolínio com alta pureza (94,4%) e a recuperação do tórbio na fase orgânica foi elevada (92,9%). A próxima etapa da separação Gd/Tb será o estudo da etapa de lavagem da fase orgânica carregada para remover o gadolínio que constitui uma impureza.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade e ao meu orientador Ysrael Marrero Vera.

#### 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COSTA, A.F.; NASCIMENTO, M.; VERA, Y.M. Separação de gadolínio e tórbio usando a extração por solventes e empregando os extratantes P507 e D2EHPA. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 25. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017. 5p.
- GUPTA, C.K; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- LIMA, P.C.R. Terras-raras: Elemento Estratégicos para o Brasil. Brasília, fevereiro/2012.
- RITCEY, G.M. Processes. In Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy; Revised 2nd edition, 2006. Published by G.M. Ritcey and Associates Incorporates, Ottawa: vol. 2.
- SUMÁRIO MINERAL. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol. 35, março, 2015.

# ENSAIOS PRELIMINARES DE SOLUBILIZAÇÃO DE TERRAS RARAS A PARTIR DE ARGILA DE ADSORÇÃO IÔNICA

## PRELIMINARY TESTS OF RARE EARTH SOLUBILIZATION FROM ION ADSORPTION CLAY

**Ana Carolina Sales Pereira de Sousa**

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 10º período,  
Universidade Unigranrio  
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2017 a julho de 2018,  
carolsales.contatos@hotmail.com

**Ellen Cristine Giese**

Orientador, Química, D.Sc.  
egiese@cetem.gov.br

### RESUMO

Devido ao contínuo desenvolvimento de novas tecnologias avançadas, há uma busca cada vez maior por Elementos de Terras Raras (ETR). As argilas de adsorção iônica são minérios de aluminossilicato que contêm de 0,05 a 0,3% em massa de ETR, sendo importante fonte de ETR pesados. Os depósitos de argila de adsorção iônica apresentam menor teor de ETR quando comparados a outros tipos de fontes de lantanídeos, como os minérios bastnasita e monazita. Os minérios portadores de ETR convencionais, apresentam forma de mineração e processamento mais fáceis, com custos menores e com baixos conteúdos de elementos radioativos, tornando-os uma alternativa favorecida economicamente. Com a crescente descoberta e exploração de depósitos de argilas de adsorção iônica, o presente trabalho buscou avaliar diferentes métodos de solubilização de ETR através do uso de diferentes concentrações de ácidos inorgânicos (HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), assim como também diferentes concentrações de sulfato de amônio e ácido láctico, em temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos, o uso da solução de ácido sulfúrico favoreceu a solubilização do elemento lantânio, enquanto o ácido nítrico favoreceu a solubilização do elemento samário. A solubilização de ETR na presença de sulfato de amônio não apresentou diferenças significativas em função do tempo de lixiviação, mas favoreceu a solubilização de ítrio e térbio. Observou-se uma solubilização mais eficiente de samário com a adição de ácido láctico em concentração de 30g/L, levando a 90% (4,5 ppm) de extração. A solubilização de lantânio foi favorecida pelo tempo de contato, sendo que o elemento foi solubilizado em maiores concentrações em 14 dias de lixiviação.

**Palavras-chave:** argila de adsorção iônica, solubilização, terras-raras.

### ABSTRACT

Due to the continuous development of new advanced technologies, there is a growing search for Rare Earth Elements (REE). Ion adsorption clays are aluminosilicate ores containing from 0.05 to 0.3% by mass of REE, being an important source of heavy REE. Ion adsorption clay deposits have a lower REE content when compared to other types of lanthanide sources, such as bastnasite or monazite. Conventional REE ores have the easiest form of mining and processing, with lower costs and low content of radioactive elements, making them an economically favored alternative. With the increasing discovery and exploitation of ion clay deposits, the present work sought to evaluate different methods of solubilization of REE through the use of different concentrations of inorganic acids (HCl, HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), as well as different concentrations of sulfate of ammonium and lactic acid at room temperature. According to the results, the use of

the sulfuric acid solution favored the solubilization of the lanthanum element, while the nitric acid favored the solubilization of the samarium element. The solubilization of REE in the presence of ammonium sulphate showed no significant differences as a function of the leaching time, but favored the solubilization of yttrium and terbium. A more efficient solubilization of samarium was observed with the addition of lactic acid at a concentration of 30 g/L, leading to 90% (4.5 ppm) of extraction. The solubilization of lanthanum was favored by the contact time, and the element was solubilized in higher concentrations in 14 days of leaching.

**Keywords:** ion adsorption clays, solubilization, rare earths.

## 1. INTRODUÇÃO

Os Elementos Terras Raras (ETR) são compostos por 17 elementos da tabela periódica onde estão incluídos os lantanídeos ( $Z = 57$  a  $71$ ), Sc e Y, que possuem comportamento químicos similares devido a ocorrência de um fenômeno conhecido como contração lantanídica (ABRÃO, 1994). Suas propriedades os tornam essenciais para a indústria de alta tecnologia devido seus diversos usos, influenciando uma grande busca por ETR pelo setor industrial. Em geral, os ETR podem ser divididos em elementos de terras-raras leves (ETRL), compreendendo números atômicos inferiores aos do gadolínio; e elementos terras-raras pesados (ETRP), compreendendo números atômicos superiores aos do európio. Os ETRP são mais escassos e difíceis de processar quando comparados aos ETRL, o que os torna proporcionalmente mais valiosos (DNPM, 2014).

Os ETRP são encontrados em maior abundância no mineral conhecido como argila de adsorção iônica, cujo os teores de óxidos de terras raras são bastante baixos, entre 0,05 e 0,30%. Os ETR são encontrados na forma de íons adsorvidos em locais de carga negativa permanente às camadas externas de filossilicatos. Os depósitos de argila de adsorção de iônica são o resultado do intemperismo laterítico “in situ” de rochas hospedeiras ricas em ETR, extraídos por métodos abertos e sem beneficiamento do minério, o que comparado com outros minérios acarreta em mineração e processamento mais fáceis, custos baixos e conteúdo de elementos radioativos menores (PAPANGELAKI; MOLDOVEANU, 2014).

Devido sua similaridade química, a separação e purificação dos ETR individuais se torna caro e difícil. Com isso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas sobre a dessorção do ETR a partir de argilas por meio da lixiviação por troca iônica, conforme relatado por Papangelaki e Moldoveanu (2012), sendo lixiviados com soluções concentradas de sais inorgânicos de cátions monovalentes, onde os ETR atingiram níveis de extração semelhantes. Com base nos resultados mencionados por Santos e Ribeiro (2014), pode-se considerar que as condições de lixiviação são dependentes da composição e natureza das espécies mineralógicas, assim como são favorecidas pelo uso de soluções salinas de baixa concentração à temperatura ambiente.

A dessorção dos ETR de argila iônica, refere que as partículas de argila possuem cargas negativas resultantes de uma substituição isomórfica, onde é balanceada pela presença de contra íons ( $\text{Ln}^{+3}$ ) que são adsorvidos eletrostaticamente. A reação característica de uma troca iônica acarreta a adsorção de  $\text{M}^+$  e a dessorção de  $\text{Ln}^{3+}$  (SANTOS; RIBEIRO, 2014). Assim o presente trabalho buscou avaliar diferentes agentes lixiviantes da extração de ETR a partir de uma amostra de argila de adsorção iônica brasileira.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho buscou realizar ensaios de solubilização de argila de adsorção iônica com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e ácido láctico; e ensaios de solubilização em ácidos inorgânicos em diferentes concentrações analisando os diferentes agentes lixiviantes e sua eficiência na solubilização de ETR.



### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Solubilização de Argila de Adsorção Iônica (AAI) com Ácidos Inorgânicos

O efeito da mistura de três diferentes ácidos inorgânicos ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ) na solubilização de lantânio e samário foi avaliado através de um planejamento estatístico de misturas totalizando 7 experimentos. As soluções ácidas foram preparadas em concentração igual a 10% (v/v). Para os ensaios de solubilização de AAI, adicionou-se cerca de 0,5g de AAI em 7 béqueres de 150mL, com misturas diferentes de ácidos inorgânicos, conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Experimento realizado sob diferentes concentrações de ácidos inorgânicos.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
$x_1, H_2SO_4$	50mL	-	-	25mL	-	25mL	16mL
$x_2, HCl$	-	50mL	-	25mL	25mL	-	16mL
$x_3, HNO_3$	-	-	50mL	-	25mL	25mL	16mL

Em uma mesa agitadora, sob temperatura ambiente, os ensaios permaneceram em agitação constante de 100 rpm no período de 60 minutos. Após o término da agitação, foram centrifugados 20mL do lixiviado à 4000 rpm e 25°C durante 15 minutos e o sobrenadante foi recolhido para análise.

#### 3.2. Solubilização de AAI com Solução de $(NH_4)_2SO_4$ e Ácido Lático

Os ensaios foram realizados em solução contendo 200mL de  $(NH_4)_2SO_4$  0,5M para 6 ensaios diferentes, em duplicata, onde 3 ensaios foram mediante concentrações de 1, 2,5 e 5% em massa de AAI; e 3 ensaios com a adição de ácido lático em concentrações de 10, 20 e 30g/L contendo 2,5% em massa de AAI. Os ensaios foram realizados em frascos de Erlenmeyer de 500mL contendo 200mL de solução, os quais foram mantidos sob agitação constante à 100 rpm por períodos de 3, 10 e 14 dias, em temperatura de 25°C. Nos períodos de coleta para análise, foram retirados 20mL de solução, centrifugados à 4000 rpm e 25°C durante 15 minutos, sendo o sobrenadante enviado para análise.

As análises químicas foram realizadas na COAMI/CETEM empregando a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Avaliação da Solubilização de AAI Utilizando Ácidos Inorgânicos

No presente trabalho foi utilizado um modelo linear para misturas de três componentes como descrito na Tabela 1. Através da análise da regressão múltipla dos dados experimentais, uma equação foi obtida para a solubilização de La ( $Y_1$ , Equação 1) e Sm ( $Y_2$ , Equação 2).

$$Y_1 = 0,254952x_1 + 0,178952x_2 + 0,118952x_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 0,113143x_2 + 0,133143x_3 \quad (2)$$

De acordo com a figura abaixo (Figura 1A), a solubilização de La foi mais eficiente na presença de  $H_2SO_4$  do que na mistura dos ácidos avaliados. Por outro lado, de acordo com a Figura 1(B), a solubilização de Sm foi mais eficiente na presença de  $HNO_3$ , e não foi detectada a presença de Sm nas soluções reacionais contendo  $H_2SO_4$ . Observou-se assim, uma solubilização preferencial destes dois ETR na presença de um único ácido do que quando a AAI foi solubilizada utilizando-se uma mistura dos três ácidos inorgânicos testados.

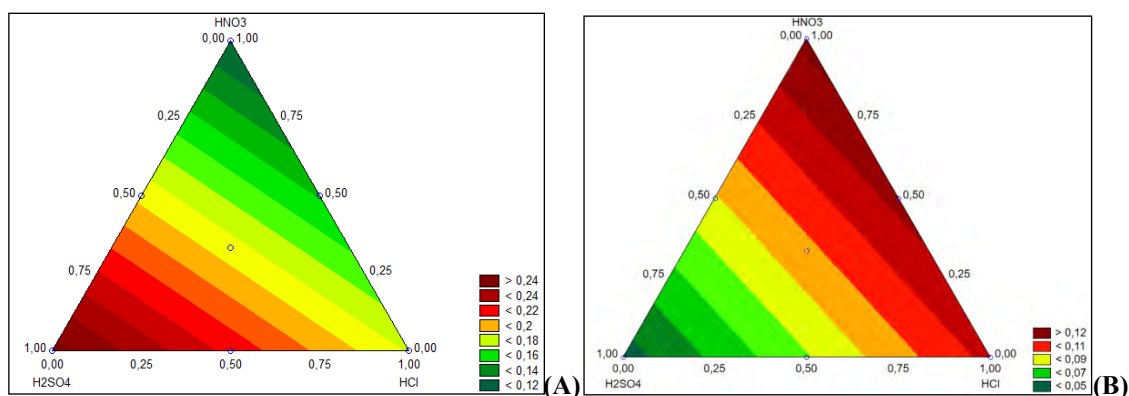


Figura 1. Gráfico de níveis para a solubilização de La (A) e Sm (B).

#### 4.2. Avaliação da Solubilização de AAI Utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Ácido Lático

A Tabela 2 apresenta a solubilização de ETR a partir de AAI em diferentes concentrações de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Conforme os dados apresentados, a solubilização de La, Sm, Y e Tb não apresentou diferenças significativas em função do tempo de lixiviação. O aumento da concentração de AAI favoreceu a solubilização de La.

Tabela 2. Solubilização de uma amostra de AAI na presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Concentração de AAI (%)	Tempo (dias)	La (ppm)	Sm (ppm)	Y (ppm)	Tb (ppm)
1,0	3	0,07	0,24	0,09	0,09
	10	0,07	0,00	0,08	0,09
	14	0,11	0,13	0,06	0,06
2,5	3	0,09	0,05	0,08	0,09
	10	0,10	0,14	0,07	0,06
	14	0,18	0,13	0,06	0,06
5,0	3	0,10	0,15	0,08	0,09
	10	0,10	0,14	0,06	0,06
	14	0,15	0,13	0,06	0,06

A Tabela 3 apresenta a solubilização de ETR a partir de AAI em diferentes concentrações de ácido láctico. Observou-se uma solubilização mais eficiente de Sm do que nas condições de ensaio utilizadas anteriormente, obtendo-se melhores resultados em concentrações de ácido láctico iguais a 30g/L, levando a 90% (4,5 ppm) de extração. Em 14 dias, a solubilização de La se mostrou mais eficiente do que na presença somente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , não sendo diferente para tempos menores, também com maior taxa de solubilização com adição de ácido láctico, conforme resultados na Tabela 3.

Tabela 3. Solubilização de uma amostra de AAI na presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e ácido láctico.

Ácido láctico (g/L)	Tempo (dias)	La (ppm)	Sm (ppm)	Y (ppm)	Tb (ppm)
10	3	0,08	0,94	-	-
	10	0,10	0,94	-	-
	14	0,35	1,65	-	-
20	3	0,09	1,45	-	-
	10	0,08	1,65	-	-
	14	0,20	3,1	-	-
30	3	0,09	1,80	-	-
	10	0,11	2,30	-	-
	14	0,19	4,5	-	-

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com as análises a solubilização de AAI com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , foi possível observar a extração de Y e Tb sem interferências em relação à concentração de AAI. A solubilização de La e Sm ocorreu com níveis de extração de 90% de Sm em 14 dias, sendo mais eficiente a extração deste ETR em comparação com La. A adição de ácido láctico favoreceu apenas a solubilização dos ETRL La e Sm em detrimento aos ETRP Y e Tb. O mecanismo de solubilização com ácidos inorgânicos tem sua particularidade dependendo do ácido utilizado, sendo possível a solubilização de La na presença de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo que os melhores resultados foram obtidos na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A solubilização de Sm não ocorreu na presença de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , tendo maior eficiência na presença de  $\text{HNO}_3$ .

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade; à equipe da COPMA pela ajuda, em especial aos técnicos Luciano Borges e Grace; à equipe da COAMI/CETEM pelas análises realizadas; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A.; **Química e Tecnologia das Terras-Raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Sumário Mineral, 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>. Acessado em 15 de junho de 2018.

PAPANGELAKIS, Vladimiro G.; MOLDOVEANU, Georgiana. “Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism,” **Hydrometallurgy**, vol. 117-118, pp. 71-78, Apr. 2012

PAPANGELAKIS, Vladimiro G.; MOLDOVEANU, Georgiana. Recovery of Rare Earth Elements From Clay Minerals. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference|Milos|04-07/09/2014.

SANTOS, R.L.C.; RIBEIRO, V.M. **Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras-raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. (Série Estudos e Documentos, 84).

# ZINC ELECTROWINNING FROM GALVANIZED MILD STEEL SCRAPS

**Ana Maria Garcia Lima**

Chemical Engineering Undergraduation Student, UFRJ  
PIBIC/CETEM from July 2017 to July 2018

**Luiz Gonzaga Santos Sobral**  
Supervisor, PhD.

**Armando Lucas Cherem da Cunha**  
Supervisor, D.Sc.

**Débora Monteiro de Oliveira**  
Co-Supervisor, D.Sc.

## ABSTRACT

Industrial uses of zinc consist essentially of producing galvanized steel. From mining to production of pure metal, numerous operations and unit processes are used. The main source of that metal is sphalerite ((Zn,Fe)S) from which the zinc is extracted by different methods (i.e., roasting followed by acid leaching, pressure leaching, and, more recently, by bioleaching). For involving less processing steps one third of pure metallic zinc production comes from recycling of secondary sources indicating a trend to be followed. Thus, the adoption of alternative practices, such as the recovery of galvanized steel scraps, stimulates the development of urban mining and sustainable use of non-renewable mineral resources. Besides that, the Zinc industry is also worried about reducing energy cost related to the electrowinning process. This work, therefore, presents a study of the best condition found for the leaching stage considering amphoteric characteristics of zinc and an electrowinning study based on current efficiency and specific energy consumption.

**Keywords:** zinc, zinc recovery, galvanized steel, electrowinning.

## 1. INTRODUCTION

Zinc is a blue-white metal that dissolves in acids and bases[1]. In contact with dilute sulphuric acid solution, it presents in the cationic form of  $Zn^{2+}$ ; however, in contact with solutions of alkaline hydroxides (*i.e.*, NaOH) presents in the anionic form of zincate ( $ZnO_2^{2-}$ )[2,3]. It is because of this ability to dissolve in acid and alkaline media that zinc is considered an amphoteric element, as it is aluminium.

The most used route to extract Zinc from ores is the electrolytic process consisted of ore concentration through froth flotation, transformation of zinc sulphide in oxide through fattening, transformation of oxide in sulphate by acid leaching and then electrowinning. Another route for sulphate achievement is through bioleaching. It is a useful alternative due its capacity of reducing initial steps since it is not a batch process. Once the metal is obtained, it can be industrially applied.

The zinc coating is considered the main industrial application of this metal, representing approximately half of the destination of its production[6]. Depending on the application, the thickness of this coating may vary from 0.13 to 4.0mm. It is also used in galvanizing and relies on a metal coating on other materials such as iron/mild steel to protect them from oxygen, water and salts that corrode these materials affecting their applicability.

## 2. OBJECTIVE

This technical contribution aims at extracting zinc out of galvanized mild steel scraps by two acid and alkaline media taking into consideration the amphoteric characteristic of zinc as well as achieving a final product with industrial value through electrowinning.

## 3. METHODOLOGY

As zinc is an amphoteric element, two recovery routes are possible: the acid and alkaline routes. The material used in this study consisted of pieces of galvanized steel sheets cut to the dimensions of 2 x 2 cm, which were used in a rotating drum immersed in the different leaching solutions (i.e., sulphuric acid and sodium hydroxide medium). The zinc content in the abovementioned scrap was 1.5%, which was calculated from the acid digestion of a representative sample of such scrap and the liquor analysed by atomic absorption spectrometry.

### 3.1. Alkaline Route

The alkaline route is based on the dissolution of zinc in sodium hydroxide solution by separating zinc-free galvanized steel and generating a solution of sodium zincate ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ). This solution is then acidified with sulphuric acid to pH 1.5 to form an acid solution of zinc sulphate from which the zinc is electrowon in its metallic form. In this option only zinc is dissolved, as sodium hydroxide does not attack the mild steel. However, it may not be as effective as the sacrificial metal oxidizes to protect the substrate forming an adherent and poorly porous oxide layer ( $\text{ZnO}$ ), which does not react with the alkaline medium, reducing the extraction capacity of that reagent.

### 3.2. Acid Route

Compared to the previous route, the acidic route dissolves zinc using sulphuric acid solution producing liquor bearing ferrous sulphate ( $\text{FeSO}_4$ ) and zinc sulphate ( $\text{ZnSO}_4$ ). Ferrous sulphate can be oxidized to ferric sulphate using hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). This solution of ferric and zinc sulphate is then treated with sodium hydroxide to pH 3.0, with vigorous stirring, where the iron is precipitated as goethite ( $\text{FeOOH}$ ), and the zinc is subsequently recovered by electrolysis. In spite of the contamination with iron, this route is more effective since the acid attacks all the zinc coating (i.e., Zn and  $\text{ZnO}$ ), also allowing the iron recovery. The latter, in the form of goethite (i.e.,  $\text{FeOOH}$ ), high added value pigment; maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) with magnetic properties.

For this first step of the zinc recovery, operational parameters were tested in order to combine them and thus to find the best condition to proceed with obtaining the metal. A Full Factorial Planning  $2^3$  was carried out with the objective of evaluating what should be the most appropriate combination of factors for the zinc extraction from galvanized steel scrap. The factors tested were sulphuric acid concentration (0.1 and 0.3 M), reaction time (30 and 60 minutes) and rotation speed of the hexagonal drum (30 and 60 rpm). The reaction system used can be seen in Figure 1, consisting of a rotating drum, with a magnetic pump, for homogenizing the solution. In addition, it is important to note that all tests were performed according to a factorial planning and subsequent statistical treatment of the results.



**Figure 1:** Reaction system for the leaching tests.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

Samples of approximately 230g of scrap were reacted with sulphuric acid or sodium hydroxide, according to the process used. Aliquots were removed every 10 minutes in order to monitor the zinc extraction analysing them by atomic absorption spectrometry.

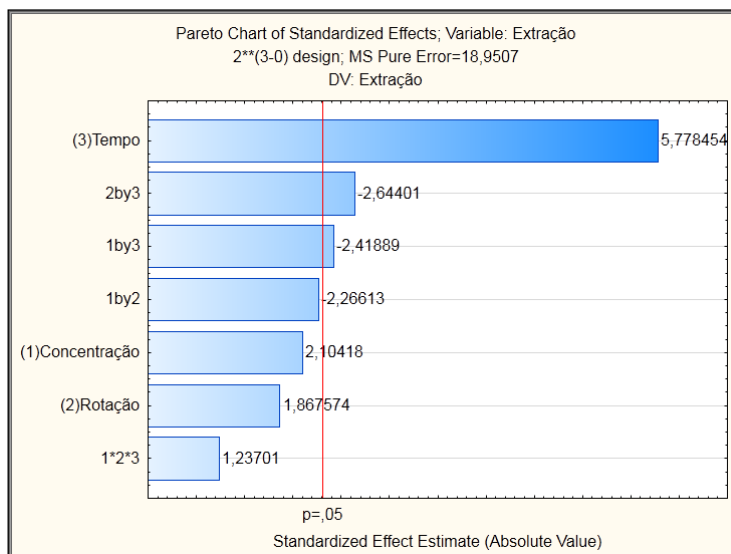
By knowing data such as sample mass, zinc content in the galvanized steel studied, aliquot volumes and analytical results, it was possible to calculate the percentage of extraction of the metal according to the variation of the parameters already mentioned. Table 1 shows the combinations of factors chosen for being evaluated in the present study, as well as the respective zinc extraction for each combination. As expected, the acidic route makes it possible to extract zinc from both the zinc metal and the zinc oxide layer, transforming both phases into zinc sulphate.

**Table 1.** Zinc extraction during the acid and alkaline leaching processes.

Test	Replicate	Reagent	Rotation speed	Time	(% Zn extraction	
		Concentration			Acid Route	Alkaline route
		(M)	(rpm)	(min.)		
1	1	0.1	30	30	64.06	1.77
2	1	0.3	30	30	79.34	5.74
3	1	0.1	60	30	78.41	1.84
4	1	0.3	60	30	80.94	7.03
5	1	0.1	30	60	80.41	2.56
6	1	0.3	30	60	85.19	15.70
7	1	0.1	60	60	85.82	3.77
8	1	0.3	60	60	83.86	12.09
9	2	0.1	30	30	57.91	1.73
10	2	0.3	30	30	77.57	7.37
11	2	0.1	60	30	78.45	2.43
12	2	0.3	60	30	80.36	8.65
13	2	0.1	30	60	94.14	2.94
14	2	0.3	30	60	92.47	11.94
15	2	0.1	60	60	89.83	3.40
16	2	0.3	60	60	85.94	13.61

From the analysis through the *Statistica* software 12 it was observed that the factors reagent concentration and rotation speed, the concentration-rotation interaction (represented by 1 by 2) and the interaction between the three factors (concentration, rotation and time, represented by 1 \* 2 \* 3 in Figure 2) are not statistically significant within the levels studied. This does not mean, however, that these factors and interactions do not interfere with zinc extraction. It is also possible to verify through the Pareto Chart (Figure 2), which factors and interactions present statistical relevance, comparing graphically the data contained in the ANOVA Table (data not shown). Factors and interactions whose bars are to the right of  $p = 0.05$  are statistically significant. As can be observed in the Pareto chart the most relevant parameter was the reaction time.

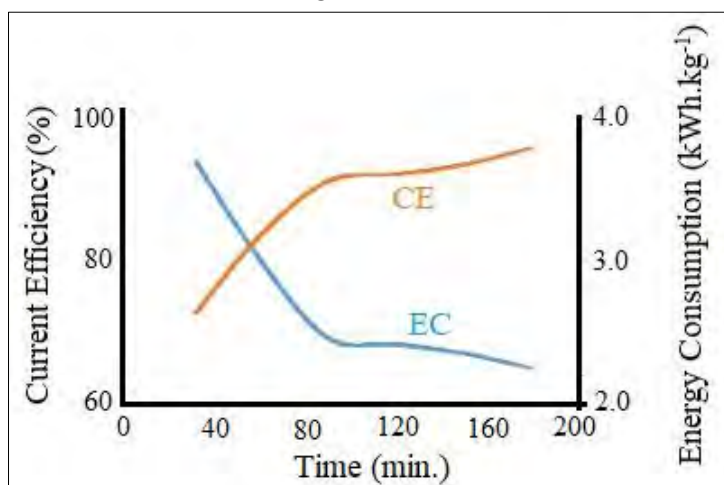
In addition to the zinc concentrations in each aliquot, the concentrations of iron in solution during the acid route were analysed. It is noticed that the concentration of ferrous sulphate increases as the reaction goes on, and that from the moment that the majority of the zinc coating is transformed into sulphate, the iron content increases relatively because it is directly attacked by the sulphuric acid, increasing its reactivity.



**Figure 2:** Pareto Graph for the factorial design 2<sup>3</sup>.

In relation to the tests with alkaline solution, the results of zinc extraction were not so expressive since the layer of zinc oxide formed in the surface of the metallic zinc, as protection mechanism of the mild steel substrate, is not soluble in alkaline medium, thereby retarding the dissolution of the metallic zinc.

With the acid and alkaline leachates obtained in the leaching tests, zinc electrowinning preliminary tests were accomplished using aluminum cathode and DSA® anode (Dimensionally stable anodes), with very promising results. It was observed, running the electrowinning tests, using the acid liquors as the electrolyte of the cell that the current efficiency for the zinc electro-deposition to occur decreases over the electrolysis time due to the depletion of zinc concentration as the electrolysis goes on, which stimulates the hydrogen evolution out of the H<sup>+</sup> ions reduction. As a consequence of such cathodic reactions the specific energy consumption for the zinc reduction increases, as shown in Figure 3.



**Figure 3:** Variation of current efficiency and energy consumption over zinc electrowinning.

## 5. CONCLUSION

The acidic route is quite attractive in terms of the extraction of zinc from both the zinc and the zinc oxide of said scrap with the possibility of addition of iron dissolved in different pigments (*i.e.*, goethite and maghemite). However, the alkaline route has proved to be ineffective due to the fact that part of the metallic zinc layer is transformed into zinc oxide as a result of the carbon steel substrate protection mechanism, which prevents all contained zinc from being solubilised in the formation of soluble zinc species (*i.e.*, zincate –  $ZnO_2^{2-}$ ). Regarding the precipitation of iron as goethite, this occurred very satisfactorily by raising the pH of the acidic liquors surroundings 3 by adding sodium hydroxide and vigorous stirring. According to the preliminary electrowinning tests, using the acid liquors in particular, the current efficiency for the zinc electro-deposition decreases as the electrolysis goes on, causing the energy consumption to increase consequently. This means that it is not that cost effective to electrowin the whole available zinc in solution bearing in mind that the acidity increases over electrolysis time, and such electrolyte can be further used for leaching another batch of galvanized steel scrap.

## 6. ACKNOWLEDGMENT

To the CNPq for the scholarship that enabled me to do the research, my Supervisors Dr. Luis Sobral and Armando Cunha for the opportunity of continuous learning, my Co-Supervisor Débora Monteiro for her untiring readiness to teach, my laboratory colleagues and CETEM for all the support provided in terms of research infrastructures and chemical analysis laboratories (COAM).

## 7. REFERENCES

American Galvanizers Association (2010) Performance of Hot-Dip Galvanized Steel Product - In the Atmosphere, Soil, Water, Concrete, and More.

Feigl, Fritz – Qualitative Analysis by Spot Tests – Inorganic and Organic Applications; 3. Ed. – New York : Elsevier Publishing Company, 1947.

Galvanizers Association of Australia (2012) The Basis of Hot Dip Galvanized Steel – First and Last Line of Defence.

<http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/zinc.html>.

<http://www.nordicgalvanizers.com/miljon/Zincintheenvironment.htm>.

<http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>.

M. N. C. Ijomah e A.I. Ijomah, Indian Journal of Chemical Technology, Chemical Recycling of Galvanized Steel Scrap, Vol.10, March 2003, pp. 195-165.

Vogel, Arthur Israel, 1905 – Química analítica qualitativa / Arthur I. Vogel; tradução por Antonio Gimeno 5. Ed. Rev. Por G. Svehla – São Paulo: Mestre Jou, 1981.



# LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO AURÍFERO: UMA ABORDAGEM BIOTECNOLÓGICA

## GOLD ORE LEACHING: A BIOTECHNOLOGICAL APPROACH

**Andriela Dutra Norberto de Oliveira**

Aluna de Graduação em Ciências Biológicas 5º período, Universidade Estadual da Zona Oeste (UEZO)

Período PIBIC/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018

andriela.norberto7@gmail.com

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.

Lsobral@cetem.gov.br

**Débora Monteiro de Oliveira**

Orientadora, Bióloga, D.Sc.

mdo.debora@gmail.com

### RESUMO

Este estudo avaliou o potencial do uso de uma cepa de *Thiobacillus thioeparus* na lixiviação de um concentrado aurífero no qual os principais sulfetos minerais presentes são: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ) e arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). Preliminarmente, foram realizados ensaios de bio-oxidação em frascos agitados para promover a dissolução dos sulfetos minerais. O sólido remanescente foi submetido ao processo de extração de ouro em ensaios nos quais foi utilizado enxofre elementar ( $\text{S}^\circ$ ) como matéria prima para a produção de íons tiosulfato e, conseqüente solubilização do ouro contido por meio da formação de um complexo auro-tiosulfato ( $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ). Os resultados foram satisfatórios e obteve-se um máximo de 28,08% de extração de ouro após 28 dias de lixiviação.

**Palavras chave:** Lixiviação, biolixiviação, *Thiobacillus thioeparus*, ouro.

### ABSTRACT

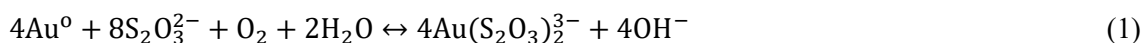
This study evaluated the potential of using a *Thiobacillus thioeparus* strain in the leaching of a gold concentrate in which the main mineral sulphides are: pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), pyrrhotite ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ) and arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ). Preliminarily, bio-oxidation tests were accomplished in stirred flasks to promote the dissolution of sulphide minerals. The remaining solid was subjected to the gold extraction process in tests in which elemental sulphur ( $\text{S}^\circ$ ) was used as the raw material for the production of thiosulphate ions and consequent solubilisation of the remaining gold particles by generating an auro-thiosulphate complex ( $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ). The results were satisfactory and a maximum gold extraction of 28.08% was reached after 28 days of leaching process.

**Keywords:** Leaching, bioleaching, *Thiobacillus thioeparus*, gold.

## 1. INTRODUÇÃO

Dentre os processos hidrometalúrgicos, que podem ser utilizados na extração de ouro, está a lixiviação com tiosulfato. Um dos principais problemas desse processo é o elevado consumo desse reagente durante a extração; além disso, o processo é, geralmente, lento (HILSON e MONHEMIUS, 2005). Ainda assim, sua utilização tem sido considerada como uma rota alternativa à cianetação considerando a toxicidade do cianeto e o fato do uso ou transporte de cianeto ser proibido em alguns países. Dentre os esforços que têm sido envidados pelo grupo de pesquisa em biohidrometalurgia do CETEM, no desenvolvimento de rotas alternativas para a extração de ouro, está a pesquisa que visa o desenvolvimento de um processo biotecnológico de produção de tiosulfato.

Em pH baixo (inferior a 4) o tiosulfato é instável. A taxa de decomposição química depende da concentração de tiosulfato. 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, o tiosulfato complexa o ouro, recém-oxidado pelo oxigênio, antes de ser oxidado fazendo, dessa forma, com que o ouro em seu estado elementar ( $\text{Au}^0$ ) seja solubilizado. 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  $\text{Au(I)}$ , como pode ser observado na Equação (1).



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 (2), a seguir.



Formas reduzidas de enxofre podem ser oxidadas no solo por micro-organismos quimiolitotróficos, fotoautotróficos e heterotróficos. Segundo Ghosh e Roy (2006), diversas espécies aeróbias, quimiolitotróficas, e bactérias oxidantes de enxofre anaeróbias, fotolitotróficas, trabalham em sequência na natureza a fim de conduzir a porção oxidativa do ciclo do enxofre e disponibilizar sulfato assimilável para as plantas. No domínio Bacteria, os gêneros quimiolitotróficos obrigatórios mais comuns encontrados no solo pertencem, predominantemente, a Betaproteobacteria (*Thiobacillus*) e Gammaproteobacteria (*Acidithiobacillus*) (GOSH, 2009; DAM, 2009). Bactérias do gênero *Thiobacillus* são encontradas em vários tipos de solos podendo oxidar, aerobiamente, o tiosulfato, enxofre elementar, tetrionato e tionato. Trata-se de uma espécie Gram-negativa, com flagelos polares, autotrófica, incapaz de formar esporos, que cresce rapidamente em meio mineral contendo tiosulfato como fonte de energia e, geralmente, promove a formação de depósito de enxofre elementar. Esses depósitos de enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) são especialmente comuns sobre placas de ágar e dão às colônias um aspecto que varia de branco leitoso a amarelo. O pH apropriado para o meio de cultivo deve se encontrar próximo à neutralidade ou levemente alcalino para se propiciar o crescimento desses micro-organismos; no entanto, há atividade na faixa de 4,5 a 7,2 (WHITE *et al.*, 1965).

## 2. OBJETIVO

Avaliar a capacidade de um cultivo de *Thiobacillus thioparus* na extração de ouro a partir de um concentrado de minério aurífero.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Experimento de Bio-oxidação (pré-tratamento)

Os ensaios de bio-oxidação foram conduzidos em frascos Erlenmeyers contendo sais inorgânicos como fonte de nutrientes: i)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  80,0  $\text{mg.L}^{-1}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  80,0  $\text{mg.L}^{-1}$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  8,0  $\text{mg.L}^{-1}$ , pH 1,8; ii) Cultivo de *Leptospirillum ferrooxidans* (ATCC53992) previamente aclimatado; e iii) concentrado de minério aurífero. Os frascos foram incubados sob temperatura de 35°C e agitação orbital de 150 rpm. Ao longo do processo, foi realizado o monitoramento do potencial redox, e foram feitas as medições de pH sendo ajustado para 1,8 sempre que necessário por meio da adição de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5M. Foram utilizados frascos de sacrifício e, após o término do tempo de cada ensaio, o sobrenadante era filtrado e era feita a análise da concentração de ferro e de sulfato. A partir da disponibilização de sulfato na solução, calculou-se o percentual de oxidação de sulfeto ao longo do processo e, ao final, uma amostra representativa do sólido remanescente foi submetido a uma análise por Fluorescência de Raios-X (FRX) para a determinação do teor de sulfeto.

#### 3.2. Experimento de Lixiviação com Geração Biológica de Tiosulfato

Um cultivo da bactéria *Thiobacillus thioparus*, isolada a partir do sedimento de um dos lagos do CETEM, foi inoculado em frascos Erlenmeyers contendo 200 mL de meio S0 [ $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ : 1,2  $\text{g.L}^{-1}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ : 0,205  $\text{g.L}^{-1}$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : 0,1  $\text{g.L}^{-1}$ ;  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,04  $\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 0,02  $\text{g.L}^{-1}$ ] (HUTCHINSON, 1965) (pH 6,6) e, ainda, contendo 2,0 g de enxofre elementar ( $\text{S}^0$ ) e 10 g de concentrado aurífero previamente submetido ao processo de bio-oxidação. Os controles negativo (não inoculado) e positivo (não inoculado, mas com 40 mg de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) foram incluídos. Os frascos foram incubados sob temperatura de 30°C, agitação orbital de 150 rpm, na ausência de luz, por um período de 28 dias. Periodicamente, e sob condições assépticas, amostras foram retiradas para monitoramento do Eh, do pH, além das determinações das concentrações de sulfato e ouro dissolvido. Antes de cada amostragem era realizada a reposição da água evaporada nos frascos, sendo estimada pela perda de massa e compensada pela adição de água destilada.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1. Experimento de Bio-oxidação (pré-tratamento)

A Figura 1 mostra a variação do potencial redox ao longo do processo. Nota-se que o potencial aumenta, gradativamente, indicando a evolução do processo oxidativo. Durante o processo, ocorre o aumento da concentração de ferro total devido à oxidação dos sulfetos minerais que contém ferro em suas estruturas, isto é, pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). As flutuações nas concentrações das espécies iônicas de ferro (dados não mostrados) promovem a variação do potencial redox ao longo do experimento.

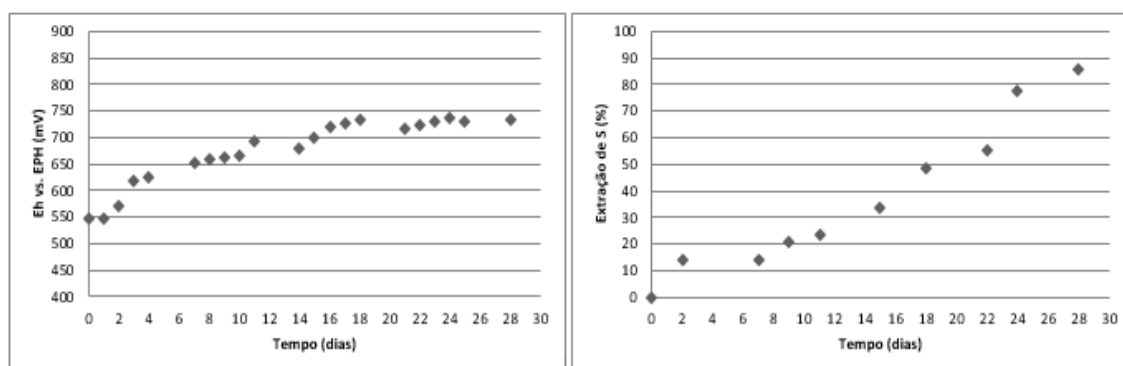


Figura 1: Variação de potencial e redox e extração de sulfetos ao longo do tempo de ensaio.

Convém comentar que ocorreu uma elevação do pH nas primeiras 24 horas; contudo, esse parâmetro não atingiu valor superior a 3. Essa elevação do pH está diretamente relacionada a reação do ácido sulfúrico com as espécies mineralógicas que compõem a ganga do concentrado que reagem facilmente com o ácido sulfúrico. Foi realizada a adição de ácido sulfúrico nos três primeiros dias, sendo adicionado o equivalente a 39 quilos de ácido por tonelada de concentrado.

Ao realizar a bio-oxidação como pré-tratamento do minério ou concentrado, que foram submetidos à cianetação, pretendeu-se reduzir o teor de sulfetos até que fossem alcançados teores que tornassem o processo mais custo-efetivo. Ao final do processo de bio-oxidação, a análise por FRX, mostrou que o teor de S, ao final do processo, era de 12,40%.

#### 4.2. Experimento de Lixiviação com Geração Biológica de Tiosulfato

No início do processo de lixiviação, o pH da solução (Figura 2) se encontrava em 6,6 e no decorrer do processo ocorreram flutuações relacionadas a esse parâmetro devido às reações de geração de tiosulfato e dissolução de ouro. As Equações 1 e 2, anteriormente mencionadas, mostraram a formação de íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  no sistema reacional.

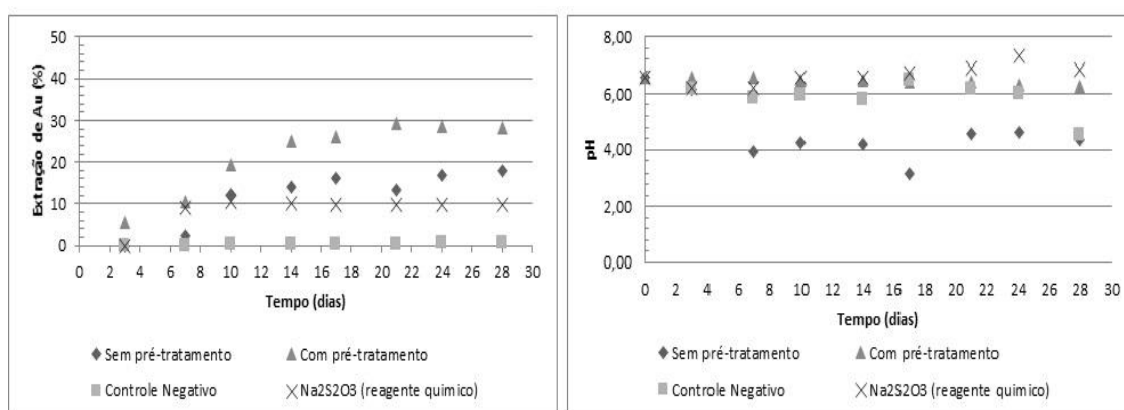


Figura 2: Extração de ouro e variação de pH nos ensaios de lixiviação.

Após 28 dias de processo, observou-se que a dissolução ocorreu de modo crescente, sendo alcançado, após 28 dias de teste, 28,02% de extração de ouro (Figura 2). O ouro dissolvido, detectado em solução, indicou que o tiosulfato produzido, como intermediário da reação de oxidação de sulfeto, ao longo do tempo, propiciou melhores resultados em comparação ao ensaio no qual se adicionou o reagente tiosulfato, onde foi observado uma extração de 9,91% do ouro contido. No caso da utilização desse mesmo concentrado sem a realização do pré-tratamento foi possível extrair 17,76% de ouro, visto que as partículas de ouro se encontravam, quase que na íntegra, liberadas para o acesso dos íons tiosulfato e, com isso, a dissolução do ouro.

A lixiviação do ouro a partir do tiosulfato gerado biologicamente se mostrou factível; embora com uma cinética pouco eficiente visto que a geração desses íons, a partir da oxidação do enxofre elementar, passa pela formação dos mesmos no caminho oxidativo da geração de íons sulfato. Entretanto, quando do surgimento de íons tiosulfato na presença de partículas de ouro metálico ocorre a dissolução desse metal com formação do complexo ouro-tiosulfato, o que demanda uma reposição desse íon complexante para que o processo de dissolução do ouro siga o seu curso. Esse processo de reposição não ocorre com a mesma eficiência que o processo de dissolução, acarretando uma diminuição da efetividade do processo extrativo. Por outro lado, quando da geração biológica de íons tiosulfato, esses sofrem algo de degradação, devido à presença de luz, à sua transformação oxidativa em outras espécies mais oxidadas (*i.e.*,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ), o que determina que condições experimentais sejam refinadas para que ocorram choques efetivos entre as partículas de ouro metálico e íons tiosulfato à medida que esses sejam gerados.

## 5. CONCLUSÕES

Com a realização dos experimentos de lixiviação com tiosulfato gerado por rota biotecnológica e, diretamente, no sistema reacional, conclui-se que existe a possibilidade de sua aplicação na extração de ouro, principalmente com a utilização de concentrados finamente cominuídos. Contudo, essa rota biotecnológica carece de estudos mais aprofundados, considerando, dentre outros parâmetros, o emprego de outras cepas bacterianas e a condução de experimentos de modo contínuo.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade de realização das atividades de iniciação científica, aos meus orientadores Dr. Luis Sobral e Dra. Débora Monteiro pelos ensinamentos e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GHOSH, W.; DAM, B. Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulphur-oxidation by taxonomically and ecologically diverse Bacteria and Archaea. **FEMS Microbiology**.

GHOSH, W.; ROY, P. Ubiquitous presence and activity of sulphur-oxidizing lithoautotrophic microorganism in the rhizospheres of tropical plants. **Current Science Bangalore**, v. 91, p. 159-161, 2006.

HILSON, G., MONHEMIUS, A.J. “Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?”, **Journal of Cleaner Production**, 2005.

HUTCHINSON, M.; JOHNSTONE, K.I., WHITE, D. **A taxonomia of certain Thiobacilli**, *Jornal de microbiologia geral*, 1965, Cap. 41, p. 357-366.

MADIGAN, M.T., MARTINKO, J.M., PARKER, J. **Microbiologia de Brock**, São Paulo: Prentice Hall, 2004.

OLIVEIRA, D.M. Potencial do tensoativo biológico (Rhamnolipídio) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre. 2009. 94f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

WHITE, H.A. The solubility of gold in thiosulphate and thiocyanate, **The Journal of the Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa**, 6, 109, 1905.

# BIODETERIORAÇÃO DA FACHADA DO REAL GABINETE PORTUGUÊS DE LEITURA

## BIODETERIORATION OF THE REAL GABINETE PORTUGUÊS DE LEITURA FAÇADE

**Barbara Nunes Santana Tasca**

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas 5º período, UNIGRANRIO  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2015 a julho de 2018  
barbaratasca06@gmail.com

**Andrea Camardella de Lima Rizzo**

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.  
arizzo@cetem.gov.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

### RESUMO

O Real Gabinete Português de Leitura, localizado no centro do Rio de Janeiro, destaca-se, entre outros motivos, por sua arquitetura de estilo neo-manuelino, construída em lioz (calcário microcristalino). Infelizmente, o monumento sofre a ação de diferentes agentes físicos, químicos e biológicos que resultam em severas mudanças em sua estrutura, como alterações de absorção e água e porosidade. A forte presença de colonização microbiológica causa a biodeterioração da rocha constituinte por meio da produção de ácidos por esses microrganismos. Realizaram-se coletas microbiológicas, em placas de petri, nos pontos da fachada principal onde foram observadas intensas colonizações microbiológicas. Após o crescimento de fungos nas placas, os mesmos foram isolados e visualizados microscopicamente. Por meio deste processo, foi possível identificar duas diferentes espécies: *Aspergillus flavus* que possui a capacidade de crescer em diferentes substratos e, *Aspergillus awamori* que é capaz de produzir ácido cítrico. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que os fungos identificados são os possíveis responsáveis pela biodeterioração das rochas presentes no monumento por meio de da produção de ácidos, que destroem as rochas, sendo responsáveis pelo aumento de porosidade e absorção da rocha e, conseqüentemente, causando a degradação do monumento.

**Palavras chave:** Biodeterioração, *Aspergillus*, Real Gabinete Português de Leitura

### ABSTRACT

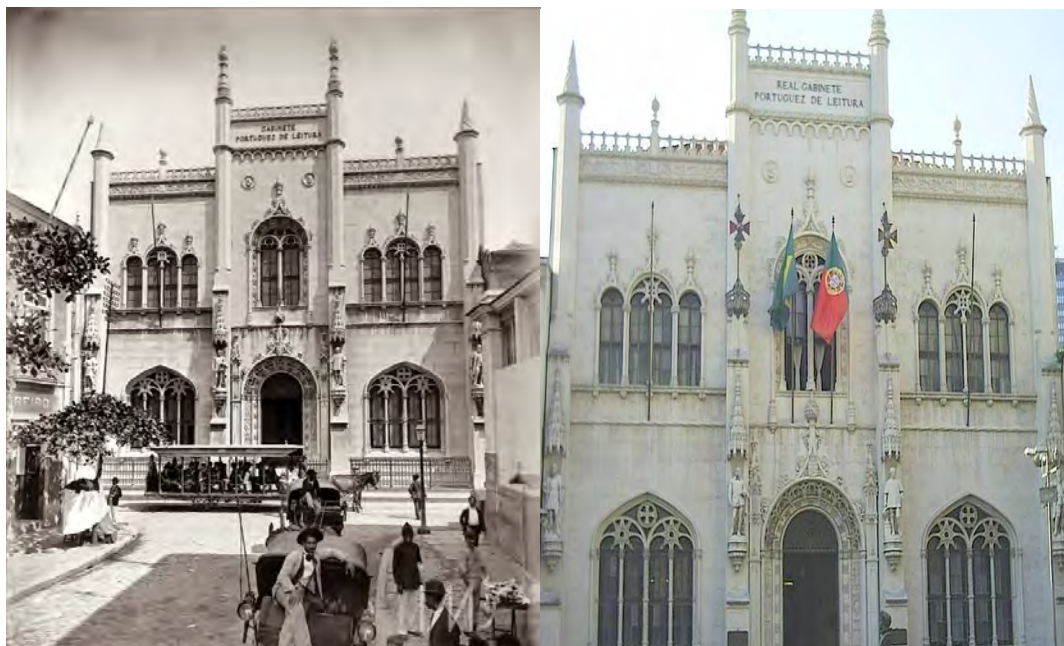
The Real Gabinete Português de Leitura, located in the center of Rio de Janeiro, stands out among other reasons for its neo-Manueline style architecture, built in lioz (microcrystalline limestone). Unfortunately, the monument undergoes the action of different physical, chemical and biological agents that result in severe changes in its structure, such as alterations of absorption and water and porosity. The strong presence of microbiological colonization causes the biodeterioration of the constituent rock through the production of acids by these microorganisms. Microbiological collections were made in petri plates at the points of the main façade where intense microbiological colonization was observed. After fungal growth on the plates, they were isolated and visualized microscopically. Through this process, it was possible to identify two different species: *Aspergillus flavus* that has the capacity to grow on different substrates and *Aspergillus awamori* that is capable of producing citric acid. From the results obtained it was possible to conclude that the identified fungi are the possible responsible for the biodeterioration of the rocks present in the monument by means of the production of acids, that destroy the rocks, being responsible for the increase of porosity and absorption of the rock and, consequently, causing the degradation of the monument.

**Keywords:** biodeterioration, *Aspergillus*, Real Gabinete Português de Leitura.

## 1. INTRODUÇÃO

Fundado no século XIX, o Real Gabinete Português de Leitura - RGPL (Figura 1A) é uma biblioteca projetada pelo arquiteto português Rafael da Silva Castro. É conhecido por ter uma numerosa coleção bibliográfica, com mais de 350 mil exemplares, além de possuir em seu acervo obras raras como a primeira edição de “Os Lusíadas” datada em 1572.

Localizado em meio à poluição do Centro da cidade do Rio de Janeiro, o RGPL (Figura 1B), que é construído em calcário lioz, está sujeito à ação de diversos agentes físicos, químicos e biológicos que causam rachaduras, manchas, alterações colorimétricas e colonização microbiológica que provocam a degradação da rocha.



**Figura 1A:** Real Gabinete Português de Leitura (Séc. XIX). **Figura 1B:** RGPL dias de hoje.

A colonização microbiológica resulta na biodeterioração do monumento, que é qualquer alteração indesejável produzida em atividades comuns de organismos vivos em materiais de importância econômica, cultural ou histórica (HUECK, 1965) sendo um problema que afeta vários monumentos por meio de ácidos produzidos por microrganismos que acabam degradando a rocha e alterando sua coloração. O estudo da ação dos microrganismos nas rochas constituintes dos monumentos é de suma importância para compreender este tipo de degradação e ajudar no trabalho de conservação do patrimônio histórico e cultural.

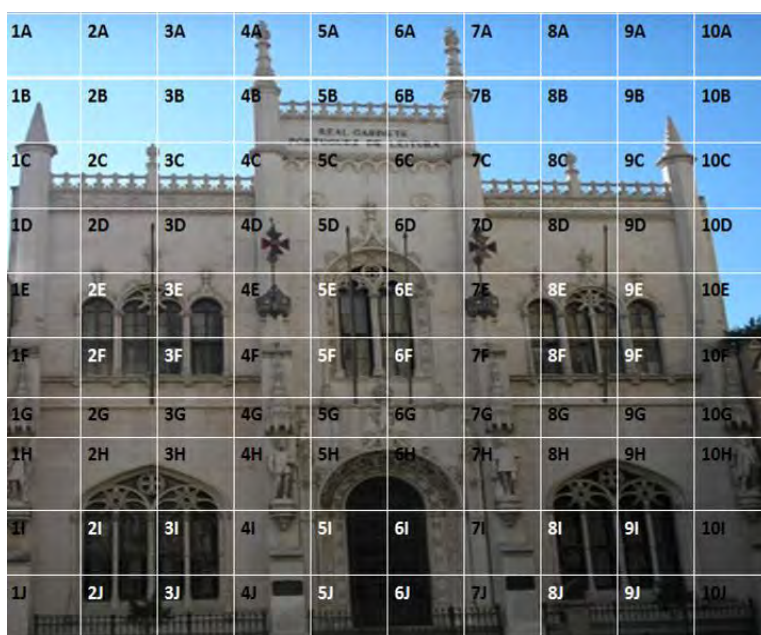
## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi verificar o processo de degradação das rochas do tipo lioz da fachada do Real Gabinete Português de Leitura devido à ação de microorganismos.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Amostragem

A Figura 2 apresenta a foto da fachada principal onde são indicados os quadrantes onde se realizou as medições e coletas de dados. Foram avaliadas as rochas pertencentes aos quadrantes 1I, 4H, 5G, 5H, 6H, 7H. Além disso, amostras de rochas foram retiradas de desprendimentos da parte interna no telhado para avaliação física e química.



**Figura 2:** Esquema da fachada dividida em quadrantes.

### 3.2. Caracterização Física, Química e Mineralógica

Para determinação dos elementos químicos presentes nas amostras realizou-se a técnica de fluorescência de raios-X (FRX) e, para determinação dos compostos mineralógicos, utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX) de uma amostra de rocha retirada na parte de trás do prédio. As condições físicas das rochas foram avaliadas segundo os parâmetros de porosidade e absorção e água, por meio de ensaios preconizados em ABNT/NBR 12.766/12.

### 3.3. Coletas Microbiológicas

Para a coleta microbiológica foram utilizadas placas contendo meio Batata Dextrose Agar (BDA), propício para o crescimento de fungos, e *swab* estéril. A coleta foi feita por meio de esfregação do *swab* na superfície da rocha no ponto escolhido e a transferência deste material para a placa contendo o meio de cultura.



**Figura 3:** Coleta microbiológica

Posteriormente, as placas foram mantidas em estufa a 30°C durante sete dias para um primeiro crescimento. Após este período, observou-se o crescimento de colônias que foram isoladas em tubos, em triplicatas, com meio Extrato de Malte (MEA) e mantidas em estufa por mais sete dias. Depois deste segundo crescimento, iniciou-se o processo de identificação por meio de lâminas feitas para visualização microscópica a fim de caracterizar em nível de gênero os fungos presentes. Identificados os gêneros, iniciou-se o processo de identificação em nível de espécie. Nível esse de grande importância para estudar com clareza a ação de determinado fungo. Para esta etapa, foi necessária a realização de cultura em lâmina, onde um pequeno



pedaço do meio foi posto entre uma lâmina e uma lamínula e, o fungo foi cultivado nas laterais deste meio fazendo assim com que ele crescesse sobre a lâmina e sob a lamínula. Também foi feito o ponto de inoculo (fungo cultivado em ponto único). Foram feitos pontos de inoculo em placas com meio MEA (BLAKESLEE, 1915) e Ágar Extrato de Levedura de *Czapek* (PITT, 1973).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

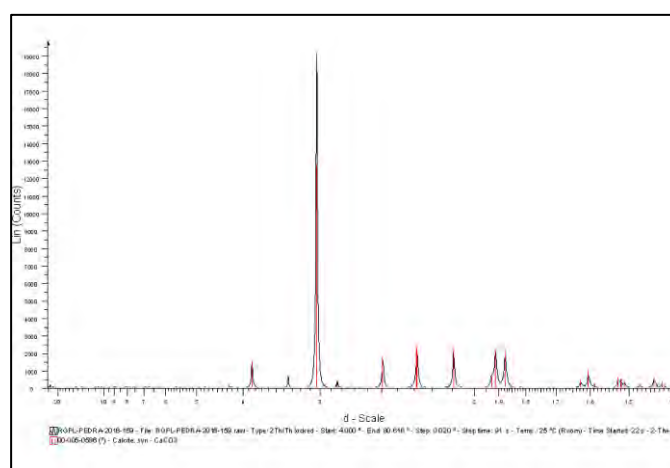
### 4.1. Caracterizações Química e Mineralógica

Por meio da Figura 4 verifica-se na análise mineralógica a presença do mineral calcita, típico da composição do lioz. Na tabela 1 está apresentado o resultado da análise química da amostra, onde se pode verificar que as concentrações dos principais elementos condizem com as composições comumente encontradas para um lioz, com teores de mais de 50% de cálcio e perda por calcinação (referente aos carbonatos) representando quase os outros 50%.

A rocha apresentou os resultados de porosidade de 0,3 % e absorção de água de 0,1%, valores estes de acordo com a literatura para o lioz (SILVA, 2008). No entanto, em trechos onde a proliferação microbiológica era acelerada, esses valores subiram para 10,% e 8,0%, respectivamente, devido à ação desses microorganismos na estrutura das rochas.

**Tabela 1.** Análise Química (%).

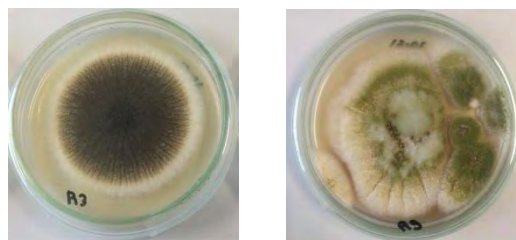
Elementos	(%)
CaO	54,2
K <sub>2</sub> O	0,35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35
SiO <sub>2</sub>	0,20
MgO	0,10
Perda ao fogo	44,80



**Figura 4:** Difratograma de Raios-X.

### 4.2. Análise Microbiológica

Por meio da visualização microscópica e macroscópica, foi possível identificar fungos pertencentes ao gênero *Aspergillus* (Figura 5) e a partir do reconhecimento do gênero, foi feita a identificação em nível de espécie dos fungos coletados.



**Figura 5:** *Aspergillus awamori* e *Aspergillus flavus*, respectivamente.

O *Aspergillus flavus* é um fungo saprófito com capacidade de crescer em diferentes fontes de nutrientes. Pode ser encontrado em algodão, sementes de milho e castanhas sendo um problema para os agricultores que precisam evitar seu crescimento nos alimentos. Além disso, esse é um fungo patogênico, ou seja, é capaz de produzir doenças infecciosas em seu hospedeiro devido à liberação de aflatoxina que é uma substância tóxica.

O *Aspergillus awamori* é capaz de produzir ácido cítrico e, assim como o *Aspergillus flavus*, pode ser encontrado em sementes, frutas, solos e plantas.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que os fungos identificados são os possíveis responsáveis pela biodeterioração das rochas presentes, gerando alterações na estrutura da rocha, com aumentos nos valores de porosidade de 0,3% para 10% e absorção de água de 0,1% para 8%. É possível que esses fungos tenham sido trazidos pelo vento já que durante a reprodução, esses liberam esporos que são dispersos pelo ar até encontrarem um novo substrato para iniciar a formação de uma nova colônia. Quando esses fungos estão mais jovens, apresentam cor verde amarelado e quando mais velhos mudam sua cor para verde escuro, fator que pode ser visualizado macroscopicamente.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro. Ao CETEM e a FIOCRUZ pela infraestrutura. A equipe do Laboratório da Coleção de Cultura de Fungos Filamentosos do Instituto Oswaldo Cruz pelo aprendizado concedido, em especial à prof. Maria Inês Sarquis. Aos meus amigos por todo suporte durante a realização deste trabalho. Ao Lucas por toda paciência. A minha família por todo apoio concedido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, João; Lima, Milton. **Aspectos gerais e morfológicos de *Aspergillus flavus***. Disponível em: <[https://fitopatologia1.blogspot.com.br/2010/12/aspectos-gerais-e-morfologia-cos-de\\_13.html](https://fitopatologia1.blogspot.com.br/2010/12/aspectos-gerais-e-morfologia-cos-de_13.html)> Acesso em: 04 Maio 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.766/12: rochas para revestimento, determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente. Rio de Janeiro. 2012.
- BLAKESLEE, A. **Lindner's roll tube method of separation cultures**. *Phytopathology*, 5 (1915), pp. 68-69.
- ELLIS, M.B. **More Dematiaceous Hyphomycetes**, CABI, 1976.
- KLICH, Maren. **Identification of Common Aspergillus Species**. Louisiana: ASM, 2002.
- PITT, J.I. **An appraisal of identification methods for *Penicillium* species. Novel taxonomic criteria based on temperature and water relations**. *Mycologia*, 65 (1973), pp. 1135-1157.
- SILVA, Z.C.G., **O Lioz Português – de lastro de navio á arte na Bahia**, editora versal, 1ª edição, Lisboa, Portugal, 2008.
- SILVEIRA, V.D. **Micologia**. 5. ed., Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1995.

# **PALYGORSKITE'S PELOTIZATION METHODOLOGY FOR ENVIRONMENTAL APPLICATION**

## **METODOLOGIA DE PELOTIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL PALYGORSKITA VISANDO SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL**

**Bruna de Lemos Novo**

Aluna de Graduação da Licenciatura em Química 10º período, UFRJ.  
Período PIBIC/CETEM: Julho de 2016 a julho de 2018, bnovo@cetem.gov.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
lcbertolino@cetem.gov.br

**Karla Mayara Arguelles Simões**

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.  
ksimoes@cetem.gov.br

### **ABSTRACT**

Pelletizing is an agglomeration process with the objective of aggregating the share of ore fines in spheres with granulometry and quality suitable for direct use in the steelmaking process. It is used especially for iron ores, in order to concentrate them through processing in finer grains absent of impurities. Clayminerals such as palygorskite present fine granulometry (below 37  $\mu\text{m}$ ), fibrous and lamellar morphology, as well as micropores and channels in its structure, praising it as an alternative material in relation to its use in environmental issues. The objective of this work is to promote the pelletization of Guadalupe's palygorskite (Piauí/Brazil), aiming its environmental application as an adsorber of heavy metals such as lead and cadmium. Samples were accomplished the ore dressing by means of comminution in a jaw crusher, milling in a wet mill, followed by wet granulometric classification with a 20  $\mu\text{m}$  sieve and wet magnetic separation in BOXMAG RAPID equipment in the field of 15 kGauss. Nonmagnetic's fraction below 20  $\mu\text{m}$  was pelletized on a disc of 35 cm diameter, rotation speed of 50 rpm, inclination angle of 45° and pelletizing time time of approximately 20 minutes. Pelletizing's process used 10 and 20% w/w of glues based on PVA (polyvinyl alcohol) as agglutinative. The results indicate pellets physically resistant to friction, but which disintegrate in aqueous solution.

**Keywords:** pelletizing, palygorskite, polyvinyl alcohol.

### **RESUMO**

A pelotização é um processo de aglomeração com o objetivo de agregar a parcela de finos de minério em esferas com granulometria e qualidade adequadas para a sua utilização direta no processo siderúrgico. Este processo é utilizado especialmente para minérios de ferro, de forma a concentrá-los por meio de processos de beneficiamento em grãos mais finos ausentes de impurezas. Argilominerais como a palygorskita apresentam granulometria fina (menor que 37  $\mu\text{m}$ ), morfologia fibrosa e lamelar, bem como microporos e canais em sua estrutura, enaltecendo-a como material alternativo no que tange à sua utilização em questões prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, o objetivo deste trabalho consistiu em promover a pelotização do argilomineral palygorskita da região de Guadalupe – Piauí/Brasil visando a sua aplicação ambiental como adsorvedora de metais pesados como chumbo e cádmio. As amostras foram submetidas aos processos de beneficiamento por meio de cominuição em britador de mandíbula, moagem em moinho de barras a úmido, seguida por classificação granulométrica à úmido com peneira de 20  $\mu\text{m}$  e separação magnética à úmido no equipamento BOXMAG RAPID em campo de 15 kGauss. A fração menor que 20  $\mu\text{m}$  não magnética foi pelotizada em disco de

diâmetro de 35 cm, velocidade de rotação 50 r.p.m, ângulo de inclinação de 45° e tempo de pelotamento de aproximadamente 20 minutos. Para o processo de pelotização foram utilizados 10 e 20% m/m de colas à base de PVA (álcool polivinílico), como aglutinante. Os resultados obtidos indicaram que as pelotas obtidas são resistentes fisicamente ao atrito, porém se desmancham em solução aquosa em diferentes pHs.

**Palavras chave:** pelotização, palygorskita, álcool polivinílico.

## 1. INTRODUCTION

Pelletizing is an agglomeration process with the objective of aggregating the share of ore fines in spheres with granulometry and quality suitable for direct use in the steelmaking process (Augusto, 2012). Pellets are spheres produced from concentrates and iron ores of different chemical and mineralogical compositions, with properties such as: uniform size distribution (in the range of 9 to 15 mm in diameter), high iron concentration (greater than 63%), high porosity (25 to 30%), practically without fire losses, with mineralogical uniformity, high and uniform mechanical characteristics and low tendency to abrasion (Nunes, 2004).

This process is used specifically for iron ores in order to concentrate them through beneficiation processes such as crushing, sorting, flotation and magnetic separation in finer grains absent of impurities such as silica and alumina (Borim, 2000).

It is necessary to search for new applications of pelletizing process in different types of minerals, especially those that have fine granulometry and micropores, aiming its application to solve environmental issues.

According to Murray 2000, clayminerals such as palygorskite have fine granulometry (below 37  $\mu\text{m}$ ), fibrous and lamellar morphology, as well as micropores and channels in its structure, praising it as an alternative material in relation to its use in matters that are harmful to the environment, especially due to its high specific surface and sorption capacity of different species types.

## 2. OBJECTIVES

The objective of this work was to promote the pelletizing of Guadalupe's palygorskite (Piauí/Brazil), aiming its environmental application as an adsorber of heavy metals ions such as lead and cadmium.

## 3. METHODOLOGY

Palygorskite's samples were accomplished the ore dressing by means of comminution in a jaw crusher, milling in a wet mill, followed by wet granulometric classification with a 20  $\mu\text{m}$  sieve and wet magnetic separation in BOXMAG RAPID equipment in the field of 15 kGauss. Nonmagnetic's fraction below 20  $\mu\text{m}$  was pelletized on a disc of 35 cm diameter, rotation speed of 50 rpm, angle of inclination of 45 ° and pelletizing time of approximately 20 minutes. The pellets were then oven dried, approximately, 50 °C.

In order to study the methodology required for palygorskite's pelletizing, the formation of pellets was tested using the systems shown in Table 1. It is emphasized that both granulated PVA (polyvinyl alcohol P.S.) and PVA-glues commercial were used as adhesives in the systems, in order to physically and chemically adhere to the clay-pellet aiming to give it a higher mechanical strength.

The pellets were analyzed in Zeiss Discovery V8 stereoscopic binocular microscope, for better visualization of their spherical shape, as well as in Scanning Electron Microscope (SEM) in microscope equipment, HITACHI TM303 Plus, for morphological analysis.

**Table 1:** Systems used in pelletizing process.

Systems	Constituents
1	Palygorskite and granulated PVA
2	Palygorskite and white glue
3	Palygorskite and transparent glue
4	Palygorskite and glue mixtures

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

The results obtained were positive with respect to the homogeneity of the pellets, as well as their first resistance analysis, since they were well hardened, as expected.

For system 1 (Figure 1), could be observed that granulated PVA was found only on the pellet surface and was not incorporated into the medium. This fact can be explained due to its superior granulometry in comparison to the clay's granulometry, that made its grains resemble the crystals.

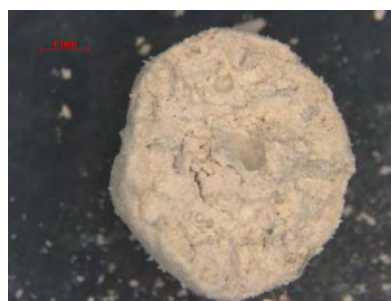


**Figure 1:** Pellets of palygorskite and granulated PVA.

To elucidate such use, PVA-based adhesives (white glue and transparent glue) were tested. Issues such as the solubility of these glues were encountered, since the white glue was highly soluble in distilled water and poorly soluble in ethanol (96% purity of sigma-aldrich) and the transparent glue insoluble in distilled water and poorly soluble in ethanol (96% purity of sigma-aldrich). The results obtained for systems 2 and 3 (Figures 2 and 3, respectively) were homogeneous and resistant pellets, but were slightly disintegrated in contact with aqueous solution. This fact can be explained due to an incompatibility in palygorskite/glue ratio.



**Figure 2:** Pellet of palygorskite and white glue.



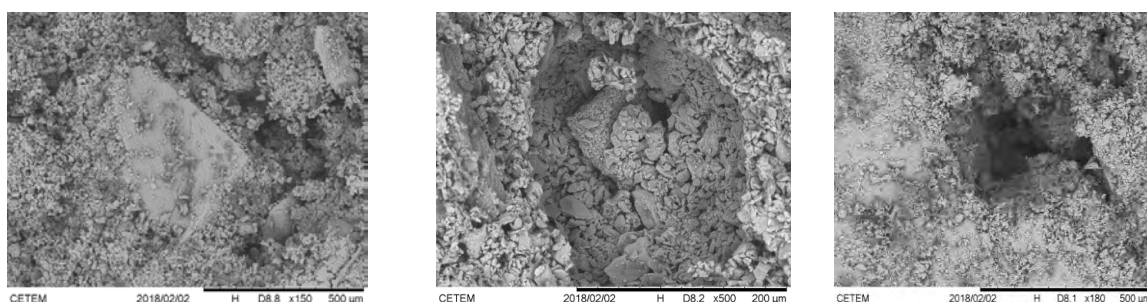
**Figure 3:** Pellet of palygorskite and transparent glue.

The test for system 4 was designed to counterbalance the solubility properties of each of the glues, in order to produce a pellet that would remain stable when submitted to the adsorption process whose performance is in aqueous medium. For this test the ethanol (96% purity sigma-aldrich) was used as the solvent. Due to difficulty with proportion, half of the pellets were resistant and another half easily crumbled (Figure 4). In addition, its appearance resembled pellet with granulated PVA.



**Figure 4:** Pellet of palygorskite and glue mixtures.

Analysis of images obtained by the Scanning Electron Microscope (SEM) for pellets with transparent glue, white glue and the mixture of both (Figures 5A, 5B and 5C respectively), indicated the presence of pores in pellets, which implies that the use of commercial adhesives does not detract the porosity of the material, not damaging its structure.



**Figures 5A, 5B and 5C:** SEM images of Pellets of palygorskite with white glue, transparent glue and glue mixtures, respectively.

## 5. CONCLUSIONS

From the results obtained it is concluded that the use of commercial glues based on PVA is promising as regards its application as adhesive, being able to adhere to palygorskite in order to pelletize it. Studies more detailed on palygorskite:glue ratio should be performed, since this proved to be an important variable in relation to the quality of the esphere produced. In addition, its insertion did not damage the microporous structure of palygorskite, a factor which has an extreme importance for the adsorption process.

Moreover, studies on the improvement of mechanical strength of the pellet should be performed, where the thermal activation process stands out as a viable alternative at controlled temperatures.

## 6. ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thank my supervisors Luiz Carlos Bertolino and Karla Mayara Arguelles Simões for guidance and Professor Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva at IQ/UFRJ and the coach Vitor Schwenk Brandão for all support in the preparation of this work. Besides that, I would like to thank COAM, SCT and DQI/IQ-UFRJ for the chemical and mineralogical analyzes the technicians and auxiliaries of CETEM and CNPq for the concession of the scientific initiation grant.

## 7. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

AUGUSTO, K.S. **Identificação Automática do Grau de Maturação de Pelotas de Minério de Ferro**. 2012. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

BORIM, J.C. **Modelagem e controle de um processo de endurecimento de pelotas de minério de ferro**. 2000. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais (Brasil).

MURRAY, H.H. 2000. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review**. Applied Clay Science, 17, p. 207-221.

NUNES, J.E.F. **Controle de um processo de pelotização: realimentação por imagem**. 2004. 67p. Dissertação (Mestrado) – Departamento em Engenharia Elétrica, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais (Brasil).

# **AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DO PÓS-USO DA CONSTRUÇÃO CIVIL: UM ESTUDO DE CASO DA DEMOLIÇÃO NO RIO DE JANEIRO**

## **EVALUATION OF THE LIFE CYCLE OF THE POST-USE OF CIVIL CONSTRUCTION: A CASE STUDY OF DEMOLITION IN RIO DE JANEIRO**

**Camilla Martins de Almeida Figueiredo Rangel**

Aluna de Graduação da Engenharia Civil, 7º período, UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018,  
camillaalmeida@poli.ufrj.br

**Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima**

Orientador, Engenheiro Mineral e Industrial, D.Sc.  
flima@cetem.gov.br

**Ligia Marcela Tarazona de Alvarado**

Co-orientadora, Engenheira Elétrica, M.Sc.  
lalvarado@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O setor da construção civil é intensivo no uso de recursos minerais. A recuperação destes materiais após a vida útil dos prédios e da infraestrutura das cidades é uma mineração urbana que transforma resíduos da construção e demolição (RCD) em agregados reciclados. O objetivo do artigo é avaliar o ciclo de vida de uma demolição seletiva e gestão dos resíduos de três prédios em Copacabana, no Rio de Janeiro. Usando a abordagem atribucional, os dados do inventário foram obtidos a partir do acompanhamento da demolição seletiva desse conjunto de prédios. Os dados extraídos foram modelados para avaliar as fases de demolição e a destinação de resíduos para reciclagem, aterro e reuso. O método de avaliação dos impactos foi o TRACI 2.1 e o software utilizado para o tratamento dos dados foi o Gabi. O estudo evidenciou que 65% dos resíduos foram para usinas de reciclagem, 34% para o aterro e 1% para empresas de venda de material de reuso. A categoria de impacto mais significativa foi de depleção de combustíveis fósseis, seguido de formação de gases de reação fotoquímica e a toxicidade humana não carcinogênica, devido ao consumo de Diesel para o transporte dos RCD.

**Palavras-chave:** Avaliação do Ciclo de Vida, Resíduos de Construção e Demolição, Impactos ambientais.

### **ABSTRACT**

The construction sector is intensive in the use of mineral resources. The recovery of these materials after their useful life cycle transforms construction and demolition waste (CDW) into recycled aggregates. The objective of this article is to evaluate the life cycle of a selective demolition and waste management of three buildings in Copacabana, Rio de Janeiro. Using the attributional approach, the inventory data were obtained from the follow-up of the selective demolition of this set of buildings. The extracted data were modeled to evaluate the demolition phases and the destination of waste for recycling, landfill and reuse. The impact evaluation method was TRACI 2.1 and the software used for data processing was the Gabi. The study showed that 65% of the waste went to recycling plants, 34% to the landfill and 1% to companies selling reuse material. The most significant impact category was fossil fuel depletion, followed by the formation of photochemical smoke and non-carcinogenic human toxicity, due to the consumption of diesel for the transportation of CDW.

**Keywords:** Life Cycle Assessment, Construction and Demolition Waste, Environmental Impacts.



## 1. INTRODUÇÃO

Segundo Marzouk & Azab (2013), a indústria de construção e demolição é responsável por uma das maiores produções de resíduos sólidos do planeta. A recuperação desses resíduos gerados nas atividades da construção civil é uma mineração urbana responsável por transformar Resíduos de Construção e Demolição (RCD) em agregados reciclados, na busca por uma redução dos impactos ao meio ambiente em uma perspectiva sustentável. A mineração pode ser enquadrada como atividade sustentável quando ela minimiza seus impactos ambientais e garante o bem-estar socioeconômico no presente e também nas gerações futuras (Enríquez, 2007).

No contexto brasileiro, os resíduos da construção civil geram mais impacto devido ao grande volume gerado do que da periculosidade dos mesmos, que é vista como baixa (IPEA, 2012) sendo que a quantidade de resíduos pode apresentar de 50% a 70% da massa dos resíduos sólidos urbanos (Brasil, 2005b). Nesse sentido, o estudo sobre o gerenciamento dos RCD, principalmente quanto à destinação final dos mesmos, torna-se necessário na busca por uma gestão mais adequada do ponto de vista sustentável.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a avaliação do ciclo de vida da demolição de três prédios e a gestão dos resíduos gerados após a vida útil destes edifícios.

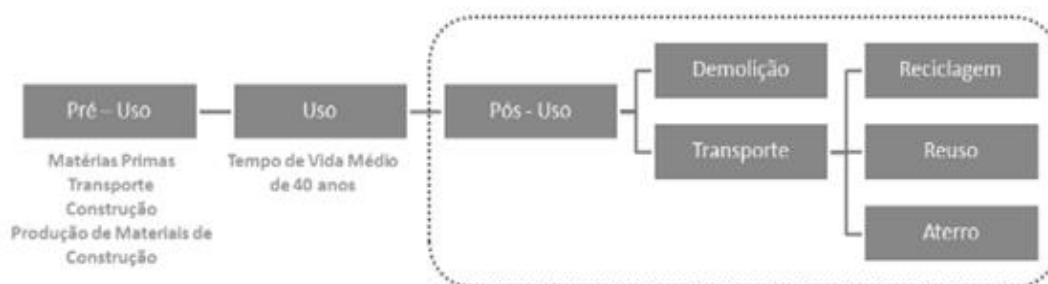
## 3. METODOLOGIA

A metodologia empregada neste estudo foi separada em quatro etapas, de acordo com a norma ISO 14040, que são: Definição de Escopo e Objetivo; Análise do Inventário do Ciclo de Vida; Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida e Interpretação do Ciclo de vida. Tendo-se estabelecido o objetivo da pesquisa a realização de uma ACV a partir da demolição de três prédios em Copacabana, o presente estudo fez o acompanhamento da fase de pós-uso, da demolição do ex-bingo e dos prédios adjacentes. Conforme mostrado na Figura 1.



**Figura 1:** Fases de pós-uso: prédios originais, fase da demolição seletiva e demolição destrutiva dos prédios.

De acordo com Blengini (2009) os estudos de ACV de edificação, demolição e destinação de resíduos devem ser analisados nas fases de pré-uso, uso e pós-uso. Na figura 2, é apresentada a fase de pós-uso até o transporte da destinação final dos resíduos. A fronteira geográfica do estudo compreende o limite da fonte dos materiais demolidos em Copacabana até a entrega dos produtos nas plantas de reciclagem e reuso e/ou no aterro.



**Figura 2:** Delimitação do Sistema.

Para a Análise do inventário de Ciclo de Vida (AICV) a equipe do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) acompanhou a demolição que durou 85 dias, foi considerada uma carga horária diária mínima de 10 horas de trabalho, incluindo fins de semana.

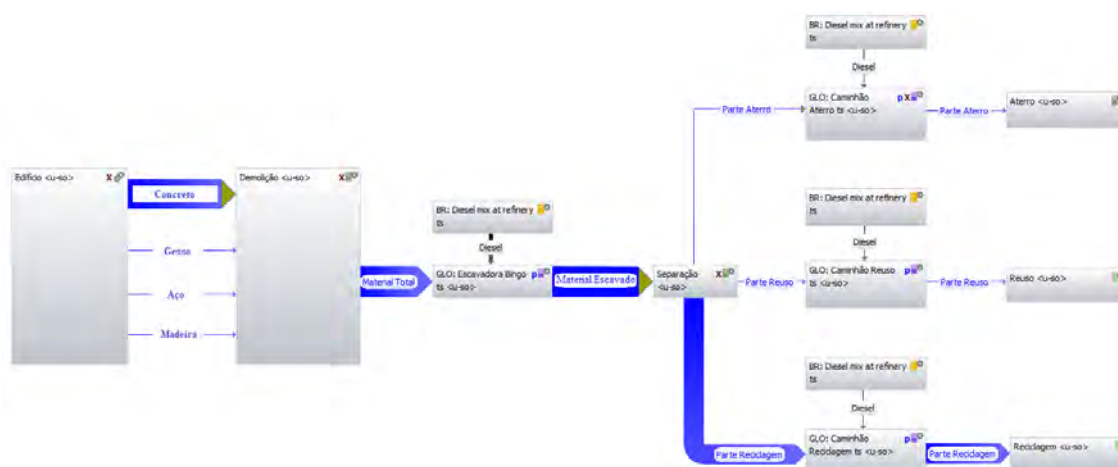
Como dados para o Inventário, a quantidade de material estimada para construção do prédio foi fornecida pela empresa de demolição, e durante o processo foram quantificadas as demais entradas e saídas do sistema. No inventário mostrado na Tabela 1 a seguir foram quantificados os materiais com maior contribuição significativa em peso. Após dimensionar e quantificar as estruturas dos prédios, foram inseridos os dados no software Gabi para a modelagem do sistema, de acordo com a unidade funcional definida de 1 Kg de resíduos da construção e demolição (RCD) entregues para reciclagem, reuso e aterro.

**Tabela 1:** Inventário da Demolição da produção de 1 Kg de resíduos da construção e demolição (RCD).

Material	Volume (m <sup>3</sup> )	Densidade média (Kg/m <sup>3</sup> )	Massa (Kg)	Quantidade de Material para Produção de 1 kg de Resíduo (Kg)
Concreto, Argamassa, Cerâmica, Tijolo	2880	1700	4896000	0,95
Aço, arames	18	7850	141300	0,03
Gesso, Plástico	18	2200	39600	0,01
Madeira	36	1000	36000	0,01

A demolição dos prédios iniciou-se com o desmonte manual por meio de mão de obra especializada, seguida da demolição destrutiva, por meio de equipamentos. Em sequência houve a separação, classificação e quantificação dos resíduos gerados no processo, e finalizando-se esta etapa de gerenciamento de resíduos dando a destinação adequada a estes. Foram destinados para usinas de reciclagem, aterro e empresas de venda de material de reuso, 65%, 34% e 1% dos resíduos, respectivamente. Dessa forma, na modelagem a demolição pôde ser representada, portanto, nestas três etapas: Desmonte/Demolição; Separação do material demolido; Transporte e Distribuição.

A representação esquemática da modelagem do sistema de demolição é apresentada na Figura 3, que mostra os fluxos intermediários (concreto, aço, gesso e madeira), os fluxos auxiliares (diesel e transporte), e as saídas de emissões atmosféricas (efluentes líquidos e resíduos sólidos).



**Figura 3:** Sistema de Demolição do Estudo de Caso.

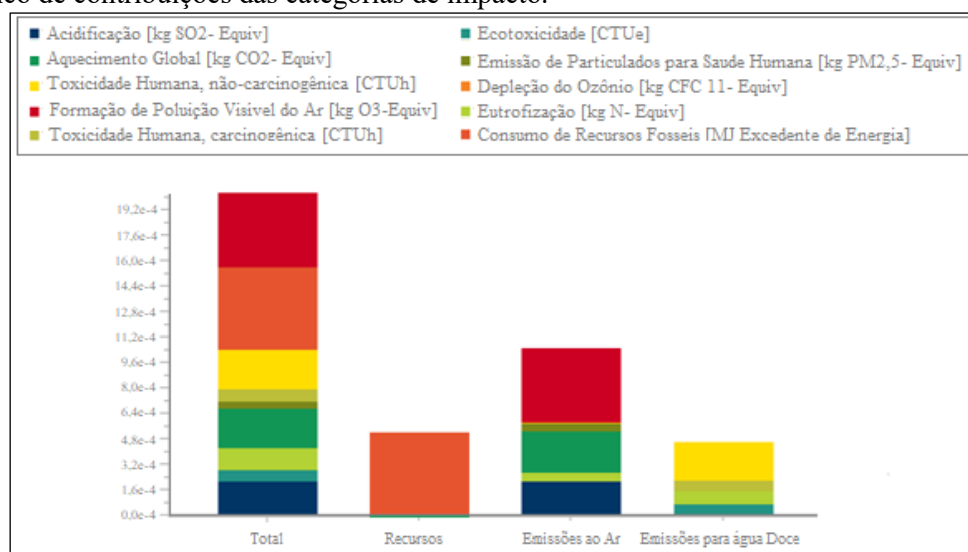
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos dados do inventário, as entradas e saídas do sistema foram inseridas no software Gabi. Para fins comparativos com estudos anteriores (Lima et. al., 2018) foi utilizada a metodologia TRACI 2.1, permitindo analisar o ciclo de vida das construções em questão para a produção de 1 kg de resíduo. Com isso, o programa retornou, como resultado, quais foram as principais categorias de impacto geradas. Esses resultados são encontrados na Tabela 2. Foram desconsideradas as categorias com contribuição inferior a 1%.

**Tabela 2:** Contribuição Relativa das Categorias de Impacto da Metodologia TRACI 2.1.

Acidificação	10,7 %
Ecotoxicidade	3,59 %
Eutrofização	6,75 %
Aquecimento Global	12,2 %
Emissão de Particulados para Saude Humana	2,32 %
Toxicidade Humana, carcinogênica	3,58 %
<b>Toxicidade Humana, não-carcinogênica</b>	<b>12,5 %</b>
<b>Consumo de Recursos Fósseis</b>	<b>25,5 %</b>
<b>Formação de Poluição Visível do Ar</b>	<b>22,9 %</b>

Pode-se notar que as principais categorias de impacto geradas foram: depleção de combustíveis fósseis (25,5%), seguido de formação de poluição visível do ar (22,9%) e toxicidade humana não carcinogênica (12,5%). A depleção de combustíveis fósseis está relacionada ao consumo de diesel das etapas da escavadora e dos transportes que levam os resíduos para aterro, reuso e reciclagem. A formação de poluição visível do ar é também causada pela queima de combustíveis fósseis, no caso, diesel, que danifica o processo da fotossíntese e é responsável pelo lançamento de gases poluentes à atmosfera, que provoca um efeito visual caracterizado pela fumaça, reduzindo a capacidade visual. A toxicidade humana não carcinogênica é uma categoria de impacto resultante do aumento da concentração de agentes tóxicos provocado pela poluição, ocasionando, conseqüentemente, potenciais danos à saúde humana, ainda que não carcinogênicos. Estes resultados também podem ser verificados na Figura 4 a seguir, que mostra o gráfico de contribuições das categorias de impacto.



**Figura 4:** Resultados da AICV Demolição para produção de 1 Kg de resíduos da construção e demolição (RCD) pela metodologia TRACI 2.1.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se o ciclo de vida de uma demolição seletiva e a gestão dos resíduos de três prédios no bairro de Copacabana, Rio de Janeiro. O estudo permitiu concluir que a categoria de impacto mais relevante foi de depleção de combustíveis fósseis, seguida de formação de poluição visível do ar e toxicidade humana não carcinogênica. Concluiu-se que independentemente da metodologia de estudo, os impactos mais significativos são devidos ao consumo de diesel referente às distâncias percorridas para o transporte dos RCD para o aterro, reuso ou reciclagem. Recomenda-se que políticas e trabalhos futuros invistam em estudos aprofundados sobre a viabilidade técnico-econômica sobre como lidar com os resíduos de construção e demolição no país, na busca por soluções menos danosas ao meio ambiente.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPQ pela bolsa concedida e oportunidade de estudo. Agradeço ainda ao meu orientador e minha co-orientadora, Francisco e Marcela, e também ao Giancarlo, pesquisador do CETEM, por todo incentivo e apoio nesta pesquisa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnica. ISO 14040. Gestão Ambiental: Avaliação do ciclo de vida - princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009.

BLENGINI, G.A. (2009) **Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: A case study in Turin, Italy**. Building and Environment. V.44, p 319–330.

BRASIL. Ministério das Cidades. Ministério do Meio Ambiente. **Área de manejo de resíduos da construção e resíduos volumosos: orientação para o seu licenciamento e aplicação da Resolução Conama 307/2002**. 2005b.

ENRÍQUEZ, M.A. (2007) **Mineração: Maldição ou Dádiva? Os dilemas do desenvolvimento sustentável a partir de uma base mineira**. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília. Brasília, DF.

FERNANDEZ, J.A.B. (2012) **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Construção Civil**. Relatório de pesquisa IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada.

MARZOUK, M.; AZAB, S. (2013) **Environmental and economic impact assessment of construction and demolition waste disposal using system dynamics**. Resources, Conservation and Recycling. V. 82, pp. 41-49.

LIMA, F.M.R.S.; LOVON, G.C.; ALVARADO, L.M.T.; RANGEL, C.M.A.F. (2018) **Avaliação do ciclo de vida do pós-uso da construção civil: um estudo de caso da demolição no Rio de Janeiro**. VI Congresso Brasileiro Sobre Gestão do Ciclo de Vida - GCV2018.

# **AVALIAÇÃO DA CONSERVAÇÃO E RESTAURO DE MONUMENTOS HISTÓRICOS DO RIO DE JANEIRO: AMEAÇA OU ESPERANÇA?**

## **CONSERVATION AND RESTORATION EVALUATION OF RIO DE JANEIRO'S CULTURAL HERITAGES: THREAT OR HOPE?**

**Daniel Silva Barbutti**

Aluno de Graduação em Química Industrial, 14º período, UFRJ

Período de Estágio: Agosto de 2016 a Julho de 2018

dbarbutti@cetem.gov.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Neste estudo foram investigados alguns procedimentos e técnicas de conservação e restauração executados durante a restauração das fachadas do Mosteiro de São Bento e da Igreja da Nossa Senhora da Candelária, ambos localizados na cidade do Rio de Janeiro-RJ e construídos em gnaiss leptinitico e/ou gnaiss facoidal, que tiveram em comum uma etapa de aplicação de agentes consolidantes devido à fragilidade de sua estrutura rochosa, devido à ação de agentes intempéricos associados à poluição ao longo dos anos. Em muitos casos, as rochas se desintegram quase que por completo e surge uma grande dúvida nos métodos de intervenção/conservação e até mesmo qual produto deve ser utilizado. Dessa forma, foram realizadas análises de caracterização por fluorescência (FRX) e difração de raios-X (DRX) nas rochas ornamentais, análise química das sujidades e determinação de cor, brilho, porosidade aparente e absorção de água de ambos os monumentos antes e após a etapa de consolidação. Foram avaliados os consolidantes a base de silicato de potássio e etila e também de acrilatos. Os resultados indicaram acelerados processos de degradações nas rochas, com formações de gipsita e esfarelamentos, associados à poluição atmosférica. Os valores de porosidade aparente (7%) e a absorção de água (4%) indicavam o acelerado processo de degradação das rochas e após o processo de consolidação foram reduzidos para valores inferiores a 0,4%, demonstrando a eficácia da consolidação. O suporte tecnológico e a interdisciplinaridade se revelam importantes durante a conservação e restauração de monumentos, para que sejam minimizadas as chances de execução de procedimentos inadequados nos patrimônios históricos.

**Palavras chave:** Conservação e Restauração, gnaiss facoidal, agentes de consolidação.

### **ABSTRACT**

This study investigated some conservation and restoration procedures and techniques performed during the restoration of the façades of the São Bento Monastery and the Nossa Senhora da Candelária Church, both located in the city of Rio de Janeiro-RJ and constructed in leptynite gneiss and/or augen gneiss, which had in common a stage of application of consolidants due to the fragility of their stone structure caused by the action of weathering effects, like pollution, for instance. In many cases, stones collapses almost completely and a questions about what products should be used for restorations. Were carried out X-ray diffraction (XRD) characterization analyzes in some dimension stones, chemical analysis of the washing water chemical analysis and colorimetric and brightness evaluations, apparent porosity and water absorption of both before and after the consolidation stage. The consolidants were ethyl silicate, potassium silicate and acrylate aqueous emulsion. The results indicated accelerated weathered levels on the stones, with gypsum formations and decaying, associated to atmospheric pollution. The values of apparent porosity (7%) and water absorption (4%) indicated stone degradation. After the consolidation, this values were reduced to numbers below 0.4%, demonstrating the efficiency of the consolidation. It is concluded that technological support and interdisciplinarity are important during the Conservation and Restoration of heritage monuments, reducing the chances of performing inappropriate procedures in historical buildings.

**Keywords:** Conservation and restoration, gnaiss facoidal, consolidants.

## **1. INTRODUÇÃO**

Os monumentos históricos do Rio de Janeiro são, em quase sua totalidade, compostos por gnaisses facoidal. Tal motivação foi registrada por Jean Baptiste Debret, em livro onde descreve a grande disponibilidade da rocha a ser explotável na região; e mesmo sendo uma forma de granito, ela era mais macia para realização de artes relativas à ornamentação de balaustradas e outras áreas de edifícios que precisavam ser esculpidas. Alguns exemplos são o Mosteiro de São Bento, a Igreja Nossa Senhora da Candelária, Paço Imperial, Palácio do Catete e outros (Mansur, 2008).

Expostos ao meio ambiente, tais patrimônios sofrem ação de agentes intempéricos diversos, tais como poluição atmosférica e umidade (que juntos pode levar à chuva ácida), colonização biológica e eflorescências, dentre outros, que são prejudiciais e podem alterar suas propriedades estruturais (Öztürk, 1992). Conhecer os mecanismos que regem tais alterações, bem como desenvolver métodos de prevenção, consolidação, proteção e restauração se faz necessário nos dias atuais para que as rochas ornamentais presentes em tais construções não sejam perdidas, ao lado de histórias arquivadas em si e registradas ao longo de séculos de desenvolvimento humano.

A etapa de consolidação faz parte da conservação e restauro desde meados do século XIX e eventualmente ainda é incorporada no processo. A ação de consolidantes promove a ocupação de espaços internos nas pedras, reduzindo sua porosidade seja por precipitação de sais ou por reações químicas com a própria pedra. Idealmente, tais fases que são incorporadas à pedra devem possuir um mínimo de similaridade com a mesma, para haver compatibilidade entre a matriz e o novo material a ser adicionado. No entanto, seu uso historicamente acelerou o processo de degradação de algumas pedras consolidadas (Warnes, 1926), e por isso esta prática é utilizada apenas em casos emergenciais ou por profissionais que tenham conhecimento para tal.

Delgado-Rodrigues e Pinto, 2016, defende que a impregnação dos agentes consolidantes geralmente se dá de forma heterogênea, distribuindo-os em profundidade de forma desigual por entre os poros, podendo acarretar em danos a médio ou longo prazo. Deste modo, a consolidação deve ser executada apenas em estágios avançados de desagregação do monumento pétreo, em casos que incluam perda de massa, uma vez que esta etapa é controversa e arriscada.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho é verificar a eficiência da consolidação de gnaisses, facoidal e leptinito, em acelerado processo de deterioração presentes na Igreja da Candelária e no Mosteiro de São Bento, utilizando-se silicato de potássio ou etila e acrilatos.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Amostragem**

Os ensaios foram realizados com a permissão do IPHAN em fragmentos de rochas recolhidos de múltiplos balcões alterados no Mosteiro de São Bento (MSB) e da fachada da Igreja de Nossa Senhora da Candelária (INSC), que se apresentavam fragilizados e poderiam facilmente ser removidos, sendo armazenados em potes de polipropileno (PP) estéreis. Um leptinito do acervo do CETEM foi utilizado como referência para a INSC. Foram utilizados os agentes de consolidação silicato de etila a 28% para o MSB e o Primal B-60A a 5% e a 10% para a INSC, de acordo com as condições estabelecidas pelas equipes de engenharia responsáveis pelos restauros.

### **3.2. Caracterização Química e Mineralógica**

As amostras foram caracterizadas a partir de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) pela Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do CETEM.

### 3.3. Caracterização dos Agentes de Consolidação por Infravermelho

Os agentes de consolidação foram identificados a nível de composição química por meio de análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento da marca *Perkin Elmer*, modelo Spectrum 400, na faixa entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4. Coleta de Água de Lavagem

Os fragmentos amostrados foram lavados com água deionizada e esfregados com escova de cerdas macias, sendo as águas então armazenadas em potes de PP estéreis para posterior avaliação por absorção atômica de chamas.

### 3.5. Determinação de Porosidade Aparente e Absorção de Água

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ABNT/NBR 15.845:2010(2), a fim de se determinar a porosidade aparente e absorção de água antes e após aplicação dos agentes de consolidação.

### 3.6. Determinação de Cor e Brilho

A avaliação colorimétrica foi realizada antes e após aplicação dos consolidantes com um espectrofotômetro portátil da marca BYK, modelo *spectro-guide sphere gloss*. Por meio de iluminação circunferencial, ele garante precisão e repetibilidade na identificação do brilho da superfície e cores no espaço de cor Lab.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

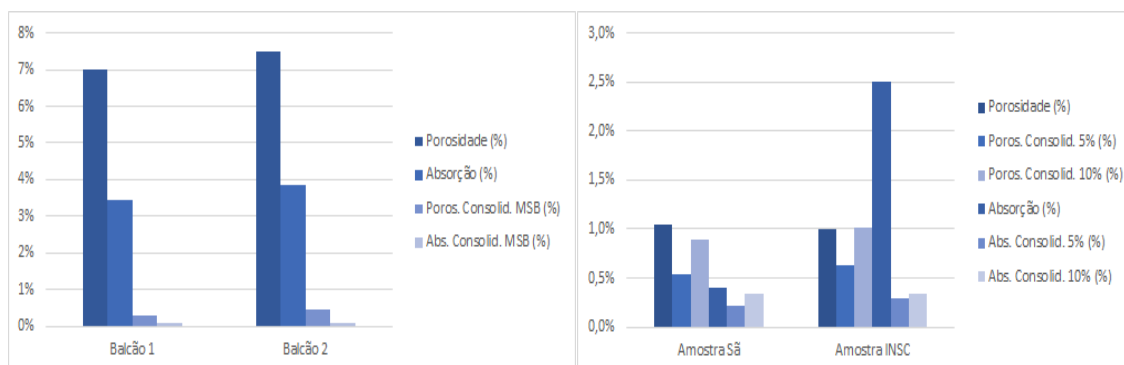
Os resultados de DRX e FRX comprovaram a existência de minerais e elementos com teores típicos de gnaisses, como quartzo e feldspato. Porém a ação do efeito da poluição foi caracterizada pela identificação de gipsita, mineral frequentemente associado à alteração de gnaisses (Delgado-Rodrigues, 1996).

Os espectros obtidos para silicato de etila e para o primal B-60A se apresentaram dentro do esperado, com valores para comprimentos de onda relevantes que permitiram a identificação das principais funções de suas estruturas moleculares, como por exemplo, 1242  $\text{cm}^{-1}$  relacionado à vibração C-O de éster e 1733  $\text{cm}^{-1}$  da vibração C=O de éster para o caso do Primal e 2984 das vibrações C-H e 1024  $\text{cm}^{-1}$  da vibração C-C de etila.

As análises químicas resultantes das águas de lavagem dos balcões do MSB e da amostra da INSC indicaram uma elevada presença de cálcio (MSB: 22,1 a 178,1  $\text{mg.L}^{-1}$ ; INSC: 40,40  $\text{mg.L}^{-1}$ ), sódio (MSB: 3,8 a 92,9  $\text{mg.L}^{-1}$ ; INSC: 48,10  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e potássio (MSB: 2,5 a 27,4  $\text{mg.L}^{-1}$ ; INSC: 56,80  $\text{mg.L}^{-1}$ ). No caso dos balcões, foram obtidos também valores para sulfato, entre 6 e 433,4  $\text{mg.L}^{-1}$ . Como descrito em Barbutti e Ribeiro (2017), teores elevados de sódio podem estar diretamente relacionados ao *spray* salino proveniente da Baía de Guanabara. Mello (2001) corrobora esta informação, expondo a presença de sódio e cloreto em águas de chuva coletadas na costa do Rio de Janeiro, enquanto o cálcio pode ser encontrado em argamassas da própria edificação e o enxofre por meio de emissões atmosféricas veiculares, elevada e extremamente comum na região central do Rio de Janeiro, onde ambos os monumentos se encontram. Infere-se, inclusive, que o dióxido de enxofre proveniente de emissões antrópicas possa contribuir com mais de 85% do enxofre existente em sulfatos da análise realizada por Mello (2001).

As amostras consolidadas, em ambos os casos, apresentaram resultados positivos, confirmando a redução de poros e absorção de água nas rochas com os consolidantes utilizados. Amostras do MSB apresentaram valores consolidados de porosidade entre 0,37% e 0,74% e absorção de água entre 0,14% e 0,39%, enquanto os valores da amostra da INSC foram de 0,54% a 0,63% para porosidade e 0,21% a 0,34% para absorção de água. Todos ficaram de acordo com recomendações de Frazão e Farjallat (1995) para rochas silicáticas sãs, onde os valores de porosidade devem ser inferiores a 1% e absorção de água inferiores a 0,4%. O valor de absorção de água para a amostra da INSC estava acima (2,50%), enquanto todas as amostras do MSB

estavam drasticamente alteradas. As Figuras 1 e 2 apresentam um resumo dos valores obtidos, onde é possível perceber a redução drástica da porosidade e da absorção de água após consolidação. O consolidante da INSC a 5% apresentou resultados mais relevantes que de 10%.



**Figuras 1 e 2:** Porosidade e absorção de água das amostras do MSB e INSC, respectivamente.

Na etapa de consolidação, há normalmente a mistura de silicato de potássio ao silicato de etila. Como descrito em Barbutti e Ribeiro (2017), “a função do silicato de potássio é disponibilizar mais íons silicato de modo a facilitar a interação entre o substrato rochoso e a ancoragem do consolidante na superfície, enquanto o silicato de etila, além de garantir a ancoragem adequada, reforça a coesão por meio de suas cadeias carbônicas na estrutura formada após a cura”. Os íons potássio liberados nesta etapa, por seu tamanho diminuto, adentram nos interstícios da pedra, podendo causar danos internos à mesma, além de promover eflorescências. Desse modo, o IPHAN condena o uso de silicato de potássio, consolidando apenas com o silicato de etila, ou em concentrações extremamente baixas do primeiro. Tal consolidação garantiu um reforço à estrutura dos balcões do MSB que era indispensável, devido à suas condições iniciais.

Com relação ao agente de consolidação a base de acrilatos (Primal B-60A), sua estrutura é de uma resina emulsionada à base de metacrilato, que ao ser aplicada e curada promove a formação de um filme adesivo transparente na superfície do substrato, reforçando a estrutura e até proporcionando a readesão de flocos de tintas em pinturas (Henry, 2006). Este consolidante foi largamente utilizado em diversos projetos de restauro na Europa durante as últimas décadas. No entanto, como qualquer consolidante incluindo o silicato supracitado, este também apresenta seus defeitos relacionados à irreversibilidade do processo, ou seja, à impossibilidade de remoção em caso de necessidade de recuperação da pedra original. Por isso, pesquisadores dividem suas conclusões sobre o uso destes produtos. Uma decisão plausível de ser conduzida, já discutida na introdução, é a de evitarmos ao máximo sua utilização, mantendo a integridade física do monumento pétreo original. No entanto, em ambos os casos da INSC e do MSB, a estrutura apresentava danos graves, impossibilitando qualquer restauro menos agressivo. Substituições das pedras por outras equivalentes, por exemplo, seriam problemáticas pois acarretaria em mudanças que envolveriam grande dificuldade de obtenção de pedras equivalentes em estética às que foram extraídas das pedreiras atualmente extintas na região do Rio de Janeiro.

As amostras consolidadas permaneceram com valores colorimétricos inalterados, sendo apenas o brilho elevando de 0,1 para 1,8 *Gloss Units* (GU), embora isto não promova distinções a olho nu. Para o leptinito de referência da INSC, não houve nenhuma variação significativa com ambas as concentrações de consolidante. Assim, é possível notar que ambos os consolidantes não afetaram a cor ou o brilho das rochas de forma perceptível. Os valores podem ser vistos resumidos na Tabela 1.



**Tabela 1:** Cor e brilho das amostras do MSB e da INSC, antes e após tratamento.

MSB					INSC				
	L*	a*	b*	G		L*	a*	b*	G
<i>Amostra Referência</i>	58,6	3,2	12,7	0,1	Amostra Referência	72,9	0,66	4,3	1,4
<i>Amostra sem Consolidação</i>	58,8	3,5	12,8	0,1	Amostra Consolidada (5%)	71,7	0,87	4,1	1,2
<i>Amostra Consolidada</i>	59,2	4,0	13,6	1,8	Amostra Consolidada (10%)	72,6	0,30	4,3	1,5

## 5. CONCLUSÕES

Dessa forma, verifica-se que a consolidação das rochas dos monumentos em estudo foi de extrema necessidade para garantir suas integridades, pois apresentavam alto grau de degradação e altos valores de porosidade aparente, sendo necessário, portanto, consolidá-los, para evitar riscos aos usuários e população local. Por meio deste estudo, foi possível notar a importância de estudos prévios e do suporte tecnológico aplicado à conservação e restauração de monumentos pétreos. A irreversibilidade de produtos químicos pode ser altamente prejudicial se feita de forma incorreta (ameaça?), enquanto sua necessidade é real em casos específicos como os supracitados (esperança?), o que torna a multi e interdisciplinaridades em políticas de salvaguarda objetos essenciais de discussão para tomadas de decisão durante todas as etapas de preservação, conservação e restauração. Sem este diálogo diagonal entre os conhecimentos, a humanidade vê seu patrimônio histórico e, portanto, toda a história de civilizações e culturas anteriores, ameaçada.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, aos colaboradores do LACON e ao CIEE pelo apoio financeiro.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBUTTI, D.S. e RIBEIRO, R.C.C. Importância do suporte tecnológico em práticas de conservação e restauração do Mosteiro de São Bento. **XXV Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, Brasil, 2017. 5 p.
- DELGADO-RODRIGUES, J. Conservation of granitic rocks with application to the megalithic monuments. **Proceedings of the EC workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monumentos**. Santiago de Compostela. 1994. p. 161–242.
- FRAZÃO, E.B.; FARJALLAT, J.E.S.. Seleção de pedras para revestimento e propriedades requeridas. **Rev. Rochas de Qualidade**. nº 124, São Paulo, 1995. 8 p.
- HENRY, A. Stone conservation: principles and practice. **Routledge Ltd**, 1ª Edição. Taylor & Francis Group, 2006. 352 p.
- MANSUR, K.L., CARVALHO, I.S., DELPHIM, C.F.M., BARROSO, E.V.O gnaisse facoidal: a mais carioca das rochas. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, vol. 31 – 2 / 2008, p. 9-22.
- MELLO, W.Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v.114. UFF, RJ, 2001, p. 235-242.
- WARNES, A.R. Building stones: their properties, decay and preservation. Londres, **Ernest Benn Limited**, 1926. 269 p.

# ESTUDO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS DO REJEITO DE CIANETAÇÃO DA MINERAÇÃO DO OURO POR MEIO DO USO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

## STUDY OF THE METALS AVAILABILITY OF CYANIDING TAILING FROM GOLD MINING BY SEQUENTIAL EXTRACTIONS

**Danielle Costal de Castro**

Aluna de Licenciatura em Química 10º período, UFRJ.  
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2017 a julho de 2018,  
daniellecostaldecastro@gmail.com

**Zuleica Carmen Castilhos**

Orientador, Farmacêutica, D.Sc.  
zcastilhos@cetem.gov.br

**Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva**

Co-orientador, Licenciada em Química, D.Sc.  
fnogueira@iq.ufrj.br

### RESUMO

A mineração é um dos setores da economia mais estratégicos para o Brasil, mas, a geração de resíduos é um dos seus principais problemas. Dessa maneira, estudos que possam contribuir para o conhecimento dos materiais dispostos em barragens são importantes para uma gestão adequada e previsão de possíveis impactos caso ocorra disposição do material no meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da liberação de metais potencialmente tóxicos por contato com extratores naturais presentes no meio ambiente. Assim, ensaios de extração sequencial da amostra de rejeito foram realizados tendo como reagentes extratores a água (destilada) e uma solução de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (sólido:líquido 1:10), em temperatura ambiente e tempo total de extração de 166 h. Os metais As, Cd, Cr, Pb, Se e Zn foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A liberação de metais potencialmente tóxicos ocorreu mais intensamente e com menor tempo de contato quando o extrator foi o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , demonstrando o importante papel da acidez na disponibilização de metais para o meio ambiente. Tal cenário é razoável ou até pouco conservador, ao se considerar a possibilidade de ocorrência de drenagem ácida de minas em contato com este tipo de rejeito.

**Palavras-chave:** rejeito de cianetação, metais tóxicos, extração, ouro.

### ABSTRACT

Mining is one of the most strategic sectors of economy in Brazil, but the generation of waste is one of the main problems. There is currently a resource to be used for the future state of materials. This work had an evaluation of the database on toxicants by contact with natural extractors present in the environment. Thus, sequential extraction tests of the tailings sample were developed with water extracting reagents and a solution of citric acid ( $C_6H_8O_7$ )  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (solid: liquid 1:10), at room temperature and total extraction time of 166 h. The metals As, Cd, Cr, Pb, Se and Zn were analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The release of potentially toxic metals occurred more intensely and with less contact time when the extractor was citric acid ( $C_6H_8O_7$ )  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  demonstrating the important role of acidity in the availability of metals to the environment. Such scenario is reasonable or even conservative, considering the possibility of acid drainage of mines in contact with this type of tailings.

**Keywords:** waste of cyanidation, toxic metals, extraction, gold.

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de beneficiamento do minério de ouro sulfetado estudado envolve nove etapas de separação física, físico-química e química, visando à obtenção da substância mineral de interesse. Dentre elas, tem-se o processo de cianetação, onde a combinação de reagentes oxidante e complexantes (KCN e/ou NaCN) são capazes de estabilizar os íons de ouro em solução. A solução segue para a adsorção em carvão ativado, onde o complexo  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$  é adsorvido seletivamente, deixando, em solução, os demais cianocomplexos metálicos dispostos em barragem de rejeitos, formando o chamado resíduo de cianetação (Trindade e Filho, 2002).

Rejeitos dispostos em barragens são um dos maiores impasses enfrentados pelas mineradoras, por ser uma fonte potencial de contaminação. Esses rejeitos são oriundos das etapas de beneficiamento (flotação) e extração do metal de interesse por lixiviação (cianetação), e são constituídos dos minerais de ganga (quartzo, dolomita, muscovita, argilominerais, minerais sulfetados, entre outros), reagentes orgânicos e complexos de cianeto utilizados no processo. Ainda, minerais sulfetados podem gerar impactos como a drenagem ácida de mina.

A má disposição desse material ou um projeto falho de contenções são capazes de ocasionar desastres ambientais, com o rompimento de barragens e o espalhamento deste material sobre solos, podendo atingir também águas continentais e marinhas. À parte dos impactos físicos agudos, há que se lidar com os impactos químicos, agudos e/ou crônicos. Assim, com o tempo, a ação de intempéries pode lixiviar os elementos químicos presentes no rejeito, aumentando as suas concentrações no meio ambiente em níveis prejudiciais aos organismos, provocando um desequilíbrio no ecossistema da região (Ferreira, 2017; Trindade e Filho, 2002). Por esta razão, conhecer o rejeito produzido no beneficiamento permite avaliação de possíveis impactos ambientais caso ocorra a sua inadequada disposição no meio ambiente.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi observar a liberação de metais potencialmente tóxicos do rejeito de cianetação do minério de ouro, disposto em barragem, por meio de extratores naturais, para avaliar um cenário de exposição do mesmo no meio ambiente.

## 3. METODOLOGIA

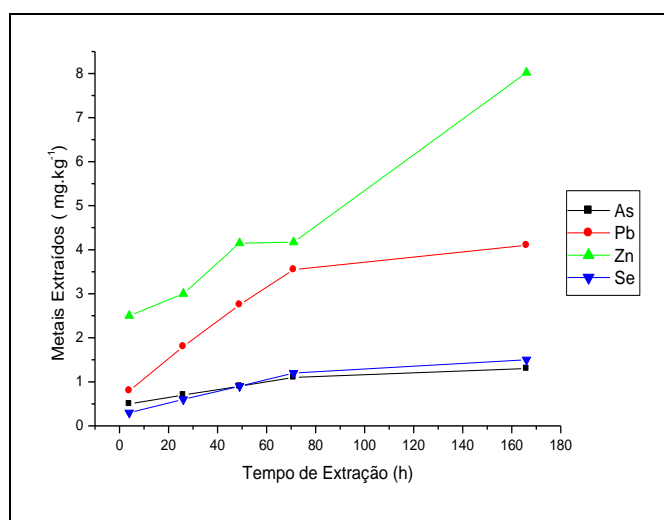
Os ensaios de extração sequencial foram realizados com o objetivo de simular a ação de intempéries sobre o material estudado para a avaliação da liberação de metais potencialmente tóxicos presentes no rejeito de cianetação (RC). Para tal, 5 g de RC foram pesados e transferidos para erlenmeyers de 250 mL com 50 mL de extrator, que nesse estudo foram à água destilada e o ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os ensaios foram conduzidos em triplicata utilizando-se uma mesa agitadora orbital Novatecnica modelo NT 155, a 200 r.p.m operando a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). A metodologia utilizada na extração seguiu o protocolo descrito por Teixeira, 2015. Realizaram-se onze extrações sequenciais da amostra RC totalizando um tempo de extração de 1812 h, todavia os resultados obtidos foram de apenas cinco extrações com tempo total de 166 h. Os resultados das demais extrações estão em processo de análise.

Na primeira extração a amostra e o extrator foram agitados por 2 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 4 h de contato. Na segunda e na quarta extrações a amostra e o extrator foram agitados por 20 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 22 h de contato. Na terceira extração o tempo de agitação foi de 21 h e o de repouso 2 h, totalizando 23 h de contato. Por fim, na quinta extração a amostra e o extrator foram agitados por 93 h e mantidos em repouso por mais 2 h, totalizando 95 h de contato. Desse modo, foram realizadas 5 extrações sequenciais com tempo total de 166 h. Após o tempo de contato entre a amostra e o extrator, alíquotas de 50 mL do sobrenadante foram coletadas e filtradas em papel de filtro de  $0,45 \mu\text{m}$ . Depois das alíquotas tiradas para filtração, a cada extração eram repostos mais 50 mL tanto para os ensaios realizados com água destilada quanto para os ensaios realizados com ácido cítrico  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , com o intuito de evitar a saturação dos íons extraídos na solução lixiviada. Os extratos lixiviados foram analisados pela técnica de ICP OES para a quantificação de As, Pb, Cr, Zn, Cd, Se e Cu.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de extração sequencial desempenham um papel importante na caracterização de rejeitos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais potenciais. Os resultados das extrações da análise por ICP OES mostram a quantidade em  $\text{mg kg}^{-1}$  dos metais potencialmente tóxicos disponíveis nos resíduos de cianetação em função do tempo (h).

A partir das curvas apresentadas na Figura 1 observa-se a disponibilização de Zn ( $8,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Pb ( $4,10 \text{ mg kg}^{-1}$ ), As ( $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Se ( $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) no resíduo de cianetação, como também indica uma rápida solubilização desses metais nas primeiras horas de extração. A significância desses valores extraídos é reforçada pelo uso de um extrator fraco como a água destilada (pH próximo a 7). Para um cenário de disposição terrestre, é preciso considerar o acréscimo destes teores aos teores de Pb e de Zn já presentes em solos. Os teores considerados de qualidade referencial são de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ , e máximos permitidos para intervenção residencial, são de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  e de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente, para Pb e Zn.



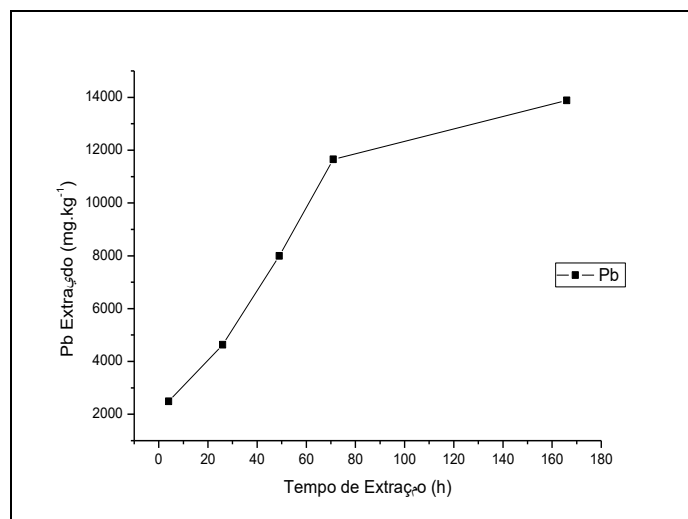
**Figura 1:** Perfil da curva de extração de As, Pb, Zn e Se em água.

Os resultados de lixiviação sugerem distintas cinéticas dependendo do metal, mas mostram uma tendência à solubilização primeiro em uma etapa mais rápida, na qual podem ser solubilizadas as formas mais instáveis (por exemplo, as adsorvidas eletrostaticamente na rocha), seguida por uma etapa mais lenta, em que menores quantidades do metal são solubilizadas, provavelmente provenientes de sítios de adsorção específica e, ou, ligadas a materiais orgânicos insolúveis.

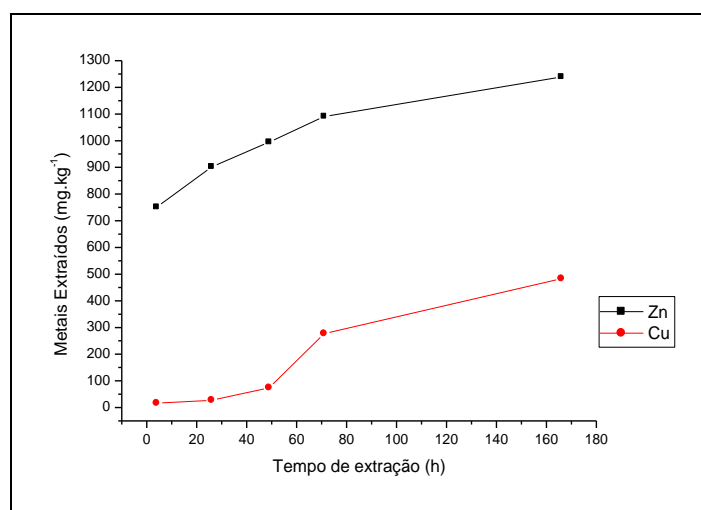
De acordo com os resultados de lixiviação para RC utilizando ácido cítrico como extrator foi possível observar que a liberação dos metais em meio ácido é mais agressiva se comparada à liberação usando água como agente lixiviante, visto que a razão dos metais liberados entre os agentes ácido cítrico e água é de aproximadamente 1000 vezes (987). Ou seja, o ácido possui uma maior capacidade de extrair metais potencialmente tóxicos deste resíduo do que a água, fato explicado devido à solubilização desses metais em meio ácido.

A quantidade de massa lixiviada de cada um dos metais estudados varia, podendo-se classificar em 3 grupos distintos, em função destas concentrações: As, Cr, Cd e Se, na ordem de dezenas de  $\text{mg/kg}$ ; Zn e Cu, na ordem de centena a milhar de  $\text{mg/kg}$  e, Pb, com dezenas de milhares de  $\text{mg/Kg}$ .

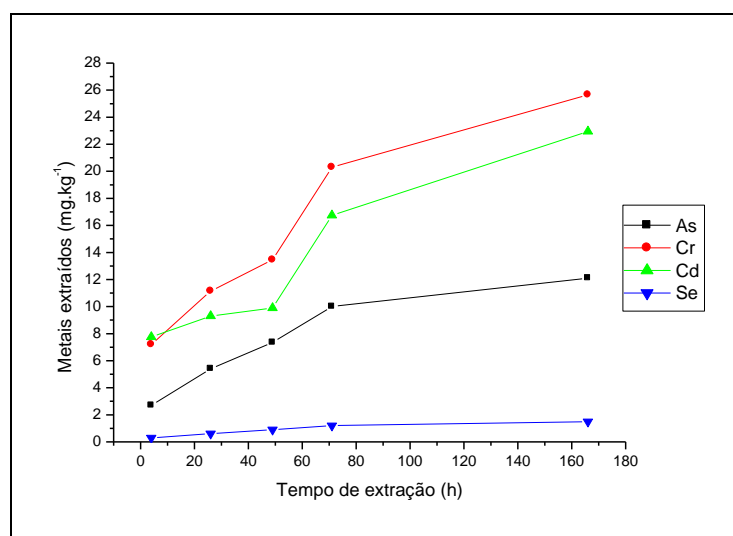
Nota-se, sobretudo, uma progressiva liberação de Pb, totalizada em  $13.880 \text{ mg kg}^{-1}$  até a quinta extração, justificada pela granulometria fina das partículas em RC, onde o ataque ácido às partículas de Pb é facilitado, além de se encontrar na sua forma solúvel  $\text{Pb}^{2+}$  em meio ácido. Considerando que o teor máximo permitido de Pb para intervenção residencial é de  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , a magnitude (cerca de 50 vezes o máximo permitido para intervenção residencial) do potencial acréscimo de Pb aos solos impõe preocupação, em especial por se tratar de elemento de importante toxicologia humana, sendo neurotóxico, sobretudo em crianças.



**Figura 2:** Perfil da curva de extração de Pb em ácido cítrico.



**Figura 3:** Perfil da curva de extração de Zn e Cu em ácido cítrico.



**Figura 4:** Perfil da curva de extração de As, Cr, Cd e Se em ácido cítrico.

Com base nos resultados e sabendo que o rejeito de cianetação do ouro contém minerais sulfetados presentes em sua composição, quando há a ação de intemperismo sobre esses rejeitos, como a precipitação de água de chuva e o contato com o oxigênio atmosférico que acarretam a liberação de íons  $H^+$  e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e a consequente formação de ácido sulfúrico, muito desses metais podem ser solubilizados, devido à acidificação do meio. Este fenômeno é conhecido como drenagem ácida de mina (DAM) e caso a água percolada alcance os corpos hídricos próximos, ou, em cenários mais extremos, ocorra a ruptura da barragem de contenção, os elementos lixiviados podem se difundir no meio abiótico e serem absorvidos em níveis tóxicos pelos seres vivos.

A lixiviação do resíduo de cianetação usando ácido cítrico como agente extrator de metais constatou uma disponibilidade total de Pb, Zn e Cu, respectivamente, de 13.880, 1239,5 e 482,85  $mg\ kg^{-1}$  liberados. Embora os demais metais possam ser importantes, a disponibilização do Pb deve ser considerada de alta preocupação.

## 5. CONCLUSÕES

A liberação de metais potencialmente tóxicos ocorreu mais intensamente e com menor tempo de contato quando o extrator foi o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )  $0,1\ mol\ L^{-1}$ .

Em meio de água destilada, observou-se que as concentrações de Cr, Cd e Cu, estavam abaixo do limite de detecção da análise ICP OES, assim os metais As, Pb, Zn e Se tiveram lixiviação mais expressiva.

O ácido cítrico possui uma maior capacidade de extrair metais potencialmente tóxicos do resíduo de cianetação do que a água, este fato pode ser explicado devido à solubilização dos mesmos em meio ácido proporcionando uma elevada probabilidade de mobilização e de disponibilidade dos metais caso seja disposta no solo. Este ácido orgânico, presente no solo, nos remete a um aspecto de um cenário de exposição próximo ao que aconteceria em caso de rompimento de barragens que contém resíduos de cianetação da mineração de ouro.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e as minhas orientadoras pela oportunidade, ao CNPq pelo auxílio financeiro, a Prof Aline Teixeira (IFRJ/Duque de Caxias) e Daniel Barcelos (aluno de mestrado) e aos técnicos, bolsistas e funcionários do CETEM pela contribuição e auxílio nesta pesquisa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, K.K. Estudo de Caracterização de Rejeitos de Ouro. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, julho de 2017.

SOUZA, C.M.B. Modelagem e Simulação da Drenagem Ácida de Minas em Colunas. Março 2010. [Dissertação de Mestrado em Ciências] – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2010.

TRINDADE, R.B.E.; FILHO, O.B. Extração de Ouro: Princípios, Tecnologia e Meio Ambiente. Rio de Janeiro. CETEM/CNPq, 2002.

TEIXEIRA, A.M.S. Estudo da da rocha fonolito como fonte alternativa de potássio fertilizante de liberação lenta. Dissertação (Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

# ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE BOLHAS (DTB) DE UM SISTEMA TRIFÁSICO DA CÉLULA DE FLOTAÇÃO MAGOTTEAUX

## ANALYSIS OF BUBBLE SIZE DISTRIBUTION (BSD) OF A THREE-PHASE SYSTEM IN A MAGOTTEAUX FLOAT CELL

**Estevão Gomes da Cruz Barreto**

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 8º período,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2016 a julho de 2018  
estevaogcbarreto@gmail.com

**Renata Nigri de Almeida**

Orientadora, Engenheira Química  
rnigri@cetem.gov.br

**Hudson Jean Bianchini Couto**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.  
hcouto@cetem.gov.br

### RESUMO

A distribuição do tamanho de bolhas (DTB) é uma variável extremamente importante nos processos de flotação, podendo ser afetada por outras variáveis do processo. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar como a porcentagem de sólidos e a concentração dos espumantes Flotanol D14 e Montanol 800 podem influenciar a DTB. As imagens das bolhas foram obtidas utilizando o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), sendo posteriormente analisadas através do *software ImageJ*. Os resultados obtidos demonstram que a presença de minério teve influência sobre o tamanho de bolhas, sendo esta influência distinta para cada espumante analisado.

**Palavras chave:** tamanho de bolhas, sistema trifásico, flotação.

### ABSTRACT

The bubble size distribution (BSD) is an extremely important variable in the floatation process and can be controlled by others process variables. Therefore, the aim of the present paper is to evaluate how the percentage of solids and the concentration of the frothers Flotanol D14 and Montanol 800 can influence the BSD. The images of the bubbles were obtained using the equipment *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), so that they could be later analyzed by the software *ImageJ*. The results showed that the mineral presence had influence on the bubble size, being this influence different for each frother analyzed.

**Keywords:** bubble size, three-phase system, flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

A recuperação de minerais finos é, ainda hoje, um dos grandes desafios enfrentados pelas indústrias ligadas ao processamento de minério, pois uma parte significativa destas partículas, que possuem valor econômico agregado, acaba sendo rejeitada durante os processos de flotação convencionais (Rubio *et al.*, 2002, Sivamohan, 1990). A distribuição do tamanho de bolhas (DTB) é uma das variáveis do processo que está diretamente ligada a esta perda indesejada, devido a sua influência sobre a coleta e transporte das partículas no meio (Alquino *et al.* 2010).

Alguns estudos demonstram que a DTB pode ser influenciada por diferentes variáveis, como: o tipo e concentração de espumante, e pela porcentagem de sólidos presente durante a flotação. Um aumento na concentração de espumante acarreta em uma diminuição do tamanho de bolhas, diminuindo assim os efeitos de coalescência; porém esta tendência só é observada até certa concentração, denominada concentração crítica de coalescência (CCC), a partir da qual o diâmetro médio de bolhas passa a ser constante (Cho e Laskowski, 2002; Grau *et al.*, 2005). Em sistemas trifásicos, nos quais há a presença de minério, foi constatado haver um aumento no tamanho de bolhas, produzido com o aumento da porcentagem de sólidos no meio (Tucker *et al.*, 1994; Vazirizadeh *et al.*, 2016).

Desta forma, é possível perceber o quão importante é, para o processo de flotação, um maior entendimento sobre como a DTB, em um sistema trifásico, pode ser influenciada pela presença de minério e pelo tipo de espumantes no meio.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar como a porcentagem de sólidos e a concentração dos espumantes Flotanol D14 e Montanol 800 podem influenciar a DTB durante a flotação.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Minério

Foi utilizado um minério sulfetado com cerca de 1,8% de Pb e 1,0% de Zn, composto principalmente por galena e esfarelita. Todos os ensaios foram realizados com granulometria de moagem primária com  $P_{80}$  em 125  $\mu\text{m}$ . Durante os ensaios da primeira etapa, a porcentagem de sólidos foi mantida constante, em 10 %. Na segunda etapa, a porcentagem de sólidos variou entre 0-40%, mantendo constante a concentração de espumante em 20 mg/L. Na última etapa a porcentagem de sólidos foi mantida em 10 %, a concentração de espumante em 20 mg/L e as faixas granulométricas do minério foram variadas.

### 3.2. Reagentes

Foram utilizados dois agentes espumantes distintos, ambos fabricados pela *Clariant*, sendo estes: o Flotanol D14, um polipropileno glicol metiléter; e o Montanol 800, uma mistura de álcool alifático, éteres e ésteres. Foram utilizadas concentrações destes reagentes entre 2,5-50 mg/L.

### 3.3. Célula de Flotação

Para a condução dos ensaios foi utilizadas uma célula de flotação Magotteaux, modelo FM001, equipada com uma cuba de acrílico com volume igual 1,5 L. No painel de controle deste equipamento é possível controlar a rotação mecânica, a vazão de ar e a pressão, variáveis estas que foram mantidas constantes durante todos os ensaios, sendo seus respectivos valores iguais a 800 rpm, 3 L/min e 10 psi.

### 3.4. Obtenção e Análise de Imagens

Para a captura de imagens das bolhas foi utilizado o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), fabricado pela *Stone Three* (África do Sul), com o auxílio de uma câmera digital Canon, modelo Power Shot S95. Três imagens de cada um dos ensaios foram escolhidas para serem analisadas e processadas por meio do *ImageJ*, software livre de análise de imagens.



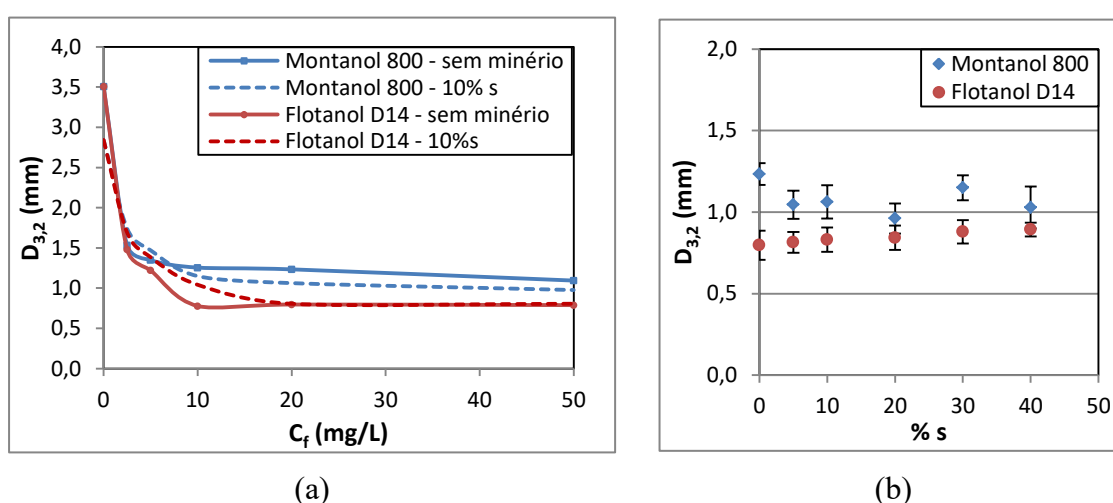
Maiores detalhes sobre os equipamentos utilizados e o processamento das imagens podem ser encontrados em Barreto *et al.*, 2017.

### 3.5. Tensão Superficial

Para realizar as medidas de tensão superficial de ambos os espumantes, foi utilizado um goniômetro, modelo OCA 15, da DATAPHYSICS, onde a tensão superficial é determinada através do método da gota pendente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1(a) pode-se observar a influência que os espumantes Flotanol D14 e Montanol 800 exercem, em diferentes concentrações, sobre o diâmetro médio de Sauter ( $D_{3,2}$ ); sendo esta influência medida primeiramente em meio bifásico (água e ar) e, em seguida, em meio trifásico (água, ar e minério), com 10 % de sólidos. Já a Figura 1(b) apresenta a influência que a porcentagem de sólidos (%s) tem sobre o diâmetro médio de Sauter, quando os espumantes são mantidos na concentração constante de 20 mg/L, assegurando um valor superior as suas respectivas CCC's.



**Figura 1:** Diâmetro médio de Sauter (a) em função da concentração de dois espumantes, na presença e ausência de minério; (b) em função da porcentagem de sólidos, mantendo constante a concentração dos espumantes.

Observa-se na Figura 1(a) que os resultados obtidos para ambos os espumantes, na presença ou ausência de partículas sólidas, estão coerentes com trabalhos encontrados na literatura (Cho e Laskowski, 2002; Grau *et al.*, 2005), apresentando uma diminuição do tamanho das bolhas com o aumento da concentração de espumante, até a CCC, a partir da qual o aumento da concentração passa a não influenciar mais significativamente no tamanho das bolhas.

A Tabela 1 apresenta um resumo, mostrando para cada espumante o valor da CCC e do diâmetro médio de Sauter após a CCC, para os ensaios com e sem minério.

**Tabela 1:** Valores de CCC e  $D_{3,2}$ , após a CCC, para os dois espumantes, na presença e ausência de minério.

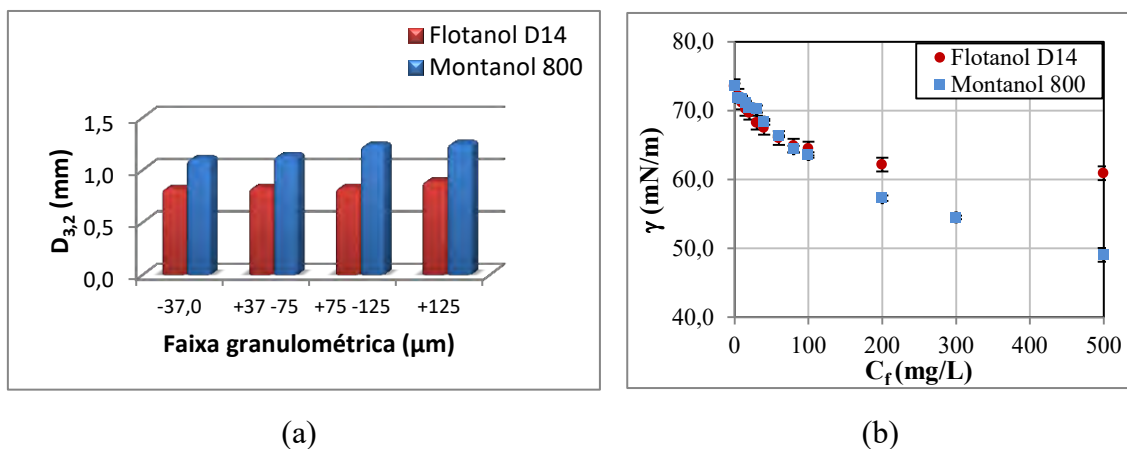
Espumante	Sem minério		Com minério: 10 %s	
	CCC (mg/L)	$D_{3,2}$ (mm)	CCC (mg/L)	$D_{3,2}$ (mm)
Montanol 800	8	1,19	15	1,02
Flotanol D14	10	0,79	20	0,81

É perceptível que o valor da CCC foi bastante influenciado pela adição de minério ao meio, apresentando valores mais altos na presença de partículas sólidas. Ainda segundo a Figura 1(a), para valores de concentração anteriores as CCC's, o tamanho de bolhas sofreu um aumento nos sistemas trifásicos, em relação aos bifásicos, sendo coerente com o trabalho de Tucker *et al.*, 1994. Porém, como mostrado na Tabela 1, após as CCC's, cada espumante apresentou um comportamento distinto: para o Montanol 800, o tamanho de bolhas sofreu uma diminuição com a adição de minério; já para o Flotanol D14, o tamanho de bolhas após a CCC não sofreu uma influência considerável com a adição de partículas sólidas.

Pode-se também observar na Figura 1(b) que houve uma pequena variação, em relação ao tamanho de bolhas, com a variação da porcentagem de sólidos. Porém o comportamento de cada espumante foi distinto: o Flotanol D14 apresentou uma relação de aumento praticamente linear com o aumento da porcentagem de sólidos, resultado esperado de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (Tucker *et al.*, 1994; Vazirizadeh *et al.*, 2016); já em relação ao Montanol 800, não foi possível perceber uma correlação clara entre o aumento da concentração de sólidos e o tamanho de bolhas.

A Figura 2(a) apresenta como o diâmetro médio de Sauter é afetado por diferentes faixas granulométricas, mantendo-se constante a porcentagem de sólidos (10 %) e a concentração de espumante (20 mg/L). Podemos observar que os valores de  $D_{3,2}$  obtidos para o Montanol 800 foram superiores aos do Flotanol D14, reforçando a tendência que já vinha sendo observada nos outros ensaios; além disso, fica claro que faixas granulométricas distintas possuem pouca influência sobre o diâmetro de Sauter, havendo apenas um pequeno aumento nas faixas de maior granulometria.

Na Figura 2(b) são apresentados os valores de tensão superficial ( $\gamma$ ), em função da concentração de ambos os espumantes ( $C_f$ ).



**Figura 2:** (a) Diâmetro médio de Sauter em função de diferentes faixas granulométricas.  
(b) Tensão superficial em função da concentração de espumante.

Pode-se observar que, para valores de concentração menores que 100 mg/L, os dois espumantes apresentam valores de tensão superficial próximos; porém, após este valor, o Montanol 800 apresentou tensões superficiais menores que as do Flotanol D14. Como as concentrações de espumantes utilizadas neste trabalho variaram somente entre 2,5-50 mg/L, podemos perceber que o fato do Montanol 800 apresentar bolhas maiores que as do Flotanol D14 não está associado diretamente aos seus valores de tensão superficial, podendo estar mais relacionada às características químicas dos espumantes estudados, pois o Montanol 800 é formado por uma mistura de álcool alifático, éteres e ésteres, enquanto o Flotanol D14 se trata de um polipropileno glicol metiléter.

## 5. CONCLUSÕES

O aumento da concentração dos espumantes Flotanol D14 e Montanol 800, na presença ou ausência de minério, gerou diminuições significativas no diâmetro médio das bolhas, até suas respectivas CCC's serem alcançadas. Para concentrações de espumante anteriores as CCC's sem minério, os sistemas trifásicos apresentaram tamanhos de bolha maiores que os dos sistemas bifásicos (sem minério); porém, após as CCC's, cada espumante apresentou um comportamento distinto pela adição de minério. O Flotanol D14 apresentou uma relação de aumento, praticamente linear, do tamanho de bolhas em função do aumento da porcentagem de sólido; já o Montanol 800 não apresentou uma relação clara entre as duas variáveis. Observou-se também que, para ambos os espumantes, faixas granulométricas distintas possuem pouca influência sobre o diâmetro de Sauter. Para valores de concentração menores que 100 mg/L, ambos os espumantes apresentaram valores próximos de tensão superficial, demonstrando que, para concentrações menores, a tendência do Montanol 800, a apresentar bolhas de tamanhos maiores que as do Flotanol D14, está mais relacionada às características químicas dos reagentes.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM pela infraestrutura. Ao Grupo de Fenômenos Interficiais do Programa de Engenharia Química da COPPE pela ajuda nas análises de tensão superficial.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, J.A.; OLIVEIRA, M.L.M.; FERNANDES, M.D. Flotação em coluna. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. (Eds) Tratamento de Minérios. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2010, p.515-556.

BARRETO, E.G.C.; ALMEIDA, R.N.; COUTO, H.J.B. Avaliação do tamanho de bolhas e hold up do ar da coluna de flotação de 3'' do CETEM. In: XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento e Inovação, 2017, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v.64, p.69-80, 2002.

GRAU, R.A.; LASKOWSKI, J.S.; HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of Mineral Processing**, v.76, p.225-233, 2005.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v.15, p.139-155, 2002.

SIVAMOHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing – a review. **International Journal of Mineral Processing**, v.28, p.247-288, 1990.

TUCKER, J.P.; DEGLON, D.A.; FRANZIDIS, J.P.; HARRIS, M.C.; O'CONNOR, C.T. An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell. **Minerals Engineering**, v.7, p.667-680, 1994.

VAZIRIZADEH, A.; BOUCHARD, J.; CHEN, Y. Effect of particles on bubble size distribution and gas hold-up in column flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v.57, p.163-173, 2016.

# CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO MINÉRIO CARBONATÍTICO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS DE CATALÃO I

## MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE CATALÃO I CARBONATITIC RARE EARTH ELEMENTS ORE

**Gabriela Pereira Silva**

Aluna de Graduação da Geologia 9º período, UFRJ  
Período PIBIC: agosto de 2016 a julho de 2018  
gabi\_pereira\_silva@hotmail.com

**Reiner Neumann**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
rneumann@cetem.gov.br

**Felipe Emerson André Alves**

Orientador, Geólogo, M.Sc.  
felipeemersonaalves@gmail.com

### RESUMO

O objetivo do trabalho consistiu na caracterização mineralógica de um carbonatito não alterado e enriquecido em magnesita do complexo carbonatítico Catalão I, com ênfase na identificação e quantificação dos minerais carreadores de elementos terras raras (ETR). A amostra inicial foi homogeneizada e quarteada para a separação de duas alíquotas: uma cabeça e outra destinada à classificação granulométrica (1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38  $\mu\text{m}$ ). A alíquota cabeça, o material retido nas peneiras e os finos (< 38  $\mu\text{m}$ ) foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios x (FRX) edifratometria de raios x (DRX). As frações de 1000 a 38  $\mu\text{m}$  foram analisadas por *mineral liberation analysis* (MLA) e separadas em meio denso com iodeto de metileno e bromofórmio. Todos os produtos da separação foram analisados por DRX e apenas os produtos afundado e intermediário foram analisados por FRX. A mineralogia deste carbonatito é composta por dolomita, magnesita, mica, magnetita, fluorapatita, quartzo, barita, isokita, norsethita, estroncianita, ankerita, lizardita, ilmenita, pirita, monazita, calcita, burbankita, esfalerita, galena, goethita, pirocloro, anfibólio, vermiculita, jarosita, kukharenkoita e carbocernaita. Os minerais carreadores de terras raras identificados foram monazita, kukharenkoita, fluorapatita, burbankita, pirocloro, carbocernaita, parisita, loparita e ancilita. O principal mineral carreador de ETR é a monazita, que está concentrada na fração abaixo de 38  $\mu\text{m}$  e apresenta melhor liberação nas frações abaixo de 150  $\mu\text{m}$ . Os principais ETR encontrados foram Ce, La e Nd, que apresentam concentrações gradativamente maiores nas frações mais finas do produto afundado e mantém regularidade nas frações do produto intermediário.

**Palavras chave:** Elementos terras raras, Catalão I, carbonatito.

### ABSTRACT

The objective of the present work is the mineralogical characterization of the fresh and magnesite-rich carbonatite from Catalão I carbonatite complex, aiming at the identification and quantification of the rare earth element minerals. The sample was homogenized and splitted to separate two aliquots: a head sample and another one to sieve-sized (1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38  $\mu\text{m}$ ). The head sample, the size fractions and fines (< 38  $\mu\text{m}$ ) were analysed by X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The size fractions between 1000 e 38  $\mu\text{m}$  were analysed by mineral liberation analysis (MLA) and separated in methylene iodide and bromoform. All products from the separation were analysed by XRF e XRD. The heavy minerals concentrates and the products with intermediate density were analysed by XRF.

The sample is composed by dolomite, magnesite, mica, magnetite, fluorapatite, quartz, barite, isokite, norsethite, strontianite, ankerite, lizardite, ilmenite, pyrite, monazite, calcite, burbankite, sphalerite, galena, goethite, pyrochlore, amphibole, vermiculite, jarosite, kukharenkoite and carbocearnite. The major carrier of rare earth elements is monazite that is concentrated in the size fraction below 38  $\mu\text{m}$  and presents better liberation below 150  $\mu\text{m}$ . The main rare earth elements found are Ce, La and Nd. Their concentrations gradually increase in the finest granulometric fractions of the heavy minerals concentrates, but are regular along the different size-fractions of the product with intermediate density.

**Keywords:** Rare earth elements, Catalão I, carbonatite.

## 1. INTRODUÇÃO

O grupo dos elementos terras raras (ETR) é composto pelos 15 metais da série dos lantanídeos mais Y e Sc. Esses elementos são utilizados na fabricação de produtos de alta tecnologia comuns na indústria de energia renovável. Aproximadamente 51,4% dos recursos globais de óxidos de terras raras (OTR) encontra-se em depósitos carbonatíticos: 122,591 Mt pertencem à China, que domina o mercado mundial, enquanto o Brasil detém 47,111 Mt (Weng et al. 2015). Considerando a crescente demanda e visando a diminuição da dependência externa desses recursos, torna-se relevante o estudo de depósitos carbonatíticos.

O complexo carbonatítico Catalão I localiza-se a nordeste da cidade de Catalão, na região sudeste do Estado de Goiás, e pertence à Província Ígnea do Alto Paranaíba, que compreende também os complexos Catalão II, Serra Negra, Araxá, Tapira e Salitre. Catalão I apresenta mineralizações de nióbio, fosfato e elementos terras raras (Ribeiro et al. 2014). A caracterização do minério pode gerar dados que subsidiem a avaliação da possibilidade de recuperação de ETR como subproduto da exploração de nióbio e fosfato, que encontra-se em atividade.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho consistiu na caracterização mineralógica do minério carbonatítico não alterado e enriquecido em magnesita do Complexo Catalão I, com o objetivo de identificar e quantificar os minerais carreadores de elementos terras raras.

## 3. METODOLOGIA

Uma amostra inicial com cerca de 475 kg foi britada abaixo de 5 mm, homogeneizada e quarteadada para a separação de duas alíquotas: uma cabeça e outra destinada à classificação granulométrica, que foi realizada via úmida com peneiras com abertura de 1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38  $\mu\text{m}$ . A alíquota cabeça, o material retido nas peneiras e os finos (< 38  $\mu\text{m}$ ) foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios x (FRX) e difratometria de raios x (DRX). As frações de granulometria, com exceção dos finos, foram analisadas por *mineral liberation analysis* (MLA) e separadas em meio denso com iodeto de metileno ( $d=3,33 \text{ kg/L}$ ) e bromofórmio ( $d=2,89 \text{ kg/L}$ ). Todos os produtos da separação foram analisados por DRX e apenas os produtos afundado e intermediário foram analisados por FRX.

As alíquotas para análise por DRX foram pulverizadas em moinho McCrone com 15 ml de água deionizada em um jarro plástico com meio moedor de ágata e secas em estufa à temperatura de 40°C. Os difratogramas foram adquiridos em um equipamento Bruker AXS D8 Advance Eco e interpretados qualitativamente com o *software* Bruker Diffrac. EVA 4.1. A quantificação das fases minerais foi realizada a partir do método de Rietveld em *software* Topas versão 5.0.

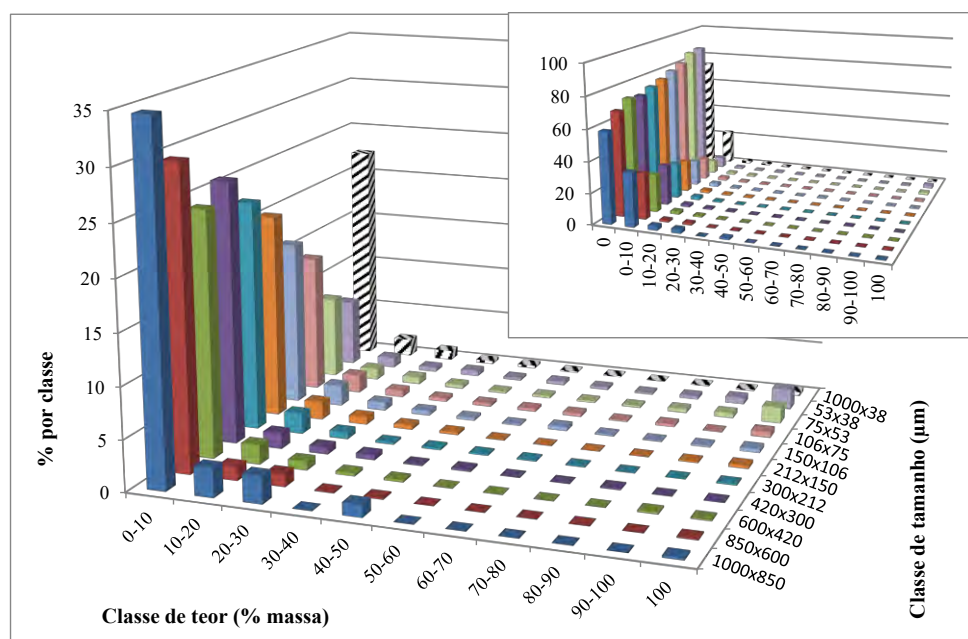
A preparação das alíquotas para a análise química por FRX consistiu na moagem abaixo de 10  $\mu\text{m}$  e na confecção de pastilhas prensadas e fundidas. As análises semiquantitativas foram realizadas em um espectrômetro por fluorescência de raios X Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo *standardless*.

A aquisição dos dados de perda por calcinação foi realizada em um equipamento LECO TGA-701 por meio de um ensaio realizado com 3 pesagens ou em mufla a partir de 2 pesagens. Carbono foi quantificado por analisador elementar LECO SC-632.

As alíquotas analisadas por MLA foram embutidas em resina epoxy para a confecção de seções polidas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800. As condições de análise foram alto vácuo e tensão de aceleração de elétrons de 25 kV com spot size 6,4.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra é composta majoritariamente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}_t$  e  $\text{SiO}_2$ . Os principais elementos terras raras identificados são Ce, La e Nd, que concentram-se nas frações abaixo de  $75\mu\text{m}$ . Os resultados da análise por DRX indicam que a mineralogia do carbonatito é composta por dolomita (42,9%), magnesita (14,1%), mica (11,5%), magnetita (5,4%), fluorapatita (4,6%), quartzo (3,3%), barita (2,6%), isokita (2,2%), norsethita (1,9%), estroncianita (1,9%), ankerita (1,9%), lizardita (1,5%), ilmenita (1,2%), pirita (1,2%), monazita (1,2%), calcita (0,8%), burbankita (0,7%), esfalerita (0,3%), galena (0,3%), goethita (0,2%) e pirocloro (0,1%). Os resultados obtidos por MLA indicaram também a presença de anfibólio (0,6%), vermiculita (0,1%), jarosita (0,1%), kukharenkoita (0,1%) e carbocernaita (0,1%). Os minerais carreadores de ETR identificados foram fluorapatita, monazita, burbankita, kukharenkoita, pirocloro e carbocernaita. Monazita e burbankita concentram-se na fração abaixo de  $38\mu\text{m}$  e fluorapatita nas frações de  $106$  a  $38\mu\text{m}$ . O principal mineral carreador de ETR é a monazita, que contém mais de 90 % do Ce, La e Nd da amostra. Seu espectro de liberação indica que partículas com alto teor de monazita ( $> 60\%$ ) e de monazita liberada (100%) concentram-se nas frações abaixo de  $150\mu\text{m}$  (Figura 1).



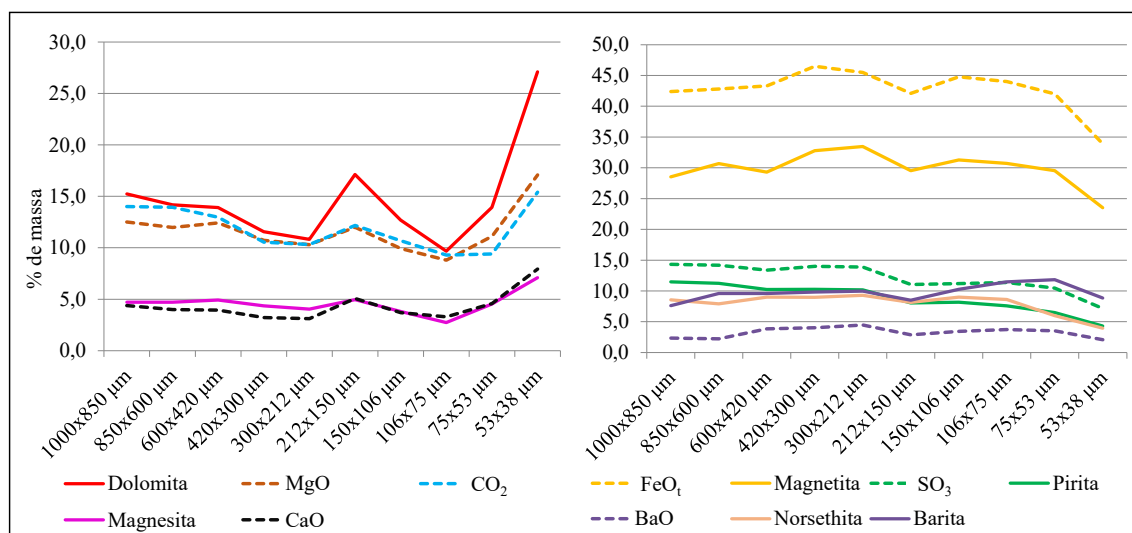
**Figura 1:** Espectro de liberação de monazita, condicional por tamanho.

Os principais minerais dos produtos afundados são magnetita, dolomita, pirita, barita, norsethita, ilmenita e magnesita. A correlação entre os resultados do refinamento pelo método de Rietveld e das análises químicas por FRX indicam que os principais carreadores de  $\text{MgO}$  e  $\text{CO}_2$  são dolomita e magnesita, enquanto norsethita apresenta maior correlação com  $\text{BaO}$  (Figura 2). Também é verificada correlação entre as concentrações de estroncianita e  $\text{SrO}$ , ilmenita e  $\text{TiO}_2$  e biotita e  $\text{SiO}_2$ .

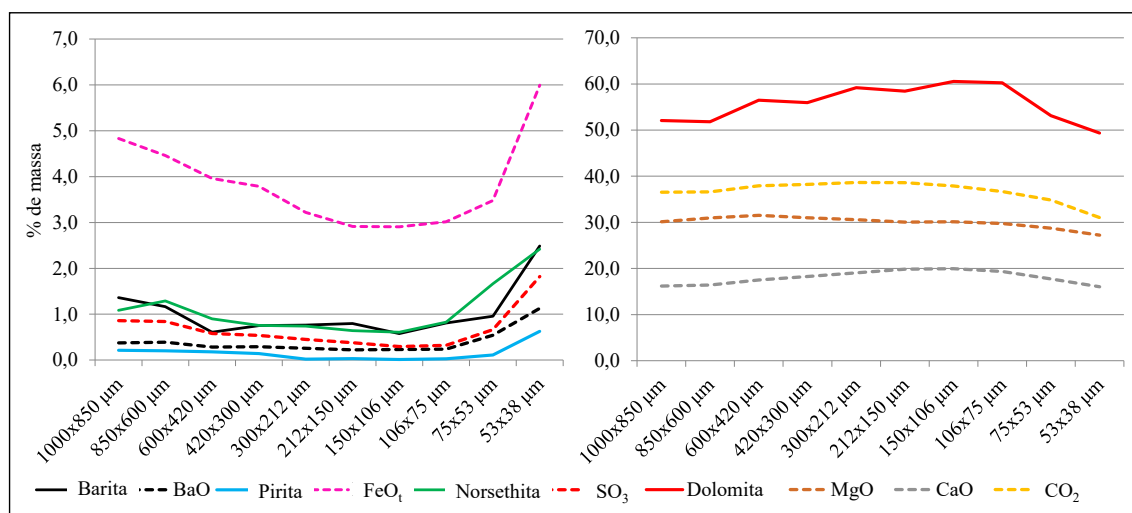
Os produtos intermediários são compostos majoritariamente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{FeO}_t$  e os principais minerais são dolomita, magnesita, mica e fluorapatita. Nestes produtos, dolomita e norsethita são os principais carbonatos carreadores de  $\text{MgO}$  e  $\text{BaO}$ , respectivamente (Figura 3). Magnesita, fluorapatita e mica não apresentam correlação direta com nenhum elemento.

Nos produtos afundados e intermediários, as concentrações de barita e pirita acompanham as variações de  $\text{SO}_3$ , indicando que o valor medido pela análise química por FRX é referente a S mais  $\text{SO}_3$ .

Os principais minerais dos produtos flutuados são dolomita, magnesita e mica e os únicos minerais carreadores de ETR identificados foram fluorapatita e burbankita.

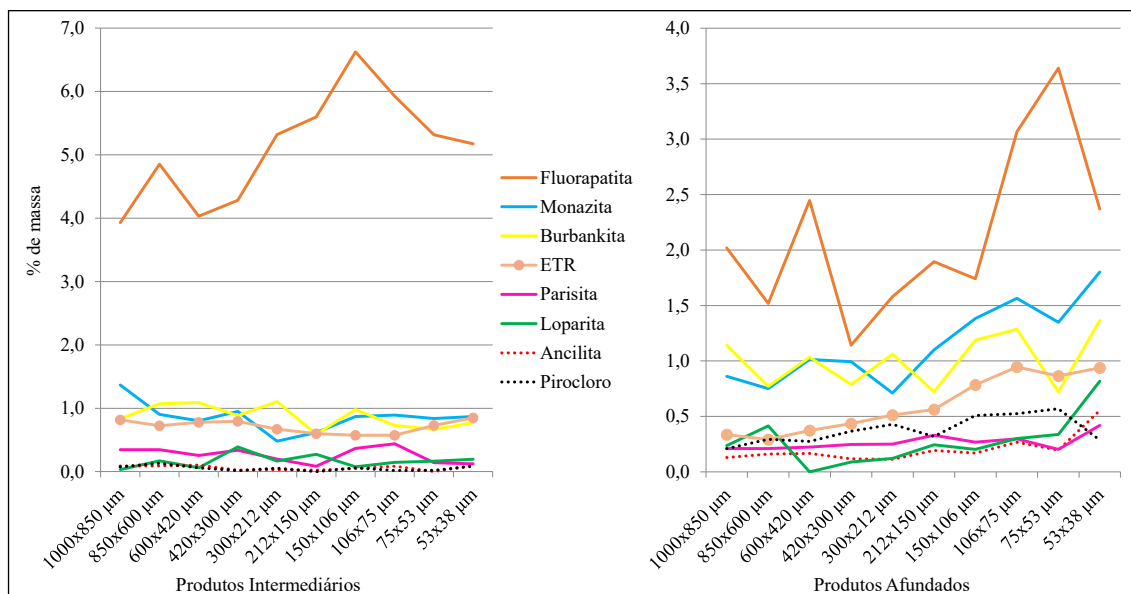


**Figura 2:** Variação das concentrações dos elementos majoritários dos produtos afundados.



**Figura 3:** Variação das concentrações dos elementos majoritários dos produtos intermediários.

Além dos minerais carreadores de ETR previamente identificados na amostra cabeça, foi observada a presença de parisita, loparita e ancilita nos produtos afundados e intermediários. Os principais ETR identificados nestes produtos foram Ce, La e Nd. Gd foi detectado apenas nos produtos afundados. A Figura 4 ilustra a distribuição dos ETR e de seus carreadores ao longo das frações granulométricas nestes dois produtos. Essa distribuição indica que os teores destes elementos aumentam gradativamente nas frações de granulometria mais fina dos produtos afundados. Enquanto nos produtos intermediários, esses teores são regulares nas diferentes frações de granulometria.



**Figura 4:** Variação das concentrações dos ETR e de seus carreadores nos produtos afundados e intermediários.

## 5. CONCLUSÕES

As análises indicam que os minerais carreadores de ETR do carbonatito são monazita, kukharenkoita, fluorapatita, burbankita, pirocloro, carbocernaita, parisita, loparita e ancilita. A monazita é o principal, concentrando-se nas frações abaixo de 38 µm e apresentando melhor liberação abaixo de 150 µm. Os principais ETR encontrados foram Ce, La e Nd que apresentam concentrações gradativamente maiores nas frações de granulometria mais fina dos produtos afundados e mantém regularidade ao longo das frações dos produtos intermediários.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Reiner Neumann e Felipe Emerson André Alves pela oportunidade e paciência. Ao CETEM e à equipe do SCT pelo suporte ao longo da realização deste trabalho. Agradeço também à Niobras pelo envio das amostras e ao CRTI.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WENG, Z.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. *Economic Geology*, v.110, n. 8, p.1925-1952, 2015.

RIBEIRO, C.C.; BROD, J.A.; JUNQUEIRA-BROD, T.C.; GASPAR, J.C.; PALMIERI, M.; CORDEIRO, P.F.O.; TORRES, M.G.; GRASSO, C.B.; BARBOSA, E.S.R.; BARBOSA, P.A. R.; FERRARI, A.J.D.; GOMIDE, C.S. Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb em províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras. In: SILVA, M.G., ROCHA NETO, M.B., JOST, H., KUYUMJIAN, R.M. (Eds). *Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras*. 1 ed. Belo Horizonte, MG, Brasil: CPRM, 2014, p. 559-589.



**ESTUDO ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA BIOSORÇÃO DE  
TERRAS-RARAS POR BIOMASSA DE *CHLORELLA VULGARIS* IMOBILIZADA EM  
GEL DE ALGINATO DE CÁLCIO**

**STUDY THROUGH EXPERIMENTAL PLANNING BIOSORPTION OF RARE-  
EARTH BY *CHLORELLA VULGARIS* BIOMASS IMMOBILIZED IN CALCIUM  
ALGINATE GEL**

**Gisele Petronilho Heidelmann**

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas 7º período, UNIGRANRIO  
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2016 a Julho de 2018  
giselepheidemann@gmail.com

**Ellen Cristine Giese**

Orientadora, Química, D.Sc.  
egiese@cetem.gov.br

**Sílvia Gonçalves Egler**

Co-Orientadora, Bióloga, M.Sc.  
segler@cetem.gov.br

**RESUMO**

Os elementos terras-raras (ETRs) abrangem diferentes elementos químicos do grupo dos lantanídeos, além de dois metais de transição, ítrio e escândio, os quais possuem grande semelhança entre suas propriedades químicas. Os métodos padrões de separação e recuperação desses elementos, como o uso de resinas de troca-iônica, enfrentam grandes desafios e podem ser substituídos por métodos mais eficientes e sustentáveis, como a biossorção. O uso de biomassa de macro e microalgas vem sendo estudado como uma alternativa com potencial para a recuperação e separação de ETRs e, posteriormente, aplicação em escala industrial, para tornar a recuperação de ETRs mais eficiente e ágil. Desta forma, o presente estudo teve como propósito analisar a performance da biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* imobilizada em alginato de cálcio, na biossorção de Lantânio (La) e Samário (Sm) visando à recuperação de ETRs. Em conformidade com os resultados obtidos, constatou-se que a biossorção dos ETRs La e Sm foi influenciada principalmente pela concentração do ETR e do pH inicial. O tempo de contato foi a variável que influenciou positivamente a biossorção de La e não apresentou efeito significativo na biossorção de Sm; enquanto que a temperatura apresentou efeito positivo somente na biossorção de Sm. Desta maneira, as condições avaliadas parecem apresentar seletividade para a separação de ETRs leves e pesados, e possibilitarão o desenvolvimento de um processo de separação de ETRs baseado na biossorção.

**Palavras chave:** *Chlorella vulgaris*, elementos de terras-raras, biossorção, imobilização, alginato de cálcio.

**ABSTRACT**

The rare earth elements (REEs) cover different chemical elements of the lanthanide group, as well as two transition metals, yttrium and scandium, which have great similarity between their chemical properties. Standard methods of separation and recovery of these elements, such as the use of ion exchange resins, face great challenges and can be replaced by more efficient and sustainable methods such as biosorption. The use of macro and microalgae biomass has been studied as an alternative with the potential for recovery and separation of REEs and, later, application on an industrial scale, to make recovery of REEs more efficient and agile. Thus, the present study aimed to analyze the biomass performance of the microalgae *Chlorella vulgaris* immobilized in calcium alginate, in the biosorption of Lanthanum (La) and Samário (Sm) in order to recover REEs. In accordance with the results obtained, it was verified that the

Biosorption of the REEs La and Sm was influenced mainly by the concentration of the REE and the initial pH. The time of contact was the variable that positively influenced La biosorption and did not present a significant effect on Sm biosorption; while the temperature had a positive effect only on the Sm biosorption. Thus, the conditions evaluated seem to show selectivity for the separation of light and heavy ETRs, and will allow the development of a separation process of ETRs based on biosorption.

**Keywords:** *Chlorella vulgaris*, rare-earth elements, biosorption, immobilization, calcium alginate.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs) constituem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, partindo do lantânio (La) até o lutécio (Lu), somados ao escândio (Sc) e ao ítrio (Y), que apresentam comportamentos químicos similares. No Brasil, esses elementos decorrem da monazita em areias de paleopraias, junto com outros minerais pesados e também em carbonatitos, encontrados principalmente em Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP) e Mato Preto (PR). Esses elementos servem de matéria-prima essencial para itens tecnológicos como ímãs para motores miniaturizados e turbinas para energia eólica, vidros, lentes, catalisadores de automóveis, refino de petróleo, entre outros (DE ANDRADE, 2014).

Atualmente no Brasil, a produção de óxidos de terras raras alcança cerca de 550 toneladas e as reservas localizadas nos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro somam cerca de 31mil toneladas de metais contidos, além de existirem reservas minerais ainda não exploradas nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO) (ROCIO et al., 2012).

Ainda que uma ampla variedade de minério contenha ETRs, a extração desses elementos pode ser complexa e poluente, oferecendo riscos ao meio ambiente, como a contaminação da água, ar, degradação da vegetação e desgaste do solo, tornando sua produção mais cara (SILVA, 2007).

Tendo em vista a minimização desses impactos, a biomassa de microalgas clorofíceas unicelulares vem sendo estudada como forma alternativa factível em processos de metalurgia extrativa para a recuperação de elementos de terras raras. A recuperação é feita através da biossorção, técnica que utiliza a ligação passiva dos metais à biomassa ativa ou inativa. Nesse mecanismo, os ETRs são removidos da solução aquosa de forma passiva por meio de sua interação química com determinados sítios ativos presentes no revestimento celular da microalga (GIESE et al., 2016; HEIDELMANN et al., 2017a,b).

Em busca de um processo mais eficiente e em escala industrial é utilizada a técnica de imobilização ativa da microalga, que fixa as células da microalga a um substrato. O aprisionamento das células em polissacarídeo natural, alginato, facilita a manipulação dos biossorbentes, além de apresentar boa estabilidade e manter uniforme a porcentagem de biossorção e dessorção após alguns ciclos consecutivos (GIESE et al., 2016, COIMBRA et al., 2017).

Segundo Oliveira (2014), microalgas imobilizadas em alginato de cálcio, além de serem eficientes na remoção de metais, também conseguem remover coliformes fecais, nitrogênio, biocidas, fósforo, entre outros poluidores. A técnica de imobilização dispõe de vantagens como o aumento do período fotossintético, a viabilidade na ativação da função biocatalisadora das células, possui baixo custo, impede que a biomassa seja desviada dos biorreatores, além de oferecer facilidade operacional na separação das algas dos efluentes tratados.

Objetivando a viabilidade no uso de biossorbentes na recuperação de ETRs, o presente trabalho pretende avaliar o potencial da biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* na recuperação de ETRs, quando submetidas a técnicas de imobilização, buscando a minimização de resíduos e custos.

## 2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial de bioissorção de ETRs por biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* (clorofícea unicelular) imobilizada em gel de alginato de cálcio.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Organismos Teste e seu Cultivo

Nesse estudo foi utilizada a microalga *C. vulgaris*, uma espécie de microalga unicelular clorofícea nativa de regiões dulcícolas que teve seu inóculo inicial fornecido pelo Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil e desde então foi cultivada com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011) no laboratório de ecotoxicologia mineral (LECOMIN) do CETEM. A alga foi cultivada de acordo com a metodologia descrita por HEIDELMANN et al. (2017a).

### 3.2. Imobilização da Microalga

A imobilização da microalga foi realizada utilizando-se gel de alginato, material que permite que a alga continue a sobreviver numa matriz relativamente não tóxica, através da qual gases e líquidos podem se propagar. Primeiramente, foi preparado 200 ml de solução  $\text{CaCl}_2$  1M, que foi dividida e distribuída em 10 erlenmeyers de 250ml, contendo 15ml da solução em cada. Em seguida, com auxílio de uma bomba centrífuga, gotejou-se 10 ml de solução de alginato de sódio, preparada e autoclavada anteriormente e misturada à microalga, dentro desses erlenmeyers sob agitação constante de um agitador magnético, formando assim as esferas de microalga imobilizada. Para a preparação da concentração de  $0,5 \times 10^8$  foram pipetados 10 ml do concentrado normal (80 ml) e adicionou-se 90 ml de alginato de sódio. Já para a concentração de  $1,2 \times 10^8$ , foram centrifugados 80 ml do concentrado normal, em seguida retirou o sobrenadante e ressuspendeu-se as células em 40 ml de água deionizada. Desse produto pegou-se 10 ml e adicionou-se 90 ml de alginato de sódio.

### 3.3. Ensaios de Bioissorção

As biomassas imobilizadas da microalga foram distribuídas em frascos de erlenmeyer de 250 mL e em seguida, adicionou-se 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de Lantânio (La) e Samário (Sm). As condições de temperatura, pH inicial, quantidade de células e tempo de contato estão descritas na Tabela 1. Os frascos foram mantidos sob agitação constante à 100 rpm em Incubadora Shaker 430. A determinação da concentração final de ETRs em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

A bioissorção de terras-raras a partir de uma solução sintética foi avaliada utilizando-se um planejamento fatorial incompleto (Tabela 2) de acordo com as variáveis apresentadas na Tabela 2. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla utilizando-se o software STATISTICA versão 13.2.

**Tabela 1.** Variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Variáveis originais independentes	-1	+1
$x_1$ , temperatura (°C)	20	40
$x_2$ , pH inicial	3	6
$x_3$ , quantidade de células	$0,5 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$
$x_4$ , tempo (min)	30	240
$x_5$ , [La], mg/l	0	500
$x_6$ , [Sm], mg/l	0	500

**Tabela 2.** Delineamento fatorial incompleto.

Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	%La (Y <sub>1</sub> )	%Sm (Y <sub>2</sub> )
1	-1	-1	-1	1	1	-1	66,84	N.D.
2	1	-1	-1	-1	-1	1	N.D.	72,53
3	-1	1	-1	-1	1	1	56,59	75,84
4	1	1	-1	1	-1	-1	N.D.	N.D.
5	-1	-1	1	1	-1	1	N.D.	73,72
6	1	-1	1	-1	1	-1	61,4	N.D.
7	-1	1	1	-1	-1	-1	N.D.	N.D.
8	1	1	1	1	1	1	60,17	82,21

N.D. = não detectado

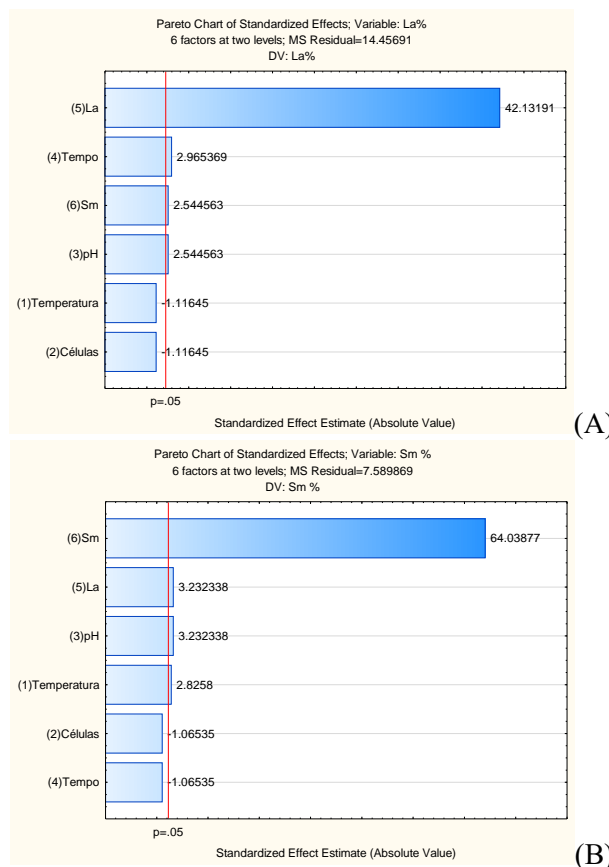
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho, um planejamento fatorial totalizando 16 experimentos foi utilizado para avaliar o efeito de diferentes parâmetros na capacidade de um biossorvente formado por biomassa de microalga encapsulada em gel de alginato de cálcio em biossorver diferentes ETRs.

Observando a Tabela 2, verificou-se que o maior valor para a capacidade de adsorção de Lantânio (La), de 66,84 %, se deu no experimento 1 onde foram encontrados os valores de temperatura (20 °C), pH inicial (3), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (240 min). Já no experimento 3 tem-se a menor valor adsorção de La com 56,59%, para temperatura (20 °C), pH inicial (6), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (30min). Nos experimentos de adsorção de Samário (Sm), observamos o maior valor de adsorção, de 82,21%, no experimento 8 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração algácea ( $1,2 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 72,53, no experimento 2 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e tempo de rotação (30 min). Nos três experimentos citados com os menores resultados de adsorção, ao analisar-se os valores dos níveis dos fatores nota-se, em comum, que nestes a concentração algácea ( $0,5 \times 10^8$ ) e o tempo de rotação eram menores. Já quando se considera os Experimentos 1 e 8 é possível perceber os maiores valores para de adsorção, onde a concentração algácea era de  $1,2 \times 10^8$  e o tempo de rotação era de 240min.

Segundo ALVES (2011), os experimentos com a alga *Chlorella vulgaris* na remoção de nutrientes de efluentes sanitários, obtiveram máxima eficiência de remoção nos que possuíam tempo de 3 a 4 horas. Enquanto que em período de tempo de 1 hora e contato, só foi adsorvido 0,66 mg/L.

O gráfico de Pareto determina a magnitude e a importância dos efeitos, onde as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas. De acordo com a Figura 1A, a variável mais importante para a biossorção de La foi a concentração deste elemento ( $x_5$ ), seguida pelo tempo de contato ( $x_4$ ), concentração de Sm ( $x_6$ ) e pH inicial ( $x_3$ ). Já para a biossorção de Sm (Figura 1B), a variável mais significativa foi à concentração de Sm ( $x_6$ ), seguida pela concentração de La ( $x_5$ ), pH inicial ( $x_3$ ) e temperatura inicial ( $x_1$ ).



**Figura 1.** Gráfico de pareto para a bioissorção de La (A) e Sm (B).

Pode-se observar que o efeito para a concentração de Sm (64,03) foi maior que o efeito para a concentração de La (42,13), indicando a preferência do bioissorvente pela adsorção de Sm, um ETR mais pesado. Este mesmo comportamento foi observado em trabalho anterior onde utilizou-se células livres da microalga *C. vulgaris* (HEIDELMANN et al., 2017a).

Os efeitos positivos da presença dos íons  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser explicados pelo aumento da força iônica da solução que tende a deslocar o equilíbrio de adsorção, favorecendo a ligação dos íons aos grupos ativos livres do material bioissorvente. O pH inicial apresentou efeito similar para ambos os elementos avaliados. Valores de pH mais altos tendem a favorecer os sistemas de bioissorção de íons metálicos, uma vez que nestas condições, os grupos ativos encontram-se desprotonados (grupos funcionais OH, C=O, C-O) e favorecem a troca iônica com os ETRs presentes em solução. Além disso, em valores de  $\text{pH} > 6,0$ , o alginato reticulado com cálcio sofre a quebra da ligações existentes entre os íons  $\text{COO}^-$  do alginato e os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , liberando mais sítios ativos que favorecem a bioissorção (MACIEL, 2013).

O tempo foi uma variável que influenciou positivamente a bioissorção de La e não apresentou efeito significativo na bioissorção de Sm. Este efeito pode ser explicado pela preferência do bioissorvente pela ETR mais pesada e pode ser um fator importante no momento de se propor uma adsorção seletiva para estas duas ETRs. Outro fator que pode colaborar nesta separação é a temperatura, que apresentou efeito positivo somente na bioissorção de Sm. De acordo com os resultados da Figura 1B, a temperatura parece influenciar na cinética de adsorção e favorecer a bioissorção de ETRs mais pesados.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram a capacidade de bioissorção seletiva de La e Sm pela biomassa da microalga *Chlorella vulgaris* imobilizada em alginato de cálcio. Os parâmetros de operação tempo de contato e temperatura foram variáveis determinantes para a recuperação seletiva destas ETRs uma vez misturadas em solução. Com o aumento de temperatura, parece

ser possível separar o elemento Sm, enquanto que o maior tempo de contato com o material biossorvente favorece a extração de La, o ETR mais leve no grupo de terras raras. Estas constatações auxiliarão na ampliação de escala e desenvolvimento de um processo de separação de ETRs baseado na biossorção.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro; Ao CETEM, pela infraestrutura; à Tamine Roldão e Amanda de Fátima do LACOMIN, pelo tempo dedicado a este trabalho; a toda equipe da COAMI, pelo tempo dedicado as análises desse trabalho; à pesquisadora Dra. Marisa Nascimento, pelo auxílio nas conduções e análises dos testes estatísticos; à Fábio Santos e Luciano Borges, por toda a ajuda durante a realização do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, L.D.S. Aplicação de algas imobilizadas na remoção de nutrientes de efluentes sanitário. **Universidade Estadual da Paraíba - Trabalho de Conclusão de Curso, Campina Grande- PB**, p. 30-38, 2011.

ANDRADE, R.H.P.D. **Sumário Mineral - Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p. 123-124, dez. 2014.

COIMBRA, N.V.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E.C. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na biossorção de terras-raras leves e médias. **HOLOS**, v. 6, p. 136-146, 2017.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. Biosorption of heavy metals – An overview. **Indian journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159- 169, 2008.

GIESE, E.C.; MAGALHÃES, D.P.; EGLER, S.G. Biossorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p. 9-40, 2016.

HEIDELMANN, G.P.; GIESE, E.C.; EGLER, S.G. Uso de biomassa de microalgas para biossorção de elementos terras-raras. **Anais da XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. Rio de Janeiro: CETEM. p. 103-108, 2017a.

HEIDELMANN, G.P.; ROLDÃO, T.M.; EGLER, S.G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E.C. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. **HOLOS**, v. 6, p. 170-179, 2017b.

MACIEL, A.N. Influência do íon  $Ca^{2+}$  no desenvolvimento de micropartículas de alginato de sódio preparadas por gelatinização iônica. **Universidade de Brasília - Trabalho de Conclusão de Curso, Planaltina - DF**, p. 15-17, 2013.

OLIVEIRA, T.K.N. Imobilização de microalgas *Chlorella* sp em matriz de alginato de cálcio para tratamento de águas residuais. **Universidade Estadual da Paraíba- Trabalho de Conclusão de Curso**, Campina Grande, p. 9-10, 2014.

ROCIO, M.A.R.; LANDIM, P.S.; CARDOSO, J.G.R. Terras-raras: situação atual e perspectivas. **BNDES Setorial**, n. 35, p. 369-420, 2012.

SILVA, J.P.S. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço da Sophia**, v. 8, p. 1-13, 2007.

# BIOSOLUBILIZAÇÃO DE NÍQUEL LATERITA POR BACTÉRIAS HETEROTRÓFICAS

## BIOSOLUBILIZATION OF A LATERIC NICKEL BY HETEROTROPHIC BACTERIA

**Hannah Lima Carpen**

Aluna de Graduação da Engenharia Química,  
7º período, Universidade Federal Fluminense  
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018,  
carpen.hannah@gmail.com

**Ellen Cristine Giese**

Orientador, Química, D.Sc.  
egiese@cetem.gov.br

### RESUMO

Existem dois tipos de depósitos de níquel, os sulfetados e os lateríticos (oxidados). Visto que a exploração de níquel laterítico vem aumentando, é necessário realizar estudos visando uma melhor extração do níquel metálico, além das técnicas convencionais de piro- e hidrometalurgia. No presente trabalho, utilizou-se uma bactéria heterotrófica para realizar a biossolubilização da amostra de níquel laterítico. Analisou-se a toxicidade do níquel para a bactéria e descobriu-se que o metal não limita o crescimento da mesma nas concentrações encontradas no minério laterítico. Além disso, foram realizados ensaios cinéticos de biossolubilização com análise estatística de diferentes parâmetros: a) tempo de contato, b) concentração de glicose e c) concentração de minério. A maior extração de níquel (~80%) foi observada com o uso de concentrações mais altas de glicose (15% m/v), concentrações mais baixas de minério (0,25% m/v) e maior tempo de contato (6 semanas). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de bactérias heterotróficas pode ser promissor para a extração de níquel metálico a partir de lateritas.

**Palavras chave:** Níquel laterítico, biossolubilização, ensaio cinético.

### ABSTRACT

There are two types of nickel deposits, the sulfides and the laterites (oxidized). Since the exploitation of lateritic nickel is increasing, it is necessary to conduct studies aiming at a better extraction of metallic nickel, in addition to the conventional techniques of pyro- and hydrometallurgy. In the present work, a heterotrophic bacterium was used to carry out the biosolubilization of the lateritic nickel sample. Nickel toxicity was analyzed for the bacteria and it was found that the metal does not limit the growth of the same in the concentrations found in lateritic ore. In addition, kinetic biosolubilization tests were performed with statistical analysis of different parameters: a) contact time, b) glucose concentration and c) ore concentration. Higher nickel extraction (~ 80%) was observed with higher concentrations of glucose (15% m/v), lower ore concentrations (0.25% m/v) and longer contact time (6 weeks). From the results obtained, it can be concluded that the use of heterotrophic bacteria may be promising for the extraction of metallic nickel from laterites.

**Keywords:** nickel lateritic ore, biossolubilization, kinetic tests.

## 1. INTRODUÇÃO

Existem dois tipos de fontes de níquel espalhadas pelo mundo, os depósitos de níquel sulfetados e os lateríticos (oxidados). A principal fonte de níquel, historicamente, vem dos minérios sulfetados, mas há uma tendência de mudança para a extração em minérios lateríticos em função do número de depósitos lavráveis. Isso se dá devido a facilidade de se processar os minérios sulfetados enquanto os lateríticos necessitam intenso processo hidrometalúrgico (MUDD,2009).

A hidrometalurgia e a pirometalurgia são técnicas convencionais para a extração mineral. Apesar disso, estas possuem várias desvantagens, principalmente quando o minério é de origem laterítica e possui pequena quantidade do metal desejado (ROHWERDER *et al.*, 2003 *apud* GHOSH *et al.*, 2016). Outras técnicas, como a utilização de micro-organismos, podem ser aplicadas para a biossolubilização do minério (CASTRO *et al.*, 2000).

Alguns estudos mostram que as características do meio influenciam diretamente na extração do metal desejado. Aumentar o tempo do ensaio, a concentração do minério na solução (MUBAROK *et al.*, 2013), a concentração da solução ácida e/ou a temperatura na qual os experimentos são realizados (KURSUNOGLU *et al.*, 2015), impactam na solubilização do minério, podendo assim definir uma melhor combinação das propriedades para um melhor resultado.

Neste contexto, o presente trabalho buscou avaliar a influência da concentração de glucose, do tempo e da concentração do minério na biossolubilização do níquel.

## 2. OBJETIVOS

Avaliar a toxicidade de íons níquel em solução para uma bactéria heterotrófica, assim como avaliar os parâmetros tempo de contato, concentração de minério e concentração de glucose podem influenciar na biossolubilização de um minério de níquel laterita.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Preparo do Meio de Nutrientes

O meio utilizado para os ensaios de solubilização com a bactéria foi composto por  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (5 g/L),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,26 g/L),  $(NH_4)_2SO_4$  (0,1 g/L) e  $KH_2PO_4$  (5 g/L).

### 3.2. Preparo do Pré-inóculo

O pré-inóculo foi preparado transferindo-se uma alçada da colônia contida em placas de Petri de batata-ágar-dextrose (BDA) para frascos de Erlenmeyer de 500 mL contendo 10mL de glucose 10% (m/v) e 90mL do meio de nutriente, previamente autoclavado e neutralizado para pH 7,0. Os frascos foram mantidos sob agitação de 150 rpm e 30°C por 48 horas.

### 3.3. Ensaios para Avaliação da Toxicidade do Níquel

Preparou-se cinco Erlenmeyers de 500mL com 90mL de meio e diferentes concentrações de sulfato de níquel hexahidratado ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ): 0, 1, 5, 10 e 50 g/L. Os frascos, previamente autoclavados, receberam 10mL de glucose 10% (m/v) e 2mL de pré-inóculo. Os mesmos foram mantidos sob agitação de 150 rpm e 30°C. Posteriormente, foi feita a contagem das unidades formadoras de colônia (UFC), utilizando-se a técnica de espalhamento em superfície (*spread-plate*), no dia que o experimento foi iniciado (dia zero) e com 1, 2, 3, 4 e 7 dias de duração.

### 3.4. Ensaios Cinéticos

A biossolubilização de níquel a partir de uma amostra de níquel laterítico de um depósito brasileiro foi avaliada utilizando-se um planejamento  $2^3$ -fatorial completo. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla utilizando-se o software STATISTICA versão 13.2 (StatSoft Inc., 2001). Para os ensaios cinéticos foram preparados diferentes meios de solubilização, em Erlenmeyers de 500 mL, de acordo com a Tabela 1.



**Tabela 1:** Meios utilizados para os ensaios cinéticos de biossolubilização de níquel.

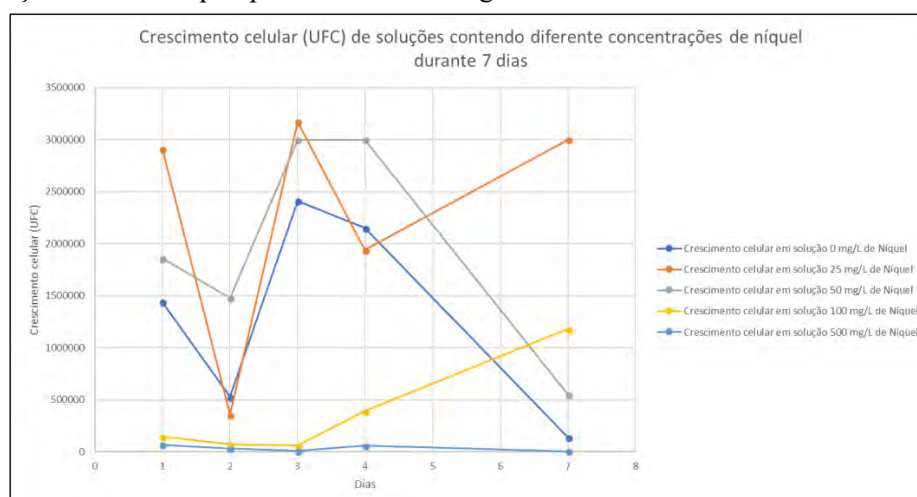
Erlenmeyer	Volume de pré-inóculo (mL)	Volume de Meio (mL)	Concentração da Solução de glicose (%)	Volume de glicose (mL)	Concentração de Níquel Laterita (%)	Tempo de duração no shaker (semanas)
1	2	90	5	10	0,25	2
2	2	90	5	10	0,25	6
3	2	90	5	10	0,75	2
4	2	90	5	10	0,75	6
5	2	90	15	10	0,25	2
6	2	90	15	10	0,25	6
7	2	90	15	10	0,75	2
8	2	90	15	10	0,75	6
9	0	100	0	0	0,25	2
10	0	100	0	0	0,75	2
11	0	100	0	0	0,25	6
12	0	100	0	0	0,75	6

Após o período de incubação, os meios de cultivo foram centrifugados à 4000 rpm e 4°C durante 15 minutos. O sobrenadante foi utilizado para as determinações analíticas realizadas na COAMI/CETEM, utilizando-se espectrometria de absorção atômica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Avaliação da Toxicidade do Níquel

Este experimento teve a finalidade de avaliar se o aumento da quantidade de íons níquel no solução seria tóxico a ponto de impedir o crescimento bacteriano. No dia zero, ou seja, o dia no qual os ensaios foram inoculados adicionou-se  $2,45 \times 10^5$  (UFC) de células em todos os frascos testes de Erlenmeyer. O gráfico de crescimento bacteriano na presença de diferentes concentrações de íons níquel pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1:** Gráfico do crescimento celular (UFC) em diferentes concentrações de íons níquel.

Apesar da técnica de contagem de UFC não ser precisa, pode-se extrair dos resultados que a concentração de íons níquel em solução de até 100 mg/L não foi tóxico para o crescimento bacteriano.

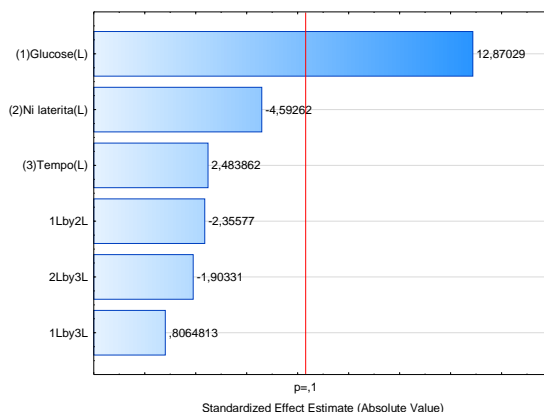
Sabe-se que a bactéria se adere ao minério devido à produção de um biofilme e nesse meio pode produzir metabólitos que auxiliam na bissolubilização do mesmo, liberando os metais presentes (GIESE, 2014). Dessa forma, como o minério laterítico de níquel possui uma porcentagem de níquel metálico baixa, pode-se concluir que algum outro metal presente na ganga deve ser determinante para o crescimento da bactéria, limitando o seu crescimento quando na presença do minério.

## 4.2. Ensaios Cinéticos

Através da análise da regressão múltipla dos dados experimentais, foi obtida a Equação 1, uma equação polinomial de segunda ordem para a extração de níquel.

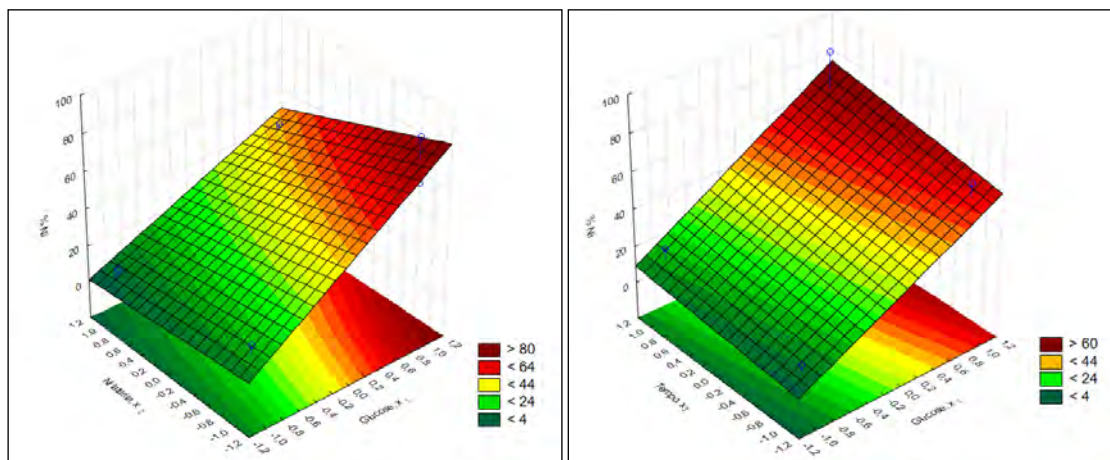
$$\hat{Y}_1 = 35,7454 + 50,7857x_1 \quad (1)$$

O termo linear para as variáveis  $x_2$  e  $x_3$ , assim como os termos para as interações entres as três variáveis, foram descartados por não serem significativos, como pode ser visto na Figura 2.



**Figura 2:** Gráfico de Pareto para a biossolubilização de níquel.

O gráfico de Pareto determina a magnitude e a importância dos efeitos, onde as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas. Assim, percebe-se que a variável mais importante foi a concentração de glucose, pois foi a única a cruzar a linha de referência ( $p < 0,10$ ), sendo significativa, enquanto os outros parâmetros não o foram. Pelo valor de  $R^2$ , pode-se observar que 99 % da variação das respostas podem ser explicadas pelo modelo, ou seja, pelos fatores experimentais e suas interações. De acordo com os resultados obtidos, é possível obter maior biossolubilização de níquel quando se utiliza maiores concentrações de glucose e maiores tempos de contato, na presença de menores concentrações de minério, como demonstrado na Figura 3.



**Figura 3:** Gráfico de níveis para a biossolubilização níquel laterítico considerando as variáveis minério ( $x_2$ ) x glucose ( $x_1$ ), imagem à esquerda, e tempo ( $x_3$ ) x glucose ( $x_1$ ), imagem à direita.

A extração de níquel tende a ser maior (~80%) quando a concentração de minério é mais baixa, como visto no gráfico à esquerda. Já no gráfico à direita, percebe-se que quando a concentração de glucose é maior, a extração de níquel também tem tendência a ser maior com o aumento do tempo de contato.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que os íons níquel em solução não são tóxicos para a bactéria utilizada no trabalho, pois não impediram significativamente o crescimento da mesma. Entretanto, o ensaio cinético mostra que a maior biossolubilização de níquel pode ser alcançada quando se utiliza menores concentrações de minério e maiores concentrações de glucose no meio, além de maiores tempos de contato. Para as próximas pesquisas, sugere-se realizar análises para descobrir quais metais do minério são tóxicos para a bactéria e quais ácidos que a bactéria produz para um maior entendimento do que ocorre.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação em desenvolvimento tecnológico e inovação; à Dra. Ellen Giese pela orientação e auxílio durante o projeto; a equipe da COAMI/CETEM pelas análises realizadas; ao Dr. Luis Carlos Bertolino e ao Vitor Schwenck pela atenção nas análises do minério; ao Luciano Borges e a equipe da COPMA pela ajuda no laboratório.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTRO, I.M.; FIETTO, J.L.R.; VIEIRA, R.X.; TRÓPIA, M.J.M.; CAMPOS, L.M.M; PANIAGO, E.B.; BRANDÃO, R.L. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures. **Hydrometallurgy**, v. 57, p. 39-49, 2000.

GHOSH, S.; PAUL, A.K. Bioleaching of nickel by *Aspergillus humicola* SKP102 isolated from Indian lateritic overbruden. **Journal of Sustainable Mining**, v. 15, p. 108-114, 2016.

GIESE, E.C. Biofilmes: A interação micro-organismo/substrato mineral na biolixiviação. **Série Tecnologia Ambiental**. CETEM, Rio de Janeiro, 2014.

KURSUNOGLU, S.; KAYA, M. Dissolution behavior of Caldag lateritic nickel ore subjected to a sequential organic acid leaching method. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 22, p. 1131, 2015.

MUBAROK, M.Z.; KUSUMA, H.; MINWAL, W.P.; CHAERUN, S.K. Effects of Several Parameters on Nickel Extraction from Laterite Ore by Direct Bioleaching using *Aspergillus niger* and Acid Rock Drainage from Coal Mine as an Organic Substrate. **Advanced Materials Research**, v. 825, p. 356-359, 2013.

MUDD, G.M., 2009, Nickel Sulfide Versus Laterite: The Hard Sustainability Challenge Remains. Proc. "48<sup>th</sup> Annual Conference of Metallurgists", Canadian Metallurgical Society, Sudbury, Ontario, Canada, August 2009.

# **E-WASTE REVERSE LOGISTICS IN THE CITY OF RIO DE JANEIRO AND THE BRAZILIAN POLICY ON SOLID WASTE: SOCIAL, ENVIRONMENTAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS**

**Hermann Flávio Fernandes do Nascimento**

Undergraduate Student of Environmental Engineering,  
7th period, Universidade Federal do Rio de Janeiro.  
Period PIBIC or PIBITI/CETEM: August 2017 - 2018  
hermann@poli.ufrj.br

**Lúcia Helena Xavier**

Advisor, Doctorate in Production Engineering  
lxavier@cetem.gov.br

## **ABSTRACT**

Waste electrical and electronic equipment (WEEE or e-waste) is growing significantly in importance, especially in the last decade. However, they do not yet receive due attention from the general population or from public power, largely because the information about environmental harm and human health brought about by inadequate waste disposal does not grow as fast as the generation. Reverse logistics, regulated by the Brazilian Policy on Solid Waste (BPSW, Law 12,305 of 2010), which main focus is the responsibility for managing the life cycle of the post-consumer products to manufacturers, importers, distributors, and traders, from the disposal to the end-of-life. The e-waste represents one of the categories with the highest added value among the post-consumer materials, being considered secondary raw material. The state of Rio de Janeiro has specific regulations for the management of electrical and electronic waste since 2008, Law 4,969 of 2008. From the bibliographical survey, field research and interview with managers, the present research proposed the identification of the main actions implemented in the management of waste electrical and electronic equipment (WEEE) in the city of Rio de Janeiro, to identify the recovery potential of materials according to the concept of urban mining and circular economy.

**Keywords:** management, solid waste, e-waste and urban mining.

## **1. INTRODUCTION**

In a scenario of increased generation of electrical and electronic waste, especially in the last decade, urban mining researches indicate a tendency for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE or e-waste) as the fastest growing waste category in the world (Awasthi et al., 2018) and has valuable materials in its composition, such as metals and especially the Rare Earths Elements (REE). In addition, many electronic devices are often discarded with parts that can still be used or even in full operation, only due to the phenomenon of perceived obsolescence.

Therefore, not giving such waste the proper attention is hurtful to the environment, but also characterized as a waste of economic resources. The adequate management of WEEE, in accordance with legal requirements (BRASIL, 2010) minimizes these negative impacts. In this context, the strategic importance for the protection of ecosystems, the preservation of not renewable natural resources, the basis of traditional mining, and their role as a business opportunity for managers can be perceived (Di Maio et al., 2017).

It is also important to promote the proper functioning of this logistics chain. However, its structure in Brazil is still not completely clear, since variables such as the role of each actor are still not accurately understood, and the presence of several chain models makes it a challenge for researchers and entrepreneurs working in the sector. Thus, the objective of this research was to elucidate the model of reverse logistics in Rio de Janeiro city, as well as the actors involved, their motivations and activities. Thereby, it is possible to increase the understanding of possible failures in this system, how it might be improved and how to engage the reverse logistics agents.

## **2. OBJECTIVES**

Aiming at the functioning of the reverse logistics system, it was necessary to inform the population about its fundamental role in this context, since, according to the Brazilian Policy on Solid Waste, it is the consumers' responsibility to return the WEEE in a store, collect point or to a responsible manager. The first objective was to assist the population, providing information on where and how properly dispose the e-waste, especially in a high-generation locality such as the state of Rio de Janeiro. We attempted to analyze the scenario of WEEE management in the city of Rio de Janeiro, in order to structure and identify the factors that have shaped this chain of management into its current operational structure.

Finally, from the basic data from the e-waste reverse logistics chain, the final objectives were to use this data to propose subsidies for managers decision-making and propose an improvement in the way WEEE reverse logistics works in the city of Rio de Janeiro.

## **3. METHODOLOGY**

The research was developed in two stages. The first one, which consisted in reading the reference bibliography and participating in research seminars, aimed at identifying the elements that make up the reverse logistics system (SLR). For that, scientific articles and regulatory instruments were consulted. Next, an exploratory research was carried out to identify and analyze the performance of the main agents that make up the reverse logistics chain of electrical and electronic equipment in the city of Rio de Janeiro, as a source for urban mining.

The agents of the public sectors (Superintendencies of Regional Supervision) and private (entrepreneurs, managers, collectors and nongovernmental organizations) were contacted by telephone to conduct interviews from a semi-structured script, with the purpose of mapping the actions for the management of WEEE existing or under preparation in the city of Rio de Janeiro, verifying which of them proved to adequately destine the collected waste.

For the accomplishment of the objectives, the preliminary phase included the preparation of a manual for the adequate destination of WEEE, with the purpose of informing society about the good practices of the destination of the consumer electronics. By the manual's elaboration, it was possible to understand and analyze the Reverse Logistics chain of electronics. As a final methodological step, questionnaires with closed questions were applied. The main objective was to identify the indicators and aspects would be the most relevant in the management of electrical and electronic waste.

Aiming to understand how the electronic equipment production chain integrates to reverse logistics, a new simple flowchart model was developed. Its purpose was to be a tool, which could easily be consulted by specialists and managers in a direct way, providing a broad and accurate version of the general process - both direct and reverse supply chains. Accordingly, a simple Excel diagram was used to draw the scope of a simplified flow chart, which would be accompanied by a table of calculations. Finally, after all the mentioned data collection, the scenario for the management of WEEE in the city of Rio de Janeiro became very clear for the team of researchers, in a general way.

Thus, the final step in project closure was to organize and disseminate this information to the general public, including the verification of which of that data could be further developed in future projects.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

In general, the results show that the public administration of the city of Rio de Janeiro is at a very incipient level regarding the management of WEEE. The state environmental agencies, the State Environment Secretary (SEA, from Portuguese, “Secretaria de Estado do Ambiente”) and State Environmental Institute (INEA, from Portuguese, “Instituto Estadual do Ambiente”), do not have any practical actions to assist the citizen in regard to the correct disposal of this waste, and the same holds true for the Administrative Regions (A.R.), the smaller governmental administrative subdivision. In the case of the Superintendencies of Regional Supervision, it is noticed that there is a greater proactivity when compared to the other competent organs. However, this fact is only true for some particular cases, which are Superintendencies that have some project still in the process of elaboration (only two). The capital of the state of Rio de Janeiro lacks practical public policies in this regard, and just a few actions related to the management of electronics are still in the embryonic stage.

The results obtained in the contacts established with the Superintendencies and the A.R.'s were compiled in a table, indicating also in which of the means of communication the contact was used, since many of these contacts took a long time to be accomplished. In short, it was noted that none of the 16 Superintendencies have projects in this sense (some could not be contacted owing to the lack of means of communication), although two of them (Pavuna and Grande Tijuca) affirmed at the time of the research (second half of 2017) they were elaborating projects on the topic.

Finally, it is perceived that, unlike the public sector, the private sector absorbed the importance of the management of WEEE, especially perceiving the possibility of inherent profit. Also, it is noticeable that the city's market is becoming increasingly attractive to companies that operate in the area, since many of them are just arriving in the city, or plan to do so in a short time.

Starting from the analysis of the classification of waste electrical and electronic equipment and the opinion of the managers participating in the research, it was possible to propose an alternative classification to those presented by the Brazilian Association of Electrical and Electronics Industry (known in Brazil as “ABINEE” and the Brazilian Association of Industrial Development (known as “ABDI”).

The qualitative analysis of the results of the applied questionnaire showed that the economic and environmental variables are considered the most important in the system, while the social strand, especially the inclusion of cooperatives, is relegated to the background. The adequacy of the legislation and the economic issue are still the most relevant impacts for the agents, while management actions aside from the private sector and the inclusion of cooperatives are the least important.

Yet another neglected impact was society's predisposition to collaborate with the system. However, the impact related to effective collaboration of society has had a much better score, integrating the top of the list of importance. In this way, it is perceived that the agents consider it more important that the population collaborates with the reverse logistics than to make it willing to do so.

Regarding concrete products, the research resulted in the following items:

- E-book: Manual for the destination of electrical and electronic waste (2017);
- Brazilian Congress Paper: SEMBRAGIRES “CENÁRIO ATUAL DA GESTÃO DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS: o Caso do Rio de Janeiro”;
- International Congress Paper: Symposium of Urban Mining and Circular Economy (SUM) – “BARRIERS TO THE IMPLEMENTATION OF THE CIRCULAR ECONOMY IN BRAZIL: AN ANALYSIS OF THE E-WASTE CLOSED LOOP SUPPLY CHAIN ELECTRICAL AND ELECTRONIC EQUIPMENT”;

- Brazilian Congress Paper: CONRESOL: Geração de Resíduos Eletroeletrônicos no Estado do Rio de Janeiro: Logística Reversa a Partir dos Pontos de Entrega Voluntária (PEVs)
  - Being expanded for a technical magazine publication.

## 5. CONCLUSIONS

Although WEEE management is a relatively new issue, its importance is already at stake. The city of Rio de Janeiro is, in fact, a place with great potential for the implementation of an effective chain of reverse logistics, as it had already been verified. There are a number of actors who are interested in the topic, whether for environmental or financial reasons. However, some obstacles are still present: in addition to the high costs inherent to the city, the lack of information, both by stakeholders and by the population at large, difficult the proper implementation of WEEE closed loop supply chain in an adequate manner.

Therefore, by elucidating how WEEE management in Rio de Janeiro actually works and mapping the chain in the city, this research fulfills its role of generating information to aid in the decision-making process and, in addition, it disseminates this information to the interested public and society at large.

## 6. ACKNOWLEDGMENTS

I thank my counselor, Lúcia Helena Xavier, for all the support and assistance during all this work, and to CNPq for the scholarship received. Edital Universal project 406263 / 2016-7.

## 7. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

Awasthi A.K., Cucchiella F., D'Adamo I., Li J., Rosa P., Terzi S., Wei G., Zeng X., (2018). Modeling the correlations of e-waste quantity with economic increase. *Science of the Total Environment*, 613-614, 46-53.

BRASIL, 2010. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: [www.planalto.gov.br/ccivil03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm). Acesso em: agosto de 2017.

Di Maio, F., Rem, P.C.; Baldé, K. & Polder, M. Measuring resource efficiency and circular economy: A market value approach. *Resources, Conservation and Recycling*, (2017), vol. 122, Pp. 163-171.

RIO DE JANEIRO, Lei nº 4.969 de 2008. Dispõe sobre objetivos, instrumentos, princípios e diretrizes para a gestão integrada de resíduos sólidos no Município do Rio de Janeiro e dá outras providências.

# AUTOMAÇÃO DA PLATINA DE UM DISPOSITIVO DE CATODOLUMINESCÊNCIA PARA INTEGRAÇÃO EM SISTEMA DE MICROSCOPIA CORRELATIVA

## AUTOMATION SYSTEM OF OPTICAL CATHODOLUMINESCENCE MICROSCOPE STAGE DEVICE FOR INTEGRATION IN CORRELATIVE MICROSCOPY SYSTEM

**Ivan de Oliveira Bellan**

Graduando de Geologia, UFRJ

Período PIBIT/CETEM: Março de 2018 a Julho de 2018

ivan.bellan@gmail.com

**Otávio da Fonseca Martins Gomes**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

ogomes@gmail.com

### RESUMO

O presente trabalho possui na sua essência a implementação de recursos facilmente acessíveis no sentido de modernizar uma ferramenta científica, somando novas técnicas ao leque de funções disponíveis previamente. A ferramenta em questão é o dispositivo de catodoluminescência, CITL Mk5Optical Cathodoluminescence MicroscopeStage, acoplado a um microscópio ótico Zeiss AxioImager.M2m. O dispositivo que permite a implementação da técnica de catodoluminescência possui controles manuais que permitem transladar as amostras analisadas em um plano horizontal. Tal possibilidade se faz através do giro de dois eixos, que controlam independentemente o movimento das duas componentes ortogonais que compõe o plano em questão. Diante deste sistema mecânico, o corrente projeto se acopla. No intuito de permitir extensas rotinas de trabalho cadenciadas, assim como, obtenção e manejo de um amplo acervo analítico referente às amostras analisadas. A implementação desta interface digital/mecânica se concatenou em fases: entendimento do sistema mecânico prévio, modelagem espacial de um sistema mecatrônico, aquisição e concepção de componentes, montagem, calibragem e implementação. O controle deste sistema, que deixa de ser manual, passa a ser feito por um microcontrolador, RaspberryPi 3B, que, a partir de um algoritmo estruturado, emite e recebe pulsos elétricos que controlam o sistema e organizam a sequência de tarefas desempenhadas.

**Palavras chave:** automação, catodoluminescência, microscopia correlativa.

### ABSTRACT

The present work has in its essence the implementation of easily accessible resources in the sense of modernizing a scientific tool, adding new techniques to the range of previously available functions. The tool in question is the CITL Mk5Optical Cathodoluminescence Microscope Stage, coupled to a Zeiss AxioImager.M2m optical microscope. The device that allows the implementation of the cathodoluminescence technique has manual controls to translate the samples on a horizontal plane. This action is triggered by turning two axes, which independently control the movement of the two orthogonal components that make up the plane. From this mechanical system, the current design is coupled. In order to allow extensive cadenced work routines, as well as obtaining and managing a large volume of analytical data regarding the samples analyzed. The implementation of this digital / mechanical interface was concatenated in phases: understanding of the previous mechanical system, spatial modeling of a mechatronic system, component acquisition and design, assembly, calibration and implementation. The control of this system, which is no longer manual, is done by a microcontroller, Raspberry Pi 3B, which from a structured algorithm emits and receives electrical pulses that control the modernized system and organize the sequence of tasks performed.

**Keywords:** automation, cathodoluminescence, correlative microscopy.



## **1. INTRODUÇÃO**

A caracterização tecnológica de minérios compreende um conjunto de métodos, desde operações de beneficiamento até análise instrumental, empregados para estudar minérios a fim de avaliar possíveis produtos e rotas de processamento. Dentre esses métodos, as diversas técnicas de microscopia desempenham um papel essencial, dado que importantes características do minério, como mineralogia, associações, textura e liberação, só podem ser totalmente avaliadas através da observação ao microscópio (Gomes & Neumann, 2017).

Hoje em dia, os sistemas de mineralogia automatizada baseados em MEV e EDS são dominantes para a caracterização de minérios. Tais sistemas especializados realizam reconhecimento e quantificação de minerais, análise por partícula e medição de liberação. No entanto, existem casos relevantes em que nem mesmo esses sistemas são capazes de realizar a caracterização necessária, como, por exemplo, minérios de ferro, minérios de terras raras e minérios multi-metálicos complexos. Neste contexto, a microscopia correlativa surge como uma alternativa promissora. A microscopia corretiva visa combinar informações obtidas a partir de diferentes modalidades de microscopia, através de correlação e fusão de imagens, a fim de superar suas limitações intrínsecas e permitir a discriminação de minerais e fases indistinguíveis a partir de cada técnica individualmente (Gomes, 2017; Gomes & Paciornik, 2012).

## **2. OBJETIVOS**

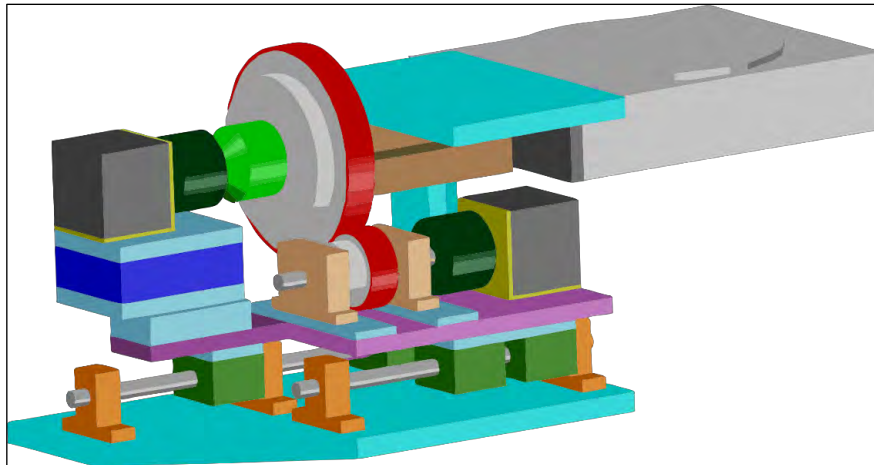
O presente projeto visa o desenvolvimento de controle digital e automação da platina do dispositivo de catodoluminescência do laboratório a fim de possibilitar a aquisição de imagens de campo estendido e melhor integrar esta técnica ao sistema de microscopia correlativa desenvolvido pelo orientador do bolsista nos últimos anos (Gomes & Neumann, 2017). Especificamente, busca-se implementar um controle de deslocamento puramente digital nos eixos x e y da platina que coordenam o plano horizontal de translação das amostras submetidas à técnica de catodoluminescência e integrar esse controle à rotina de controle do microscópio e aquisição de imagens.

## **3. METODOLOGIA**

O dispositivo de catodoluminescência (CL) utilizado é um CITL MK5 acoplado a um microscópio ótico Zeiss AxioImager.M2m com uma câmera digital ZeissAxioCamHRc. A platina da CL consiste em uma câmara de vácuo com entrada para o canhão de elétrons; janela para saída da luz; e controle manual x e y para o deslocamento horizontal da amostra analisada. A partir do sistema prévio de engrenagens, propelido manualmente, será desenvolvido uma interface mecatrônica para um controle automatizado, através do uso de novas engrenagens, motores de passo, drivers, molas tensionadoras, pillowblocks, eixos retificados para bases móveis e um microcontrolador. Desta forma, através da leitura da cadeia de comandos de um algoritmo, o microcontrolador manejará os deslocamentos da amostra, permitindo a obtenção sequencial de imagens em posições previamente programadas, o que torna possível a aquisição de imagens de campo estendido que cubram toda a área de uma lâmina ou seção polida.

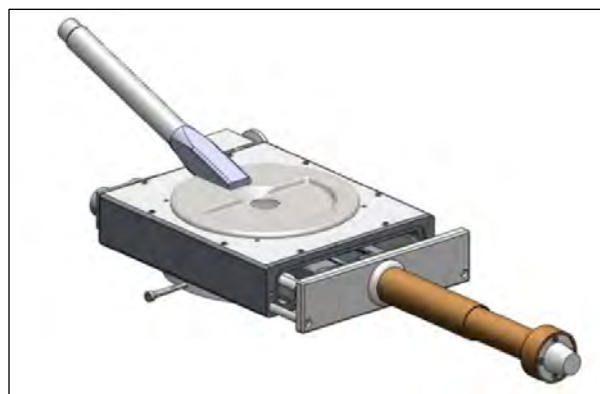
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O percurso de desenvolvimento do trabalho se mostrou uma oportunidade para o enfrentamento de um desafio multidisciplinar. Cada componente utilizado guarda propriedade intrínsecas que remetem a um patamar de conhecimento avançado. Embora a parte física do trabalho precedesse a sua dimensão virtual, a construção de um sistema mecânico, desenvolvido a partir das funções relacionadas a cada dispositivo presente, se mostrou um campo extenso e prolífico. A modelagem prévia (Figura 1) condicionada às restrições física e orçamentária permitiu a construção de uma plataforma segura para implementação prática e real.



**Figura 1:** Modelagem mecânica prévia do sistema mecatrônico acoplado, criada a partir do software CorelCAD 2017.

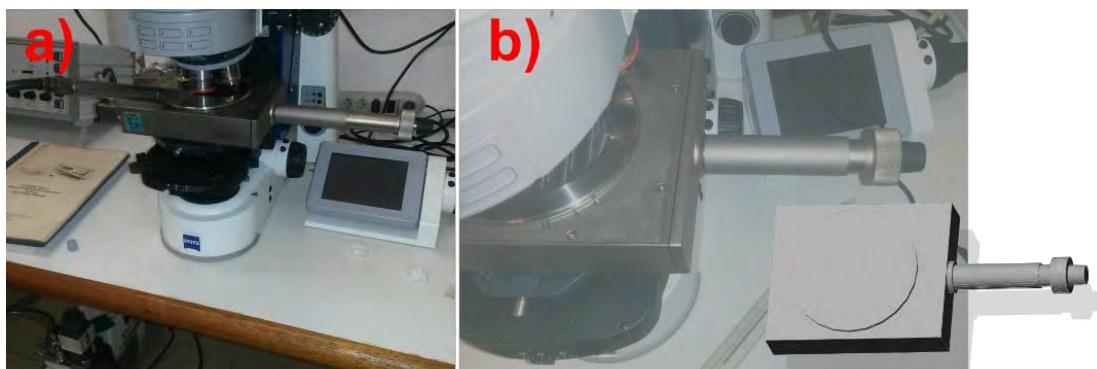
Como ponto de partida para criação da interface digital/mecânica, havia o dispositivo de catodoluminescência (CL) CITL MK5 (Figura 2) acoplado a um microscópio ótico Zeiss Axiomager.M2m. A robustez mecânica do dispositivo claramente tornava viável interferências externas no sentido de modernizar o sistema concebido, sem violar as condições necessárias para o seu bom funcionamento.



**Figura 2:** Dispositivo de catodoluminescência (CL) CITL MK5.

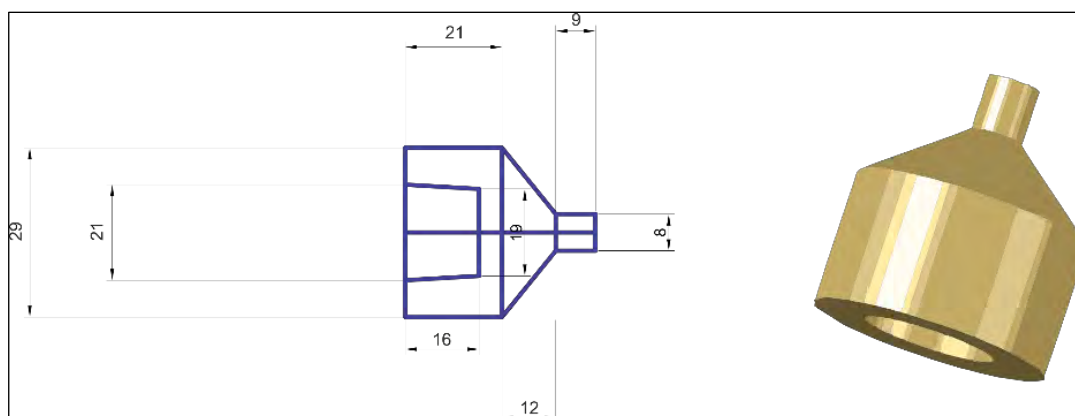
Fonte: <http://www.cathodoluminescence.com/optical-cathodoluminescence-microscope-stage.php>

Transportou-se detalhadamente as especificações do dispositivo de catodoluminescência para o programa de modelagem espacial e construiu-se um modelo virtual que permitiu uma abordagem simplificada e fiel à escala dos objetos (Figura 3).



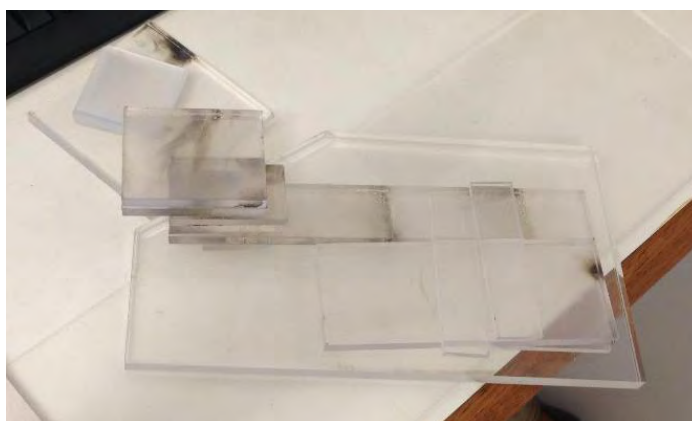
**Figura 3:** a) Microscópio com o dispositivo de catodoluminescência acoplado; b) Imagem real sobreposta pela modelagem espacial do dispositivo de catodoluminescência.

Esta técnica permitiu simular diferentes arranjos mecânicos no sentido de criar um sistema que permitisse a conexão digital/mecânica. Por fim, se desenvolveu o caminho inverso, do virtual para o real. Baseado no arranjo especificado, peças sob medidas foram encomendadas (Figura 4), assim como todos os componentes mecatrônicos.



**Figura 4:** Especificação de um acoplamento projetado para conectar um dispositivo manual a um eixo tracionado por um motor de passo (Nema 17).

A fase posterior se caracteriza pela montagem do sistema como um todo. A comunicação de cada item na sua posição precisa. Diante deste desafio, o acrílico se mostrou uma boa opção estrutural, leve, de baixo custo e manuseio simplificado (Figura 5).



**Figura 5:** Placas de acrílico sob medida para o presente projeto.

Finda fase mecatrônica, inicia-se a fase virtual, através do uso do Microcontrolador RaspberryPi 3B, a interface entre os comandos, inicialmente em linguagem Python, e os pulsos elétricos que darão vida à nova ferramenta desenvolvida.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho possui um viés prático e resultados imediatos, o que evidencia uma “ciência” possível e acessível. Representa uma breve empreitada com um orçamento dentro da casa dos três dígitos que tende a produzir relevantes dividendos científicos.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa e ao CETEM por investir neste projeto. Da mesma maneira, tenho gratidão a todos os funcionários do CETEM que sempre foram solícitos diante das demandas inerentes ao projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GOMES, O.F.M. **Microscopia Co-Localizada: Novas Possibilidades na Caracterização de Minérios**. 2007. 105p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

GOMES, O.D.M.; NEUMANN, R. Correlative Microscopy Applied to Ore Characterization: reflected light microscopy, SEM, EDS, CL, and Raman. **Acta Microscopica**, v. 26 (Supplement B), p. 382-383, 2017.

GOMES, O.D.M.; PACIORNIK, S. Multimodal Microscopy for Ore Characterization. In: KAZMIRUK, V. (Ed). Scanning Electron Microscopy. Rijeka: In Tech, 2012, p.313-334.

# ESTUDOS PRELIMINARES DA SEPARAÇÃO DE DISPRÓSIO ORIGINÁRIO DE XENOTIMA A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

## PRELIMINARY STUDIES FOR SEPARATION OF DYSPROSIUM ORIGINATED FROM XENOTIME USING SOLVENT EXTRACTION

**João Marcos Batista do Nascimento**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 3º período, UFRJ  
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2017 a junho de 2018  
joaombn97@gmail.com

**Ysrael Marrero Vera**

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.  
yvera@cetem.gov.br

### RESUMO

O presente estudo mostra resultados concernentes à técnica de extração por solventes dos elementos disprósio (Dy) e térbio (Tb) presentes numa fase aquosa para uma fase orgânica composta por uma mistura do extratante orgânico e do diluente isoparafina. A pesquisa foi conduzida para buscar o meio aquoso (dentre nitrato, cloreto e sulfato), o extratante (dentre D2EHPA; P507; Cyanex 301, 302 e 572 e ácido versático) e o pH mais apropriado para a separação de disprósio e térbio. Nas condições analisadas, definiu-se aquela que oferece o maior fator de separação ( $\beta$ ) entre estes dois metais, além de valores desejados de %Extração de Dy. O estudo mostrou que as condições encontradas que melhor se adequaram a um valor alto de  $\beta_{Dy/Tb}$ , com significativa extração de Dy, foi em pH 1, no meio cloreto, com 26% v/v de P507 como fase orgânica extratante.

**Palavras-chave:** Extração por Solventes, Disprósio, Elementos terras - raras.

### ABSTRACT

The present study shows the results concerning the solvent extraction technique of dysprosium (Dy) and terbium (Tb) present in aqueous solution to an organic phase containing an organic extractant and isoparaffin as a diluent. The research was conducted to find the aqueous media (among nitrate, chloride and sulphate), extractant (among D2EHPA; P507; Cyanex 301,302 e 572 and versatic acid) and pH more appropriated to the separation of the metals present in the liquor. It was defined the one with the higher separation factor ( $\beta$ ) between these two metals, but still with significative percentages of Dy extraction. The condition that best suited the requirements above was: pH 1, chloride media and 26% v/v P507 as organic extractant phase.

**Keywords:** Solvent Extraction, Dysprosium, Rare Earth Elements.

## 1. INTRODUÇÃO

A China detém as maiores reservas e é responsável pelas de mais de 90% da produção mundial dos óxidos e dos metais de terras - raras. O disprósio é vendido por esta, tanto na forma de óxido quanto metal, e é o terceiro elemento mais caro do grupo, atrás do európio e térbio (Lima 2012). Levando em consideração que o Brasil é dependente da importação desses produtos, e que os mesmos possuem uma demanda internacional sempre crescente; de um país que já impôs embargos de exportação, controlando a quantidade anual de terras-raras que sairia do país, com objetivo de alavancar a própria indústria; é desejoso, economicamente, obter uma fonte nacional desses materiais, de forma a suprir a necessidade nacional bem como exportar, tendo em vista os preços podem sofrer variações positivas de valor de mercado.

Os elementos terras - raras (ETRs) são objeto de interesse que só vem crescendo nas últimas décadas. Com grande aplicabilidade e potencial de inovação, tendo esses produtos múltiplos empregos, destacando entre eles o disprósio, que é usado em ímãs permanentes e motores híbridos, por exemplo (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

A separação e obtenção do disprósio oriundo de um licor de lixiviação do mineral xenotima é o foco deste estudo. A xenotima é encontrada na mina de Pitinga – AM, uma mina polimetálica e principalmente de estanho. A xenotima é um mineral de fosfato de ítrio ( $YPO_4$ ) contendo cerca de 61,60% de óxidos de terras - raras (OTR), sendo a maior parte destes membros da fração pesada. O óxido de disprósio ( $Dy_2O_3$ ) corresponde a cerca de 10,64% dessa fração (Lima 2012).

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito do tipo de extratante, sua concentração e o pH do licor de alimentação sobre a separação Dy/Tb. Definir as melhores condições para a realização da separação desejada.

## 3. METODOLOGIA

A solução sintética de disprósio e térbio foi preparada a partir dos seus óxidos, numa concentração de 4,74 g/L de  $Tb_4O_7$  e 32,25 g/L de  $Dy_2O_3$ . Nesta solução o Tb é o representante da fração de ETRs mais leve que o Tb e o Dy representa aos ETRs mais pesados que o Dy de um licor de lixiviação da xenotima. Os óxidos foram digeridos com ácido mineral quente (300°C) e se usou uma placa de aquecimento e agitação. O pH da solução pode ser ajustado tanto por evaporação do ácido e diluição quanto com lentilhas NaOH. As soluções dos extratantes foram preparadas na concentração desejada, misturando os volumes de extratante e diluente adequadamente. Os extratantes estudados foram: D2EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico); P507 ácido di(2-etil-hexil)fosfônico; Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetil-pentil) ditiofosfínico), 302 (Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) monotiofosfínico) e 572 (mistura de ácidos fosfínicos e fosfônicos) e ácido versático (mistura de ácidos carboxílicos de 10 carbonos).

As duas fases foram postas em contato direto em pequenos frascos, com 20 mL de cada fase e agitadas por 30 min a 270 rpm numa mesa agitadora. A separação entre a fase orgânica e aquosa foi feita com papel de filtro 1PS. Para retirar o excedente de solvente presente em fase aquosa esta foi filtrada em papel de celulose por gravidade e depois a vácuo por uma membrana com tamanho de poro de 0,22  $\mu m$ .

Os refinados foram analisados quanto ao pH e a concentração de Dy, Tb e de ETR total. A concentração do Dy se determinou por espectrofotometria UV – Vis (a absorbância do disprósio foi medida em 806 nm). A concentração do térbio foi realizada através de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) e o conteúdo total de terras - raras foi determinado pela titulação com EDTA e indicador de xilenol laranja. Foi usado um titulador automático Titrino Plus da Metrohm.

As variáveis manipuladas foram o pH (0,5; 1,0 ou 1,5 para D2EHPA; 1,0; 2,0; 3,0; 3,5; 4,5 ou 5,5 para ácido versático; 1,0; 2,0 ou 3,0 para os demais) e as %v/v de extratante foram calculadas de forma que a razão "do número total de mols de ETR: número de mols extratante"

fosse 1:1, 1:1,5 e 1:2. Portanto, para o P507, Cyanex 272, Cyanex 572 D2EHPA têm-se as %v/v de 17, 26 e 35%; para o Cyanex 302 (20, 30 e 40%) e para o Cyanex 301 (31; 46,5 e 62%) e Ácido Versático 8,5, 13 e 17,5%.

Combinando as variáveis têm-se um total de 9 condições possíveis, com uma triplicata para o ponto central, fazendo-se 11 ensaios; considerando que cada um foi feito em triplicata, totalizam-se 33 ensaios.

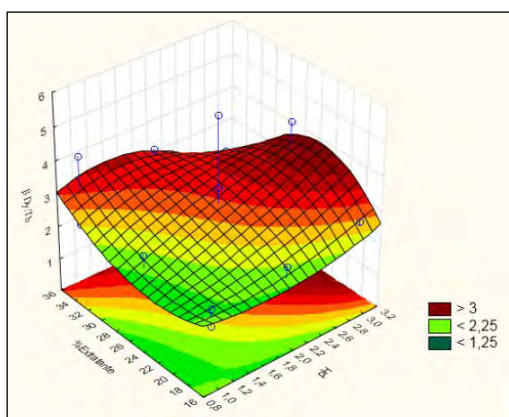
A técnica de extração por solventes se vale da capacidade de um determinado soluto de se distribuir em duas fases imiscíveis entre si (Zhang et al, 2016), que uma vez em equilíbrio, são quantificáveis e possuem uma razão de distribuição (D) que relaciona as concentrações do soluto nas duas fases. Se (D) for dado pela razão de distribuição da concentração do íon metálico na fase orgânica, dividida pela concentração na fase aquosa, espera-se que  $D_{Dy}$  (para o disprósio) seja maior que  $D_{Tb}$ . Isso quer dizer que, o íon disprósio, com a mesma carga e menor raio que o térbio, possui uma razão carga-raio maior, que interage mais fortemente com a função ácida do extratante, este que doa prótons ao meio aquoso, para formar o composto organometálico na fase orgânica.

Sob as mesmas condições, o fator de separação ( $\beta$ ), pode ser descrito como a razão das razões de distribuição (D) de dois solutos  $M_1$  e  $M_2$ . Assim, quanto maior o valor de  $\beta$ , mais separáveis são os solutos, e quando  $\beta=1$ , significa que as razões de distribuição são iguais e são inseparáveis sob tais condições [Zhang et al, 2016]. A razão de distribuição é a proporção de soluto que migrou para fase orgânica dividido pelo que ficou na fase aquosa.

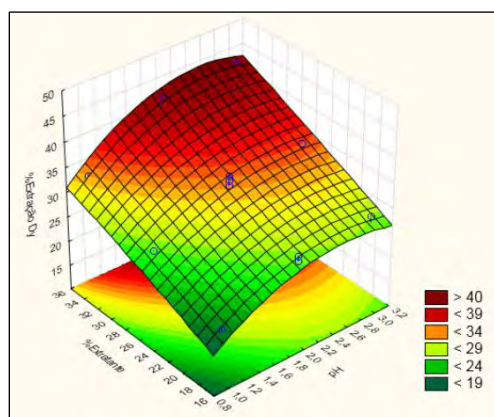
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O meio sulfato se mostrou ineficiente em solubilizar a quantidade de REO desejada. O meio nitrato se mostrou menos ou igualmente eficiente que o meio cloreto nos ensaios, dessa forma o meio cloreto foi escolhido em detrimento dos outros dois. Os extratantes ácido versático, Cyanex 272,301 e 302 foram prontamente descartados por não apresentarem bons resultados de extração em nenhum dos ensaios. Vale ressaltar que, diferentemente de todos os outros extratantes, houve dificuldades de se trabalhar com o D2EHPA em pHs acima de 1,5 pois o mesmo emulsionou, causando dificuldades na separação das fases.

Os resultados de %Extração de Dy e dos valores de  $\beta_{Dy/Tb}$  são apresentados na forma de superfícies de resposta, para cada extratante. Assim, podemos avaliar as regiões das superfícies que concentram tanto um alto valor de  $\beta_{Dy/Tb}$  quanto um bom valor de extração, indo mais adiante, as taxas de crescimento das curvas de cada variável na superfície podem dar a informação de qual variável contribuiu mais para uma determinada resposta (Figura 1 a 6).



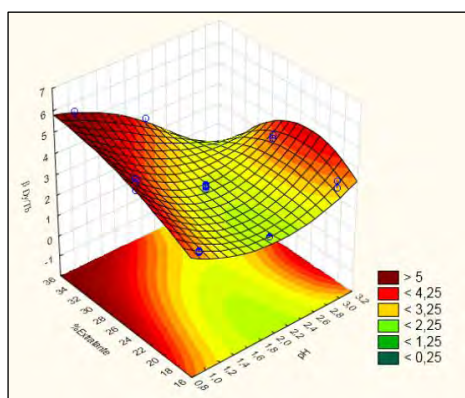
**Figura 1.** Superfície de resposta de  $\beta_{Dy/Tb}$  para o Cyanex 572.



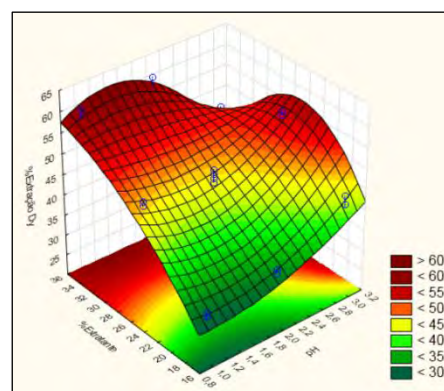
**Figura 2.** Superfície de resposta de % $E_{Dy}$  para o Cyanex 572.

A Figura 1 mostra que valores de  $\beta_{Dy/Tb}$  de quase 4 podem ser alcançados pelo Cyanex 572, numa concentração intermediária de extratante e altos valores de pH; enquanto a Figura 2 mostra que percentuais de extração de quase 45% podem ser alcançados na concentração alta do extratante e elevado pH.

Nota-se também que os valores de  $\beta_{Dy/Tb}$  não são claramente mais influenciados por uma variável ou outra. Contudo, na região mais escura da superfície, a concentração do extratante se mostra mais sensível do que o pH. Já para  $\%E_{Dy}$ , a concentração do extratante e o aumento de pH refletem efeitos positivos, porém com prevalência para variações da concentração do Cyanex 572.



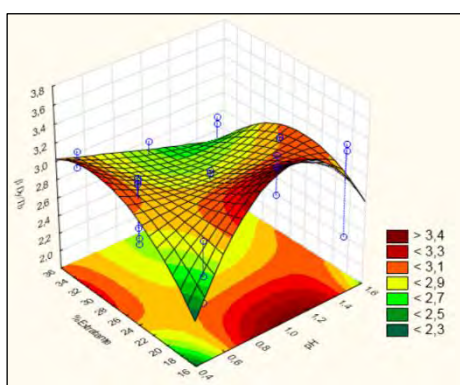
**Figura 3.** Superfície de resposta de  $\beta_{Dy/Tb}$  para o P507.



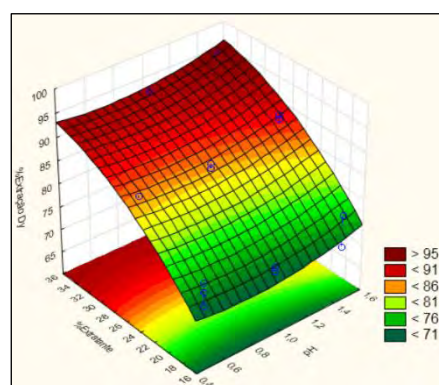
**Figura 4.** Superfície de resposta de  $\%E_{Dy}$  para o P507.

A Figura 3 mostra que os valores mais altos de  $\beta_{Dy/Tb}$  para o P507 são nos pHs mais baixos com concentrações intermediárias ou altas do extratante. A Figura 4 mostra que os maiores percentuais de extração se encontram em valores intermediários e altos nos pHs mais baixos.

A Figura 3 também mostra que o aumento do pH tem uma tendência a diminuir o fator de separação, embora haja uma "ilha" em que há valores de pH altos em que há uma separação boa. O aumento na concentração do extratante em pHs baixos exerce um efeito positivo nos valores de  $\beta_{Dy/Tb}$ , embora quando se atingiu valores intermediários ele tenda a estagnar e crescendo pouco a partir dessa faixa. A Figura 4 indica, genericamente, que a extração é mais sensível à concentração do extratante do que o pH e que quando ambos estão em valores mais altos, há uma tendência para uma diminuição da de  $\%E_{Dy}$ .



**Figura 5.** Superfície de resposta de  $\beta_{Dy/Tb}$  para o D2EHPA.



**Figura 6.** Superfície de resposta de  $\%E_{Dy}$  para o D2EHPA.



A Figura 5 mostra que os valores mais altos de  $\beta_{Dy}$  para o D2EHPA separados em duas "ilhas", e que a maior delas concentra as melhores respostas, com pHs intermediários e valores baixos de concentração de extratante. A Figura 6 apresenta uma correlação quase linear entre concentração de extratante com altos valores de extração, onde o aumento do primeiro acarreta o aumento do segundo.

A Figura 5 mostra que na região que concentra os  $\beta_{Dy/Tb}$  mais altos é muito sensível pH, que possui grandes taxas de crescimento e decrescimento na região, onde há uma sensibilidade à concentração do extratante, ainda que menor.

Comparando, agora, os desempenhos de cada extratante, podemos eliminar o Cyanex 572 por apresentar valores de  $\beta_{Dy/Tb}$  e  $\%E_{Dy}$  inferiores ao do P507, sendo o segundo, portanto invariavelmente melhor.

O D2EHPA possui os valores mais baixos de  $\beta_{Dy/Tb}$  enquanto possui os mais altos de extração de Dy; não somente, os valores onde estão as melhores respostas de uma das variáveis, se encontram as piores da outra, onde vale ressaltar que, mesmo os valores mais baixos de extração do D2EHPA são mais altos que os valores mais altos dos outros dois.

O P507 tem os valores mais altos de  $\beta_{Dy/Tb}$  e que são coincidentes com as melhores respostas para o  $\%E_{Dy}$ . Dessa forma, ele se mostra o mais sensível dos extratantes analisados, e com considerável potencial de extração que, embora inferior ao D2EHPA, é o suficiente para que se consiga bons valores em extrações sucessivas.

Dessa forma, o P507 foi escolhido em detrimento dos outros dois, na condição de pH 1, onde há uma maior sensibilidade ao  $\beta_{Dy/Tb}$ ; e em concentração de extratante de intermediária de 26% que embora não seja a que esta que apresente os maiores valores de  $\beta_{Dy/Tb}$  ou de  $\%E_{Dy}$ , mudá-la para o valor alto de 35% importaria numa ínfima melhora na resposta de ambos, que não compensaria o brusco aumento de concentração do P507.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo foi bem-sucedido em mostrar a sensibilidade de cada extratante frente à separação de disprósio do térbio, bem como testar a capacidade de extração de cada um. Não foi percebido uma tendência geral entre o valor de pH e a sua influência em  $\beta_{Dy/Tb}$ , visto que em diferentes extratantes ele se comportou de maneira diferente. Porém, viu-se uma correlação genérica entre o aumento do pH e concentração do extratante, independentes entre si, com o aumento no  $\%E_{Dy}$ , que está de acordo com a teoria. Entre todas as condições de extração estudadas foi definida uma delas como a mais adequada para separar Dy/Tb.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao meu orientador Ysrael Marrero Vera e a bolsista de mestrado Izabel Nunes Ivancko.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.

LIMA, P.C.R. Terras-Raras: Elementos Estratégicos Para O Brasil. 02/2012, p. 1-55. Disponível em: <<http://www2.camara.leg.br/a-camara/estruturaadm/altosestudios/pdf/EstudoMineraisEstratgicoseTerrasRaras.pdf>>, Acessado em 21/06/2018.

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. Separation Hidrometallurgy of Rare Earth Elements. 1. ed. Canadá: Springer International Publishing, 2016. P. 55-57, 63-64.

# ESTUDO DE BENEFICIAMENTO DO CAULIM DO SERIDÓ COM A UTILIZAÇÃO DE HIDROCICLONE

## STUDY OF THE PROCESSING OF THE KAOLIN OF SERIDÓ WITH THE USE OF HYDROCYCLONE

**Kayrone Marvila de Almeida**

Aluno de Graduação em Engenharia de Minas do 8º período, IFES  
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018,  
kayronemarvila@gmail.com

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Orientador, Eng. Minas, D.Sc.  
fhollanda@cetem.gov.br

### RESUMO

O caulim é uma rocha constituída essencialmente de caulinita. Ele possui ampla utilidade na indústria de cerâmica branca, plástico, tintas, refratários e papel. A região do Seridó, situada no Nordeste brasileiro, nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, é conhecida por sua grande reserva de caulim e seus processos de extração e beneficiamento. O processamento de caulim gera, anualmente, em torno de 15 mil toneladas de resíduos. Estima-se que apenas 25% do minério extraído é aproveitado. O restante do material vira resíduo que é depositado ao entorno das empresas sem nenhum controle ambiental. O baixo aproveitamento indica que a planta de beneficiamento utilizada por empresas da região não possui uma boa eficiência. Dessa forma, pensando em melhorar o processamento projetou-se uma nova planta de beneficiamento acrescentando o processo de hidrociclonagem. O beneficiamento com o hidrociclone serviu para melhor classificar o caulim ROM (*run-of-mine*) coletado. O resultado da primeira etapa de hidrociclonagem mostrou uma recuperação significativa no *overflow*. *Ounderflow*, também da primeira etapa, mostrou ainda a presença de caulim, motivo pelo qual foi adicionada uma segunda etapa de hidrociclonagem para melhorar sua classificação. O ensaio piloto executado resultou numa boa recuperação em massa, valor de 34,28%. Este valor foi referente ao processo inteiro do material ROM que foi desagregado, peneirado e passado pela hidrociclonagem. O resultado foi melhor que a recuperação do beneficiamento utilizado pelas empresas da região do Seridó. As análises químicas e os ensaios de alvura apresentaram resultados compatíveis com os do caulim utilizado na indústria. Portanto, o estudo mostrou uma alternativa viável para melhorar a recuperação do caulim nas empresas de beneficiamento e colaborar com a redução do resíduo gerado.

**Palavras chave:** caulim, beneficiamento, hidrociclonagem.

### ABSTRACT

The kaolin is a stone consisting essentially of kaolinite. It has wide utility in the white ceramic, plastic, paint, refractory and paper industries. The Seridó region, located in the Brazilian Northeast, in the states of Paraíba and Rio Grande do Norte, is known for its large kaolin reserve and its extraction and processing processes. The kaolin process generates, annually, around 15 thousand tons of waste. It is estimated that only 25% of the extracted ore is harnessed. The rest of the material becomes waste and are deposited in the surroundings of the companies without any environmental control. The low utilization indicates that the processing plant used by companies in the region does not have a good efficiency. In this way, thinking of improving the processing, a new processing plant was designed, adding the hydrocyclone process. The treatment with the hydrocyclone served to better classify the kernel ROM (*run-of-mine*) collected. The result of the first hydrocyclone step showed a significant overflow

recovery. The underflow, also of the first stage, also showed the presence of kaolin, which is why a second hydrocyclone step was added to improve its classification. The pilot run performed resulted in a good mass recovery, of 34.28%. This value was related to the entire process of ROM material that was disaggregated, sieved and passed by hydrocyclone. The result was better than the recovery of the processing used by companies in the Seridó region. The chemical analyzes and the blast tests showed results compatible with those of the kaolin used in the industry. Therefore, the study showed a viable alternative to improve the recovery of kaolin in the beneficiation companies and to collaborate with the reduction of the residue generated.

**Keywords:** Kaolin, processing, hydrocyclone.

## 1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha do grupo dos minerais industriais muito utilizado na fabricação de cerâmica branca, plástico, tintas, refratários e em especial o papel (LUZ *et al.*, 2005). Sua importância mercadológica faz crescer e desenvolver cada vez mais suas atividades mineradoras. O Brasil ocupa o 6º lugar como produtor mundial de caulim (DNPM, 2015). O caulim coletado para estudo e análise desse trabalho pertence a um depósito localizado no município de Equador-RN, situado na região do Seridó que abrange os estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. Segundo Santos (2016), a região do Seridó possui uma grande reserva de caulim proveniente de processos intempéricos de rochas pegmatíticas.

O caulim é um silicato hidratado de alumínio, composto por  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $H_2O$  (SOUSA *et al.*, 2005). Sua formação pode ser originada em dois tipos de depósitos: primários e secundários (LUZ; CHAVES, 2000). O caulim de depósito primário é resultado da alteração de rochas pegmatíticas por ações do intemperismo. A região do Seridó é composta por caulim deste tipo de depósito. O depósito secundário, por sua vez, é resultado da deposição de caulim transportado por correntes de água durante os anos. As propriedades naturais do caulim como: granulometria fina, brancura, pouca abrasão e estabilidade química ajudam a torná-lo uma das argilas mais utilizadas no mundo (REZENDE, *et al.*, 2008).

A extração e o beneficiamento do caulim da região do Seridó ainda são feitas de maneiras rudimentares, o que causa grande perda de caulim e excessivo volume de resíduo (SILVA *et al.*, 2010). Alguns produtores realizam apenas etapas de desagregação, peneiramento, desaguamento e secagem. Segundo Rezende (2013), aproximadamente 75% do caulim extraído torna-se resíduo. Esses são dispostos sem controle nos pátios das empresas, terrenos baldios e vegetação nativa, ocupando grandes áreas e gerando diversos impactos ambientais. A grande proporção do resíduo gerado no beneficiamento de caulim indica uma ineficiência nesse processo.

O CETEM, com recursos do MCTIC e em parceria com a Universidade Federal de Campina Grande, na Paraíba, executaram um projeto denominado Programa Entidades Associadas, EA-UFCG, visando o aproveitamento racional dos pegmatitos da região do Seridó. O programa abrangeu estudos sobre a geologia, lavra, beneficiamento, impactos ambientais e o aproveitamento de resíduos, em especial dos resíduos do beneficiamento de caulim (LIMA; VIDAL, 2015). Ele teve como principal objetivo impulsionar o desenvolvimento tecnológico e científico no Brasil. O estudo do melhor aproveitamento do minério de caulim fez parte desse projeto. Portanto, pensando em reduzir a proporção de resíduo gerado no processamento do caulim, foi projetada uma planta de beneficiamento utilizando um classificador hidrociclone. Segundo Correia (2010), o hidrociclone é um equipamento com a função de classificação e deslamagem de minérios. A utilização dele prevê a diminuição de perda de minério e minimização da quantidade de resíduo gerado no beneficiamento.

## 2. OBJETIVOS

Melhorar o processo de beneficiamento do caulim utilizando um classificador hidrociclone, diminuindo assim a perda de caulim atualmente descartado junto com o resíduo.

### 3. METODOLOGIA

Foi realizada a amostragem do minério de caulim ROM (*runof mine*) numa extração na região do Seridó. A empresa J.M.SILVA, localizada no município de Equador-RN, cedeu 73 kg de minério para os ensaios. Em seguida ocorreu a preparação do material para o processo de hidrociclonagem nas instalações do CETEM/RJ. As primeiras etapas realizadas foram as de desagregação seguida de peneiramento a 0,84 mm. O equipamento utilizado para desagregação foi o britador de mandíbulas ESSA 185020. O material desagregado passou por uma etapa de peneiramento vibratório a 0,84 mm. O tamanho das partículas de entrada no hidrociclone, <0,84 mm, foi escolhido através das especificações técnicas do hidrociclone. O produto passante foi homogeneizado e seguiu para formar a polpa utilizada no processo. O material retido, rico em mica, foi armazenado para uso em outras linhas de pesquisa no CETEM.

O hidrociclone foi dimensionado para separar o material em duas frações, maior e menor que 0,045 mm, sendo então este o ponto partição na curva, o ( $d_{50}$ ). O caulim para uso como carga na indústria do papel deve possuir partículas inferiores a 0,074 mm. A granulometria escolhida para entrada no hidrociclone é suficiente para atender este parâmetro. O ciclone utilizado foi o AKW-JC 91, com vortex de 1 ½". Verificou-se o teor de umidade do minério e em seguida foi preparada a polpa para o processo de hidrociclonagem com o material < 0,84 mm e 20% de sólidos. Foram realizados ensaios variando a pressão em 10 e 15 psi, como os resultados são semelhantes foi adotado apenas o valor para a pressão de 10psi.

Os produtos da hidrociclonagem, *underflow* e *overflow*, foram peneirados em tela de 0,045 mm de abertura para analisar a eficiência da classificação com o hidrociclone. Por possuir granulometria ainda inferior a 0,045 mm, o *underflow* do primeiro ciclone passou por mais uma etapa de hidrociclonagem para aumento da recuperação. Com os produtos finais foi montado um balanço de massa, analisado as propriedades químicas através de fluorescência de raios-X e teste para identificar o índice de alvura.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram processados 73 kg do material. Na primeira etapa, a de desagregação, perdeu-se 1,27 %. No peneiramento vibratório, a 0,84 mm, o material retido foi de 46,20%, já o passante, material desejado, foi de 53,80%. Foi separado 19,15 kg de material passante para criação da polpa com 20% de sólido. A Figura 1 mostra o balanço de massa da hidrociclonagem.

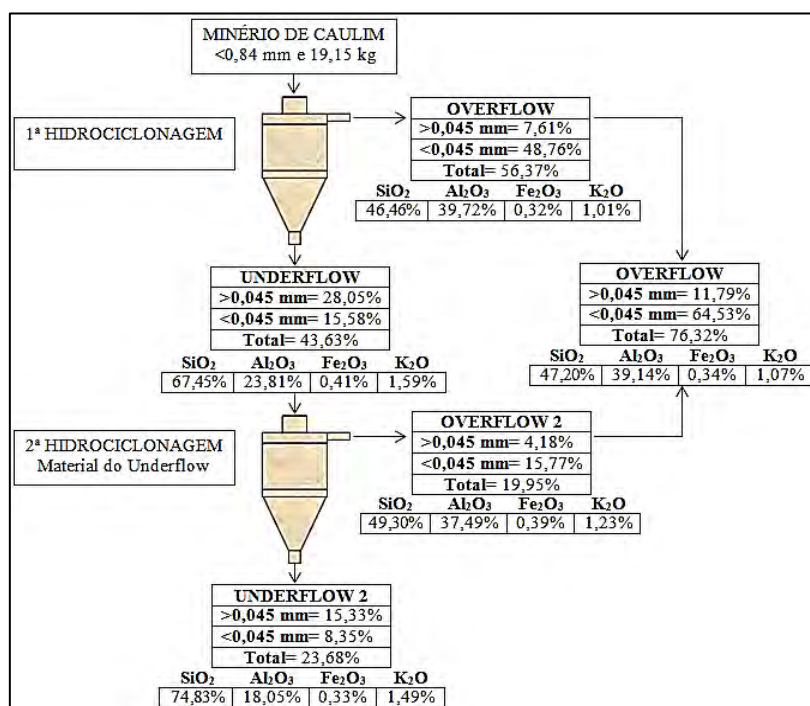


Figura 1: Balanço de massa de todo o processo de hidrociclonagem.

Na primeira etapa de hidrociclonagem 56,37% de minério saiu pelo *overflow*. Deste produto, (86,49%) atingiu a faixa granulométrica desejada de dimensão <0,045 mm. A saída de material no *underflow* foi de 43,63%. O balanço de massa mostrou que ele possuía ainda 15,58% de minério, do peso inicial, com material fino <0,045 mm. Por esta razão foi realizado o segundo processo de hidrociclonagem. O segundo *overflow* recuperou 15,77% de material fino <0,045 mm dos 43,63% do *underflow* da primeira etapa de hidrociclonagem, sendo então uma recuperação total nesta etapa de 36,14%. Esse produto seria descartado como resíduo caso não tivesse o segundo processo de hidrociclonagem. O acréscimo de mais uma etapa no processo mostrou que foi possível aumentar, nas condições aqui testadas, a recuperação de minério fino de 48,76 para 64,53%, isso no processo de hidrociclonagem.

A soma final dos dois processos de hidrociclonagem nos mostra que o *overflow* foi de 76,32%, valor esse correspondente à quantidade de minério entrada no ciclone. Deste material total processado, *overflow*, (84,55%) apresenta granulometria fina desejada <0,045 mm.

O aproveitamento atual das empresas da região do Seridó é de, aproximadamente, 25% com beneficiamento convencional, sem o hidrociclone. No processamento do estudo realizado com desagregação, peneiramento e hidrociclonagem, o minério fino com tamanho <0,045 mm, teve um aproveitamento de (34,28%) em peso do ROM. Portanto, a rota proposta de beneficiamento pode aumentar consideravelmente o rendimento do processo na região e ajudar na diminuição da quantidade de resíduo gerado.

O produto final do beneficiamento apresentou uma química satisfatória nas frações do *overflow*. Os produtos da hidrociclonagem mostraram percentuais favoráveis de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas frações mais finas. O *overflow* da primeira etapa de hidrociclonagem apresentou 46,46% de SiO<sub>2</sub> e 39,72% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, percentagens representativas da caulinita. A análise química dos finos do *underflow* corroborou a presença significativa de caulim mostrado na Figura 1, reforçando assim a necessidade de uma segunda etapa com hidrociclone. Os valores da análise química do *overflow* final foram de 47,20% de SiO<sub>2</sub> e 39,14% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sua porcentagem de óxido de ferro foi de 0,34%, valor proporcional à recuperação do produto. Todos os valores apresentados na análise química são aceitáveis para a utilização do material na indústria.

O resultado do teste de alvura ficou dentro da faixa especificada de utilização pelas indústrias. O *overflow* final das duas etapas de hidrociclonagem apresentou 80,95% de alvura na fração <0,045 mm. Segundo Silva, Bertolino e Luz (2010, p. 97), a alvura entre 65 e 90% é utilizada pelas principais indústrias consumidoras de caulim, como as de tinta, plástico e papel.

## 5. CONCLUSÕES

O uso do hidrociclone no beneficiamento de caulim mostrou ser eficiente. O material fino, <0,045 mm, contido no *underflow* na primeira etapa apresentou porcentagem significativa de caulinita. Isso justificou o acréscimo de mais uma etapa de hidrociclonagem com o *underflow*. Com duas etapas de hidrociclonagem foi possível obter 64,53% de material <0,045 mm no *overflow* final. Esse valor corresponde a 34,28% no material ROM que foi desagregado, peneirado e passado pela hidrociclonagem. As empresas da região, com o beneficiamento convencional, sem hidrociclone, possuem aproveitamento de apenas 25%. Portanto, a planta proposta pode aumentar o rendimento do processo e contribuir para a diminuição da quantidade de resíduo gerado.

A composição química dos produtos de interesse (< 0,045 mm no *overflow*) da hidrociclonagens realizadas foi consistente com a da caulinita utilizada na indústria. Apresentaram valores de 47,20% de SiO<sub>2</sub> e 39,14% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O teste de alvura do produto final (*overflow* <0,045 mm) mostrou um percentual de 80,95%, este valor é compatível com o mercado consumidor de caulim que abrange a indústria de tinta, plástico e carga para papel.

O processo de classificação do caulim no hidrociclone mostrou que a eficiência dessa operação também depende de uma boa desagregação prévia do minério. Uma etapa preliminar de desagregação junto com o controle dos parâmetros operacionais e geométricos do ciclone permitirá alcançar o diâmetro de corte adequado e maiores teores do mineral, resultando na

separação eficiente da caulinita. No entanto, é necessário que as partículas, principalmente de caulinita, se mantenham desagregadas e dispersas quando estão dentro do equipamento. Portanto, sugere-se em continuidade do estudo testar a utilização de dispersores químicos cuja função seria de aumentar a repulsão eletrostática entre as partículas, contribuindo assim na diminuição de partículas agregadas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa, minha família por total apoio, o técnico laboratorial Carlos Alberto Melo Santos que contribuiu nas execuções dos ensaios, Marília Lopes de Souza por colaboração na revisão, a empresa J.M. Silva pela doação do minério trabalhado e ao CETEM por me proporcionar oportunidades de aprendizado e crescimento na pesquisa científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORREIA, J.C.G. Classificação e Peneiramento. In: **Tratamento de Minérios**, Adão B. Luz, João A. Sampaio e Silvia C. França (Eds), 5 Ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral/CETEM/MCTIC, 2010, p. 257-296.

DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014**. Brasília, 2015.

LIMA, M.P.; VIDAL, F.W.H. Relatório dos trabalhos de lavra desenvolvidos na área de Caulim Galo Branco. **Relatório Técnico Final do Programa Entidades Associadas CETEM-UFMG (RRT 0011-00-16)**. CETEM, Rio de Janeiro. 2016.

LUZ, A.B., CHAVES, A.P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. Série de Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

LUZ, A.B. *et al.* Caulim. In: LUZ, A.B.; LINZ, F.A.F. (Eds). **Rochas & Minerais Industriais - Uso e Atribuições**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2005, p. 231-262.

REZENDE, M.L.S. *et al.* Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 3, p. 285-290, 2008.

REZENDE, M.L.S. **Resíduo de caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade, Campina Grande-PB**, 2013. Tese de doutorado. UFCG.

SANTOS, L.C.M.L.; MOURA, E.N.; VIEIRA, F.F.; GENUÍNO, V.A.; SALES, E.D.G. Síntese das principais ocorrências minerais de pegmatitos no Seridó (PB-RN). In: **IV Simpósio de minerais industriais do nordeste**. João Pessoa, PB. 2016. Rio de Janeiro: CETEM, 2016.

SILVA, F.A.N.G.; BERTOLINO, L.C.; LUZ, A.B. Estudo de beneficiamento do rejeito de caulim da região do Seridó. In: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, Campina Grande, PB, 2010. **Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, Campina Grande**: CETEM/UFPE, 2010. p. 91-98.

SILVA, F.A.N.G.; MELLO, L.S.; SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; TEIXEIRA, F.S. Caracterização e beneficiamento físico-químico do caulim da região Borborema-Seridó. In: **II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**. Campina Grande, PB. 2010. Anais. p. 71-82. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

SOUSA, J.F. *et al.* Minerais de Argila. In: VIDAL, F.W.H. *et al.* (Eds). **Rochas e Minerais Industriais do Estado do Ceará**. 1 ed. Fortaleza, CE, Brasil: CETEM/UECE/DNPM/FUNCAP/SENAI, 2005, p. 83 -94.

# VIABILIDADE TÉCNICA DO USO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS EM MASSA CERÂMICA DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

## TECHNICAL VIABILITY OF THE USE OF ORNAMENTAL ROCKS WASTE IN CERAMICS OF THE STATE OF ESPÍRITO SANTO

**Maria Angélica Kramer Sant'ana**

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas do 8º período,  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018

**Monica Castoldi Borlini Gadioli**

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.  
mborlini@cetem.gov.br

### RESUMO

Sabe-se que a geração de resíduos nas indústrias de rochas ornamentais é grande e estes podem ser nocivos ao meio ambiente. Portanto, a incorporação destes resíduos em massas cerâmicas vem sendo bastante estudada, visando buscar uma destinação para os resíduos poluentes, de forma a tentar amenizar os impactos causados e minimizar a utilização da matéria-prima (argila). O objetivo deste trabalho foi de estudar a utilização do resíduo da serragem por multifio de blocos de rochas ornamentais e do polimento de chapas, em massa cerâmica industrial proveniente do estado do Espírito Santo. Primeiro, foi realizada a caracterização do resíduo e massa cerâmica. Foram preparadas massas cerâmicas com incorporação de 10, 20, 30, 40 e 50% em peso dos resíduos provenientes da serragem e do polimento. Corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial, secos a 110°C e sinterizados a 850, 950 e 1050°C. Corpos de prova também foram preparados com a massa cerâmica sem resíduo para referência. Foram realizados ensaios tecnológicos nos corpos de prova sem e com os resíduos, para a determinação de tensão de ruptura por flexão, absorção de água e retração linear. Com os testes efetuados pôde-se observar que a utilização dos resíduos na incorporação de massas cerâmicas é possível e inclusive pode melhorar o artefato cerâmico.

**Palavras chave:** resíduos, rochas ornamentais, utilização.

### ABSTRACT

It is known that the generation of residues in the ornamental stone industries is great and these can be harmful to the environment. Therefore, the incorporation of these residues into ceramic masses has been studied in order to find a destination for the pollutant residues, so as to try to minimize the impacts caused and to minimize the use of the raw material (clay). The objective of this work was to study the use of sawdust residue by multi wire of blocks of ornamental rocks and the polishing of slabs, in industrial ceramic mass from the State of Espírito Santo. First, the characterization of the residue and ceramic mass was carried out. Ceramic masses were prepared incorporating 10, 20, 30, 40 and 50% by weight of the residues from sawdust and polishing. Test specimens were formed by uniaxial pressing, dried at 110°C and sintered at 850, 950 and 1050° C. Test specimens were also prepared with the ceramic mass without residue for reference. Technological tests were carried out on the test specimens without and with the residues, for the determination of flexural strength, water absorption and linear shrinkage. With the tests carried out it was possible to observe that the use of the residues in the incorporation of ceramic masses is possible and can even improve the ceramic artifact.

**Keywords:** waste, ornamental stone, use.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais produtores de rochas ornamentais do mundo e em 2017 produziu 9,24 milhões de toneladas (ABIROCHAS, 2018), o país conta com 320 teares multifio diamantados em operação para serragem de chapas, além dos teares convencionais. O Espírito Santo é bem expressivo neste contexto, pois é onde se encontram 90% destes teares (ABIROCHAS, 2016).

Em torno de 26% do volume de um bloco de rocha se torna resíduo durante seu beneficiamento (Silveira et al., 2013). A utilização deste resíduo como matéria-prima na construção civil é um modo de reduzir impactos ambientais negativos causados (Souza et al., 2017).

Outro fato é de que devido ao expansivo desenvolvimento das regiões sul e sudeste do país, e de uma maior densidade demográfica, existem 418 empresas fabricantes e distribuidoras de todos os setores cerâmicos (ABCERAM, 2016). A massa cerâmica argilosa possui elevada capacidade de incorporação de resíduos.

Perante a necessidade de utilização dos resíduos e a expressiva gama de indústrias cerâmicas no Espírito Santo e região foram necessários estudos visando estudar a viabilidade da utilização dos resíduos de rochas para as indústrias cerâmicas. Esse trabalho apresenta uma continuidade de trabalhos de utilização dos resíduos em cerâmica, realizados pelo CETEM.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a utilização de resíduos do processo de beneficiamento de rochas ornamentais, provenientes da serragem por teares multifio e do polimento, e massa cerâmica proveniente do Espírito Santo para produção de materiais cerâmicos. Este trabalho visa contribuir com a diminuição de resíduos a serem descartados na natureza, mitigação de matéria prima (argila) extraída no Estado e o desenvolvimento sustentável desses setores.

## 3. METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram resíduos provenientes da serragem por teares multifio de blocos de rochas ornamentais (denominado SE) e do polimento de chapas (denominado PO) coletados em empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES e massa cerâmica (denominado MC) industrial da região de Paineiras, Itapemirim-ES.

As amostragens foram realizadas de acordo com a norma de amostragem de resíduos sólidos NBR 10007 (ABNT, 2004a). Os resíduos e massa cerâmica foram caracterizados quanto à sua composição química por fluorescência de raios-X – FRX.

Neste trabalho foram preparadas massas a partir da massa cerâmica industrial obtida e dos resíduos de polimento e de serragem. Foram preparadas as seguintes composições: massa cerâmica sem adição de resíduo, denominada M0 (para referência) e incorporações de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de resíduo, de ambos, polimento e serragem, na massa cerâmica, denominadas M10, M20, M30, M40 e M50, respectivamente, totalizando 11 massas diferentes.

As massas foram homogeneizadas em um moinho de jarros de porcelana e umedecidas a 8% de água e foram conformadas por prensagem uniaxial a 10 toneladas-força utilizando uma matriz de aço com dimensões de 114x25mm. No total, foram preparados 210 corpos de prova.

Os corpos de prova obtidos foram secos em estufa a 110°C. A massa específica aparente dos corpos de prova secos foi calculada de acordo com a norma C373-72 (ASTM, 1977a). Já secos foram sinterizados a temperaturas de 850, 950 e 1050°C com taxa de aquecimento de 2°C/min. O resfriamento aconteceu naturalmente pela inércia do próprio forno até que chegasse a temperatura ambiente. Foram realizados ensaios tecnológicos nos corpos de prova, para determinação da tensão de ruptura por flexão, absorção de água e retração linear.



A tensão de ruptura por flexão em três pontos foi determinada utilizando uma máquina de ensaio universal, EMIC–DL1000, e distância entre roletes de 90 mm, de acordo com a norma (ASTM, 1977b). O ensaio de absorção de água foi feito segundo a norma NBR 15270-2 (ABNT, 2017). A retração linear foi obtida por medidas do comprimento dos corpos de prova antes e depois da sinterização, utilizando um paquímetro.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 pode-se observar a composição química das matérias-primas, e o que chama atenção é a quantidade de óxidos fundentes ( $K_2O + Na_2O$ ) na composição dos resíduos e principalmente no resíduo de serragem. Já a massa cerâmica possui baixo teor de óxidos fundentes. Os óxidos fundentes podem colaborar na sinterização da cerâmica e proporcionar melhoria na densificação das mesmas.

**Tabela 1:** Composição química de amostras das matérias primas.

Amostra	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>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*PPC
Resíduo PO	3,6	2,0	13,3	63,9	0,19	2,6	3,8	0,31	2,4	7,9
Resíduo SE	5,5	0,46	17,0	69,9	0,14	3,4	1,5	0,24	1,3	0,55
MC	0,17	0,93	31,2	47,4	0,21	0,80	0,26	1,1	6,0	11,6

\*PPC: Perda por calcinação

A Tabela 2 apresenta a massa específica aparente a seco das composições preparadas sem e com resíduo de polimento e de serragem. Esta propriedade é de grande importância tecnológica, pois indica o grau de empacotamento das partículas.

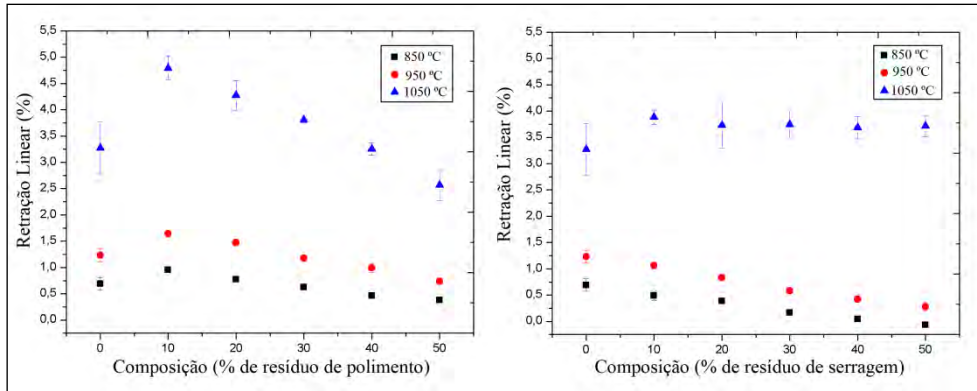
De modo geral, ocorreu uma diminuição no valor da massa específica a medida de que a porcentagem de resíduo aumentou, indicando que ocorreu influência do resíduo no grau de empacotamento da massa cerâmica. Isto indica que o comportamento de queima destas composições pode ser influenciado pelo grau de porosidade diferente das espécies secas. Já levando se em consideração o desvio padrão, a partir da composição com 30% de resíduo que houve uma diminuição da massa específica dos corpos de prova com resíduo em relação à massa sem resíduo.

**Tabela 2:** Massa Específica Aparente a Seco das composições estudadas sem e com resíduo

Composição	M0	M10	M20	M30	M40	M50
Resíduo PO	1,92 ± 0,02	1,90 ± 0,01	1,88 ± 0,02	1,86 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,79 ± 0,01
Resíduo SE	1,92 ± 0,02	1,90 ± 0,02	1,88 ± 0,01	1,86 ± 0,01	1,83 ± 0,01	1,79 ± 0,01

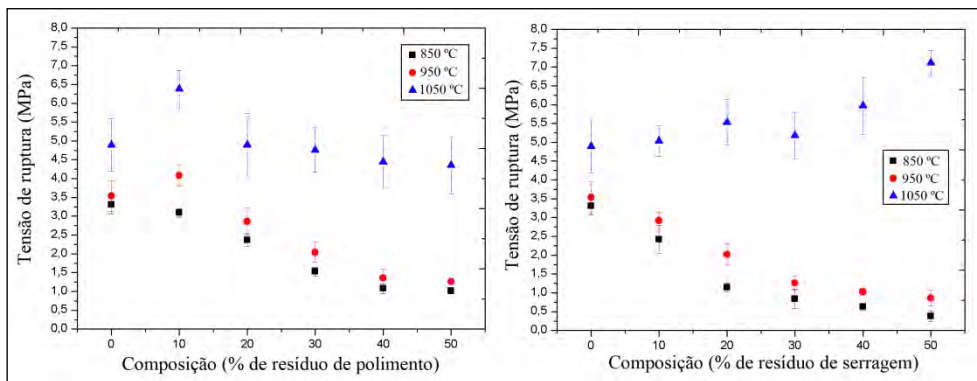
Observa-se na Figura 1 que a retração linear de todas as composições aumenta significativamente com o aumento de temperatura de 850 para 950°C, e depois tem um aumento maior quando atinge a temperatura de 1050°C.

A 1050°C as composições com 10 e 20% de resíduo do polimento apresentam retração linear maior que a massa cerâmica e as composições com resíduo de serragem apresentam praticamente a mesma retração da massa cerâmica sem resíduo, considerando a barra de erro estatístico. Para as outras temperaturas as composições de 10 e 20% de resíduo de polimento apresentam uma retração linear maior que a sem resíduo enquanto as outras composições se mantiveram no mesmo nível ou diminuíram. Já para o resíduo de serragem a essas duas temperaturas a retração em todas as porcentagens de resíduo foram menores que a da massa cerâmica. A baixa retração linear contribui para um melhor controle dimensional do material.



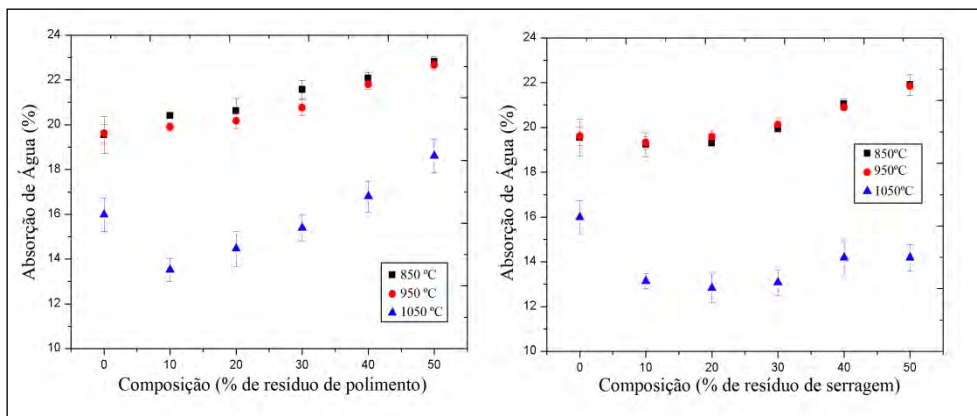
**Figura 1:** Retração Linear das cerâmicas sem e com resíduo.

A Figura 2 apresenta a tensão de ruptura por flexão das composições. A resistência mecânica das composições aumentou de acordo com o aumento da temperatura, obtendo ótimos resultados para as composições com resíduo na temperatura de 1050°C. O resultado interessante encontra-se na composição de serragem que mostra na temperatura de 1050°C com a utilização de 50% de resíduo. A tensão de ruptura para essa composição é 45% mais alta que a massa cerâmica sem resíduo. Podendo ser explicada pela composição química do resíduo de serragem, que possui uma quantidade relevante de óxidos fundentes ( $K_2O$  e  $Na_2O$ ) e portanto contribuem para a formação de fase líquida e densificação dos corpos de prova.



**Figura 2:** Tensão de Ruptura à flexão das cerâmicas sem e com resíduo.

A Figura 3 mostra que as cerâmicas nas temperaturas de 850°C e 950°C tiveram valores bem próximos de absorção de água. Já a 1050°C, as cerâmicas com até 20% do resíduo de polimento e todas as composições com resíduo da serragem apresentaram os valores de absorção de água menores que a massa cerâmica. Quanto menor a porosidade aberta, menor a absorção.



**Figura 3:** Absorção de água das cerâmicas sem e com resíduo.

## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar que nas temperaturas inferiores (850 e 950°C) para as composições com maior quantidade de resíduos de rocha, estes se comportaram como inertes, mas, as composições de até 20% para resíduo de polimento e de até 10% para os resíduos de serragem, estes melhoraram as propriedades da cerâmica. Por outro lado, as cerâmicas queimadas a 1050°C obtiveram propriedades semelhantes à massa sem resíduo e na composição de 10% de polimento e composições até 50% de serragem, o resíduo melhorou as propriedades da cerâmica, o que pode ser explicado devido ao resíduo ter atuado como fundente. Assim sendo, observa-se que a utilização dos resíduos na incorporação de massas cerâmicas é possível e inclusive pode melhorar o artefato cerâmico, podendo trazer vantagens econômicas, técnicas e ambientais.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica, a FAPES processo nº. 80857019 pelo apoio financeiro, a Mônica Castoldi Borlini Gadioli por ser minha orientadora, a Carlos Maurício Fontes Vieira, D.Sc. professor da UENF que cedeu o laboratório em Campos dos Goytacazes, a Deus, a minha família e meu namorado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCERAM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Cerâmica no Brasil – Considerações Gerais. Disponível em: <https://abceram.org.br/consideracoes-gerais/>. Acessado em maio, 2018.

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Dados Setoriais. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>. Acessado em fevereiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15270-2, BLOCOS CERÂMICOS PARA ALVENARIA ESTRUTURAL (2017).

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C674-77, USA, 1977b.

American Society for Testing and Materials – ASTM. ASTM C373, 1977a. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, Ceramic Tiles and Glass Tiles. 3 p.

MEIRA DE SOUZA, Luiz Guilherme et al. Composite utilizing residues of marble and granite for building popular homes. *Journal of Building Engineering*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Brazil, p. 192-197, janeiro 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710217300116>. Acessado em 12 janeiro de 2018.

SILVEIRA, L.L.L. Beneficiamento de rochas ornamentais. In: FRANCISCO, W.H.V. et al. *Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2013, capítulo 7, p. 358.

# **DECISION MAKING AND THE E-WASTE REVERSE LOGISTICS: IDENTIFYING URBAN MINING IN THE RIO DE JANEIRO STATE, BRAZIL**

**Marianna de Souza Oliveira Ottoni**

Undergraduate student of Environmental Engineering, 9th semester,  
Federal University of Rio de Janeiro  
PIBIC period: March 2018 to July 2018  
mariannaottoni@poli.ufrj.br

**Lúcia Helena Xavier**

Advisor, PhD in Production Engineering  
lxavier@cetem.gov.br

## **ABSTRACT**

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE or e-waste) are both hazardous, precious and a challenge to recycling managers. The present project consists of the promotion of decision support in the management of WEEE in the state of Rio de Janeiro (RJ), in compliance with the legal requirements for reverse logistics and under the urban mining concept. The methodology was based on a descriptive study on e-waste management in the state, focusing on the 21 municipalities of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro (MRRJ), as well as the analysis of geo-referenced images and informative flowcharts. The diverse studies carried out in the project, including the publication of articles and the accomplishment of an internal seminar, resulted in the elaboration of a diagnosis of estimated e-waste generation in the municipalities of Rio de Janeiro state, by population analysis and influences of their average income, and the approximate quantification of Voluntary Delivery Points (VDPs) of WEEE needed, as well as the best routes for the implementation of a Reverse Logistics System (RLS) in the state, according to the e-waste 'urban mines' identified. It was observed, therefore, that the state of Rio de Janeiro presents high potential for the establishment of e-waste RLS, being one of the major poles of WEEE generation, and, therefore, attraction of investments aimed at the appropriate treatment of such waste, with the main objective of reintroducing them with value gain in the production chain, as established by the principles of circular economy.

**Keywords:** Reverse logistics, Waste Electrical and Electronic Equipment, Urban Mining, Voluntary Delivery Points.

## **1. INTRODUCTION**

The issue of solid waste has been gaining more attention in recent years, mainly because if treated and destined in an inadequate way, it can result in serious consequences for the population and the environment. The National Solid Waste Policy (NSWP), consolidated by Law No. 12.305/2010, points out the guidelines and main tools for the proper management of waste, being the Reverse Logistics a means to bring such waste back to their production cycles as inputs, adding value to discarded materials. Under that law, there are six types of waste that must be followed for SLRs. Among them, are the Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). Important to be of high-value mineral sources, the recovery of such wastes becomes strategic to the market, which now opts for the extraction of these minerals not by the withdrawal of subsoil resources, most cost costly and environmentally, but the called urban mining, that is, directly from WEEE.

Thus, it is proposed, through this project, the provision of decision support in the reverse logistics of WEEE, promoting indicators for urban mining in Brazil. The project is structured through a case study in the state of Rio de Janeiro, one of the largest population and influence centers in the country.

## **2. OBJECTIVES**

The studies promoted through this project aim to promote subsidy to decision making in the management of WEEE in the state of Rio de Janeiro, with a view to complying with the legal requirements for reverse logistics and according to the concept of urban mining.

## **3. METHODOLOGY**

The methodology applied to the project was based on a descriptive study on the management of WEEE in the state of Rio de Janeiro, focusing on the 21 municipalities of the MRRJ, as well as an analytical character from the elaboration of geo-referenced images on the subject. As methodological procedures, we used bibliographical survey, evaluation through geo-referenced indicators and construction of spatial models, through the elaboration of maps, arts in flowcharts and infographics, all related to the central theme of the research, in order to help the reader's understanding.

## **4. RESULTS AND DISCUSSION**

The first activities of the scholarship holder in the project were focused on the preparation of materials and the elaboration of articles, with the objective of mapping the recovery potential of WEEE and estimating how much of this waste is generated in MRRJ. The first article, developed between March and April 2018, was entitled "Generation of Electrical and Electronic Waste in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro", to be submitted to a national event. The methodological proposal was based on the geographic location of hot spots of WEEE consumption in MRRJ, also known as 'urban mines'.

By the literature, an average value of WEEE generation in Brazil per inhabitant in 2014, of 7 kg/hab was obtained (STEP, 2014). This number was adopted as an annual estimate for the Brazilian population. To determine the average number of Voluntary Delivery Points (VDPs) to receive WEEE, the ABDI study (2013) was used, which suggests the installation of one VDP for every 25,000 inhabitants. Based on data from the Brazilian Institute of Geography and Statistics (*IBGE*) Demographic Census of 2010, the population values of the MRRJ municipalities were multiplied by the average generation of WEEE, resulting in the estimated annual generation of WEEE in the MRRJ. With these values, the number of VDPs for each municipality was calculated, allowing the classification of the color-scale generators and the amount of VDPs required, as shown in Figure 1.

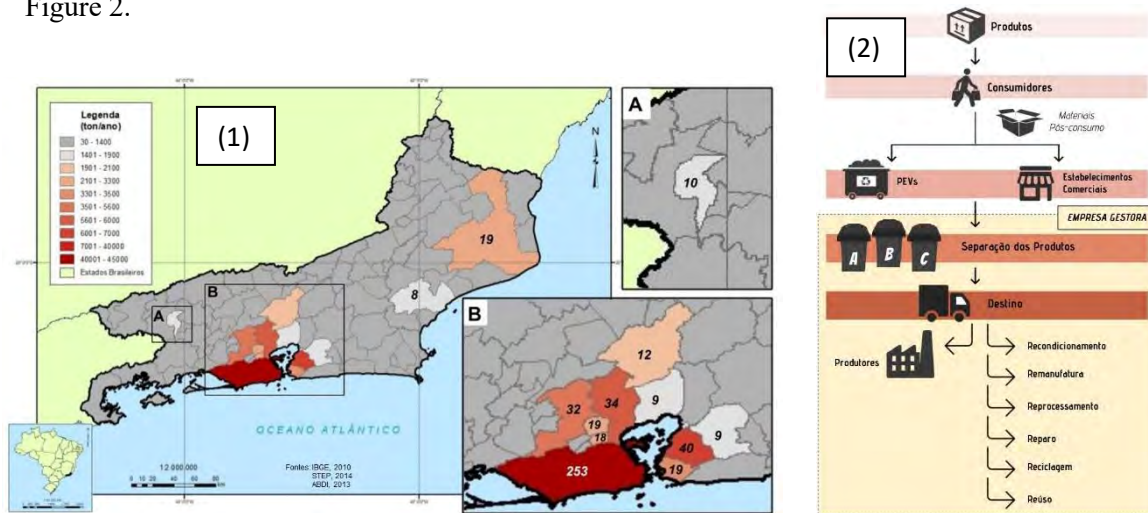
The unequal distribution of WEEE in the study area has evidence of a link with population density, which in turn reflects consumption patterns and consequent pattern of waste disposal. Therefore, the distribution of the VDPs, in proportion to one point for every 25 thousand inhabitants, does not seem to satisfactorily meet the dispersion verified for the waste generation

areas and is not the only criterion to be considered for the location of the collection points of the WEEE. Future studies may consider GDP, per capita income and other aspects that may better represent the distribution of waste generation in space.



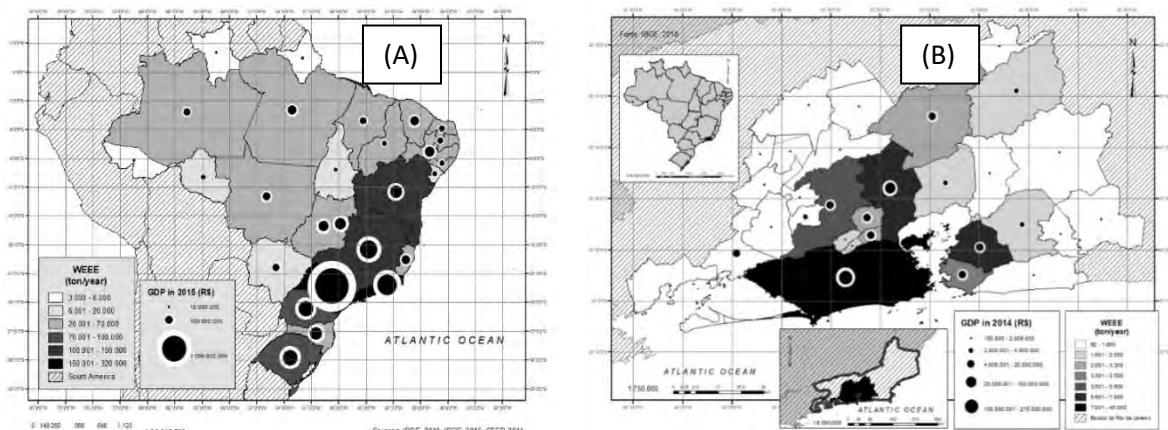
**Figure 1:** Generation of Waste Electrical and Electronic Equipment in the MRRJ. Source: Own elaboration.

The second article generated in the research, entitled "Generation of Electrical and Electronic Waste in the State of Rio de Janeiro: Reverse Logistics from Voluntary Delivery Points", adopted a similar methodology, being an expansion of MRRJ for the entire state. As a result, a map with the data of WEEE generation in the state of RJ was generated, and an infographic, containing information on the management of WEEE according to the NSWP, as shown in Figure 2.



**Figure 2:** (1) Generated quantity of WEEE (in color) in 2014 and number of VDPs (to the center of the municipalities) required in the municipalities of the state of Rio de Janeiro. (A) The municipality of Volta Redonda. (B) Metropolitan Region of Rio de Janeiro. (2) The flow of the destination of WEEE in Brazil according to the NSWP. Source: Own elaboration.

Studies on the relation of income of the population with the generation of WEEE were carried out during the project, taking as a case study of the Brazilian states and MRRJ. The data of WEEE generation were obtained by the same methodology of the previous studies, and, for the values of income, the GDP of each place analyzed was taken as the base. The results for the states and the MRRJ can be seen in Figure 3, where the circles represent the GDP and the greyscale colors, the generation of WEEE.



**Figure 3:** Generation of WEEE and GDP in the Brazilian states, in (A), and in MRRJ, in (B). Source: Own elaboration.

In this way, the correlation between the generation of WEEE and the GDP is verified, showing that the greater the purchasing power, the greater the generation of WEEE, as shown in Figure 3.

A fourth article, which is being finalized, under the title "Proposal for Distribution of Voluntary Delivery Points (VDPs) of Waste Electrical and Electronic Equipment in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro by Georeferencing", brought the proposal of quantifying and distributing VDPs of WEEE along the MRRJ by analyzing the main road transport routes, the municipalities most generating WEEE and the geographic location of the main segments of reverse logistics, such as recyclers, collectors cooperatives, sorting centers, among others.

Thus, it is observed that both the generation of WEEE and the main representatives of the RLS segments are located near the city of Rio de Janeiro, the main municipality of MRRJ. This way, logistics strategies should be directed towards this center, where hot spots or 'urban mines' of technological waste converge.

## 5. CONCLUSIONS

Despite the student's only four-month participation in the project, this resulted in several visual products and technical articles with practical and meaningful content for decision-making regarding an optimal SLR model for the state of RJ, taking the MRRJ as a pilot for the identification of 'urban mines'.

## 6. ACKNOWLEDGMENT

The scholarship recipient thanks CETEM and CNPq for the scholarship grant awarded, as well as the advisor Lúcia Xavier and scholarship holder Hermann Fernandes for all support. Edital Universal project 406263 / 2016-7.

## 7. REFERENCES

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL (ABDI). **Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos. Análise de Viabilidade Técnica e Econômica.** 2013. Available in: [http://www.abdi.com.br/Estudo/Logistica%20reversa%20de%20residuos\\_.pdf](http://www.abdi.com.br/Estudo/Logistica%20reversa%20de%20residuos_.pdf).

AWASTHI A.K., CUCCHIELLA F., D'ADAMO I.; LI J., ROSA P.; TERZI S.; WEI G.; ZENG X., (2018). **Modelling the correlations of e-waste quantity with economic increase.** *Science of the Total Environment*, 613-614, 46-53.

DE SOUZA, R.G.; CLÍMACO, J.C.N.; SANT'ANA, A.P.; ROCHA, T.B.; DO VALLE, R.A. B.; QUELHAS, O.L.G. **Sustainability assessment and prioritization of e-waste management options in Brazil**. Waste management, v. 57, p. 46-56, 2016.

STEP. **Brazil: Overview of e-waste related information**. 2014. Available in: [http://www.step-initiative.org/Overview\\_Brazil.html](http://www.step-initiative.org/Overview_Brazil.html). Access in: 12. April.2018.

XAVIER, L.H., LINS, F.A.F., NASCIMENTO, H.F.F., BELLAN, I. O.; RIBEIRO, F., CALDAS, M.B., SILVA, L.O.S., ZOMER, B., ARAUJO, R.A., FILHO, O.O.D., REINOL, P.C., FAGUNDES, R.L., GUSMÃO, A.C.F. **Manual para a destinação de resíduos eletroeletrônicos: orientação ao cidadão sobre como dispor adequadamente os resíduos eletroeletrônicos na cidade do Rio de Janeiro**. 1<sup>st</sup> Ed. Rio de Janeiro: Cetem, 2017. Available in: <http://www.cetem.gov.br/livros>.



# TESTES HIDROMETALÚRGICOS PARA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CONTAMINANTES

## HYDROMETALLURGICAL TESTS FOR RARE EARTHS EXTRACTION: CONTAMINANTS STUDY BEHAVIOR

**Matheus Martins Pacheco Faria**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 8º período,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Outubro de 2016 a Julho de 2018,  
matheusmpfaria@gmail.com

**Marisa Nascimento**

Orientador, Engenheira Química, D.Sc.  
marisa@cetem.gov.br

### RESUMO

Este trabalho teve por objetivo estabelecer as condições ótimas de processo objetivando a seletividade na extração de terras-raras (TR) frente ao ferro (Fe), principal contaminante presente nos licores originados da lixiviação aquosa, no processo de baking ácido, partindo de um concentrado mineral monazítico. Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento do tipo Cubo-Estrela (Experimento Composto Central) totalizando dezesseis testes, sendo os testes quinze e dezesseis réplicas em um ponto central, com condições pré-estabelecidas suportadas por experimentos e estudos prévios. Os resultados apresentaram boas extrações para TR na maioria dos testes. Para o elemento Fe, os resultados estatísticos apresentados evidenciaram a possibilidade do controle da seletividade, comprovando que dentro das variáveis propostas é possível garantir uma boa extração de TR minimizando a extração do Fe e sua devida presença no licor de extração. Estudos futuros estão sendo realizados para verificar o sucesso desta rota na sua capacidade de seletividade dos principais contaminantes tendo outros parâmetros e variáveis no processo (lixiviação sulfúrica sob pressão).

**Palavras chave:** monazita, lixiviação, terras-raras, hidrometalurgia, baking ácido.

### Abstract

The objective of this work was to establish the optimum process conditions for selective extraction of rare earths (RE) against iron (Fe), the main contaminant present in liquors originating from aqueous leaching, in the acid baking process, starting from a monazite mineral concentrate. Experiments were carried out following a Cube-Star (Central Composite Experiment) type design, totaling sixteen tests, with fifteen and sixteen replicates being tested at a central point, with pre-established conditions supported by experiments and previous studies. The results presented good extractions for TR in most of the tests. For the Fe element, the statistical results showed the possibility of controlling the selectivity, proving that within the proposed variables it is possible to guarantee a good extraction of TR, minimizing the extraction of Fe and its due presence in the extraction liquor. Future studies are being carried out to verify the success of this route in its ability to selectivity of the main contaminants having other parameters and variables in the process (sulfuric leaching under pressure).

**Keywords:** monazite, leaching, rare earths, hydrometallurgy, acid baking.

## 1. INTRODUÇÃO

Tradicionalmente existem duas rotas hidrometalúrgicas consideradas importantes para a produção de terras-raras (TR) a partir de minérios fosfatados. Uma trata-se do ataque químico de um mineral monazítico por NaOH, CaCO<sub>3</sub>, ou mistura de ambos, caracterizando uma mistura alcalina, sendo esta, então, a rota alcalina. A outra rota, principal foco deste trabalho, trata-se do ataque químico de um mesmo mineral monazítico por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo esta a rota ácida. Além de elementos de TR, comumente são encontrados contaminantes nos licores de lixiviação e que por este motivo devem ser removidos antes da etapa da separação das TR. Dentre os principais contaminantes nos licores de lixiviação, destaca-se o Ferro (Fe).

Em geral, TR são convertidas para sulfatos por banking ácido de acordo com a reação (1) (Lapidus & Doyle, 2015):



Nessa etapa, o Fe presente pode consumir parte do ácido, e então ir para o licor tornando-se necessária à sua remoção posterior (Habashi, 2013).

Em alguns depósitos minerais, a monazita pode ocorrer disseminada em conjunto com fases minerais de Fe, como por exemplo, hematita e goethita. Então, quando possível, devido às características da amostra, as fases minerais contendo Fe podem ser separadas por flotação. E, então, os rejeitos dessa operação são concentrados minerais de TR que posteriormente são direcionados às etapas hidrometalúrgicas (Li & Yang, 2014). No entanto, devido à complexidade mineralógica, em alguns casos, os processos de concentração mineral não são capazes de liberar os minerais de TR de outras fases minerais contendo Fe. Portanto, é de extrema importância no estudo da extração de TR o controle das fases minerais contendo esse elemento. Partindo deste princípio, o controle das variáveis de lixiviação pode auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe. Estudos e ensaios prévios realizados indicaram que as variáveis de maior importância para auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe foram a temperatura de baking, razão ácido/amostra e tempo de lixiviação (Faria, 2017).

## 2. OBJETIVOS

No presente trabalho procurou-se alcançar, modelando as variáveis já estudadas previamente, uma otimização da operação de baking/lixiviação a fim de garantir uma recuperação mais seletiva das TR frente ao Fe a partir de uma monazita.

## 3. METODOLOGIA

As principais fases minerais presentes na amostra original são barita, goethita, hematita, monazita, além de quartzo e magnetita. Foi verificada que uma característica importante da amostra é apresentar baixa liberação (Neumann et. al., 2015). Assim, mesmo após operações de concentração mineral, essas fases, estavam presentes no concentrado estudado e foram consideradas consumidoras de agente lixiviante.

O concentrado apresentava aproximadamente 100% de sua granulometria abaixo dos 75 µm. Por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) (FRX, Panalytical, Modelo AXIOS) foi determinada a composição química do concentrado mineral (Tabela 1), sendo todos esses valores avaliados em base óxido. O teor de enxofre elementar foi determinado por analisador LECO-SC 632. É possível verificar a partir dos resultados obtidos na Tabela 1 que o concentrado apresenta em torno de 2,73% de TR totais (somando-se todas as TR presentes na amostra), destacando-se as TR leves: La, Ce, Nd e Pr, além de apresentar teores de Gd. O Fe é o principal contaminante, sendo 57% da composição química.

Em ensaios anteriores as variáveis tempo de forno (TF), razão ácido amostra (ACs) e tempo de lixiviação (tL) foram as variáveis mais importantes estatisticamente para o processo de extração das TR e da seletividade frente aos contaminantes (Faria, 2017). Desta forma, essas foram as variáveis estudadas nesse trabalho para a otimização da rota.

**Tabela 1:** Composição química (em % base óxido) do concentrado, obtida por FRX.

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>	CaO	TiO	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	PbO	ThO <sub>2</sub>
0.22	0.67	0.56	4.50	3.20	0.20	4.00	0.14	0.76	0.34	0.34
MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SrO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	S
3.30	57.00	0.31	0.30	3.90	6.70	0.87	0.17	0.69	0.24	1.90

Um conjunto de experimentos foi desenvolvido visando a modelagem matemática para diferentes níveis das variáveis estudadas. A metodologia focou tanto em prever o comportamento individual de cada variável quanto à interação entre elas. Os efeitos dessas variáveis estão diretamente relacionados às constantes dos modelos matemáticos determinados.

A Tabela 2 apresenta os 16 experimentos planejados a partir de um planejamento do tipo cubo-estrela (Experimento Composto Central) sendo os testes 15 e 16 réplicas. Outros parâmetros experimentais foram mantidos constantes, uma vez que tais parâmetros não foram identificados como significantes nos ensaios anteriores (Faria, 2017). Sendo esses: Tempo de forno (2h); Temperatura de lixiviação (ambiente); relação H<sub>2</sub>O/amostra na lixiviação (2 p/p); Razão H<sub>2</sub>O/amostra na lavagem (2 p/p); Tempo de estufa para secagem do resíduo lixiviado (18 h); Temperatura de estufa para secagem do resíduo lixiviado (60 °C).

**Tabela 2:** Planejamento estatístico composto central dos experimentos.

Teste	TF (°C)	ACs(p/p)	tL (min.)	Teste	TF (°C)	ACs(p/p)	tL (min.)
<b>1</b>	300	0,3	20	<b>9</b>	163,64	0,55	40
<b>2</b>	300	0,3	60	<b>10</b>	836,36	0,55	40
<b>3</b>	300	0,8	20	<b>11</b>	500	0,13	40
<b>4</b>	300	0,8	60	<b>12</b>	500	0,97	40
<b>5</b>	700	0,3	20	<b>13</b>	500	0,55	6,36
<b>6</b>	700	0,3	60	<b>14</b>	500	0,55	73,63
<b>7</b>	700	0,8	20	<b>15 (C)</b>	500	0,55	40
<b>8</b>	700	0,8	60	<b>16 (C)</b>	500	0,55	40

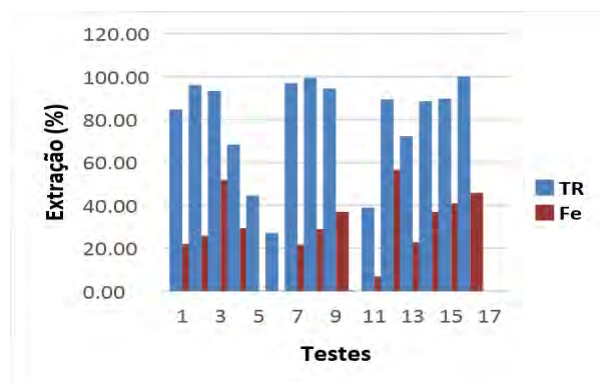
Para os ensaios, amostras de 100g do concentrado mineral foram submetidas a um baking ácido em forno mufla nas condições determinadas na Tabela 2, seguido de lixiviação aquosa em temperatura ambiente para liberação das terras-raras em solução além dos demais elementos. Após filtragem, a amostra foi lavada com água deionizada. Os licores e lavagens finais foram analisados por ICP para verificação da concentração dos elementos presentes nos mesmos, bem como seus respectivos % de extração.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da extração para TR e Fe são mostrados nas Figuras 1. Para as TR totais os percentuais de extração variaram de aproximadamente 0,27% a 100%. Para o Fe os percentuais de extração variaram de 0% a cerca de 56%. Partindo dos resultados obtidos é notória a eficiência e sucesso da rota ácida na extração das TR. Para a verificação do comportamento das variáveis tanto da extração das TR e da seletividade frente ao Fe, os resultados de extração foram analisados utilizando o Software Statística 12<sup>®</sup> e as equações que representam os modelos de extração são mostradas nas equações (2) e (3).

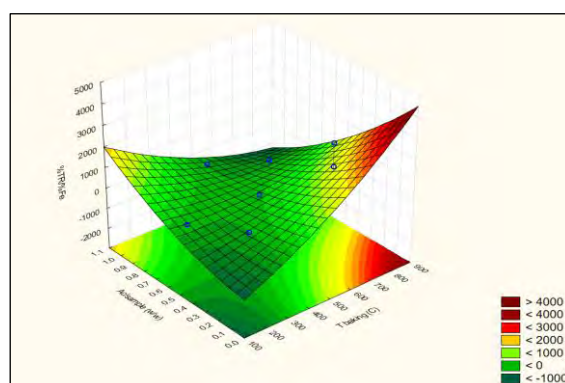
$$\%TR = 93,49 - 17,03(TF) - 13,47(TF)^2 + 13,95(ACs) - 7,55(ACs)^2 - 0,08(tL) - 1,81(tL)^2 + 18,00(TF)(ACs) - 0,14(TF)(tL) - 2,07(ACs)(tL) \quad (2)$$

$$\%Fe = 43,58 - 10,27(TF) - 9,52(TF)^2 + 12,28(ACs) - 4,86(ACs)^2 + 0,88(tL) - 5,53(tL)^2 + 2,10(TF)(ACs) + 3,23(TF)(tL) - 2,39(ACs)(tL) \quad (3)$$



**Figura 1:** Resultados de extração para TR e Fe dos testes realizados para a rota ácida.

Como a variável tL se mostrou pouco significativa nas equações, foi representado graficamente na Figura 2 a superfície de resposta levando em consideração a seletividade %TR/%Fe tendo tL constante e igual a 40 min. O que se pretende aqui é mostrar que, quanto maior o percentual de terras-raras e menor o percentual de Fe extraído melhor será o processo de otimização da rota. Assim observa-se que em temperaturas TF entre 600 e 900 °C e razão ácido/amostra ACs entre 0,1 e 0,4 foi possível obter os melhores resultados de seletividade. Então, sabendo-se qual é o mínimo economicamente aceitável para a recuperação de terras-raras, é possível saber, utilizando as equações obtidas, qual será a concentração de Fe que se encontrará em conjunto no licor.



**Figura 2:** Representação gráfica da superfície de resposta da equação gerada por %RE/%Fe com tL constante em 40 min.

Pode-se fazer um exercício aplicando as equações nos testes 7 e 12, por exemplo, que foram realizados à TF = 700 e 500° C, ACs = 0,8 e 0,97 e TL = 20 e 40 min respectivamente. Nos dois casos temos, aplicando os modelos levantados, os valores de %TR/%Fe para o teste 7 igual a 3,25 enquanto que para o teste 12 o valor de 1,81 (Tabela 3). Isso mostra que o teste 12 no exercício avaliado apesar de apresentar bons valores de %TR não apresenta boa seletividade quando comparado, por exemplo, ao teste 7 que apresentou nesse simples exercício melhores parâmetros técnicos de seletividade de extração de TR frente ao Fe.

**Tabela 3:** Resultados de extração e seletividade para os testes 7 e 12 utilizando os modelos matemáticos levantados.

Teste	%TR	%Fe	%TR/%Fe
7	84,67	26,06	3,25
12	91,61	50,50	1,81

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível verificar a viabilidade técnica da rota ácida na extração de TR de um concentrado mineral contendo monazita. Os valores observados para extração de terras raras passaram de 90% em alguns testes realizados. Ademais, essa rota, pode apresentar certa seletividade na extração das TR frente ao Fe presente no licor. A partir da análise estatística foi possível levantar os modelos matemáticos representativos para as extrações de TR e Fe, e, a partir da superfície de resposta para %TR/%Fe, foi possível verificar os intervalos ótimos das variáveis TF e ACs para os melhores valores de seletividade, levando em conta que a variável tL se mostrou pouco significativa nas equações (2) e (3) sendo então constante e igual a 40 min. Como exemplo, os modelos foram utilizados para a determinação dos % de extração de TR e Fe, bem como para o cálculo de %TR/%Fe em dois diferentes testes com diferentes parâmetros operacionais mostrando assim a possibilidade de aplicação do método de otimização.

Estudos futuros estão sendo realizados para verificar o sucesso desta rota na sua capacidade de seletividade dos principais contaminantes tendo outros parâmetros e variáveis no processo (lixiviação sulfúrica sob pressão).

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo apoio prestado ao longo da minha jornada, ao CNPq pelo auxílio financeiro e a CBMM pela doação das amostras. Ademais, agradeço, à minha orientadora, Marisa Nascimento por todo conhecimento transmitido, ao Pedro Henrique Rocha, antigo parceiro de laboratório, Raphael Cruz e João Victor, atuais parceiros de laboratório e a todos os contribuintes do CETEM que me auxiliaram na execução deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, NY, USA, 2005
- HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 52, n. 3, p. 224-233, 2013
- LAPIDUS, G.T., DOYLE, F.M. Selective thorium and uranium extraction from monazite II: Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. Hydrometallurgy, v. 155, p. 161-167, 2015.
- LI, L.Z. AND YANG, X. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7, p.28-39, September 2014.
- NEUMANN, R., MEDEIROS, E.B. Comprehensive mineralogical and technological characterization of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. International Journal of Mineral Processing, v. 144, 2015. SILVA, M.C.
- MATIOLO, E. Estudo de concentração de monazita em uma amostra de um carbonatito friável brasileiro, Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2016
- FARIA, M.M.P., Estudo da extração de terras-raras a partir de uma monazita brasileira, Anais da Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 25. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2017.
- KUL, M., TOPKAYA, Y., KARAKAYA, I., 2008. Rare Earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite. Hydrometallurgy v. 93, pp. 129–135.

# INVENTÁRIO DO CICLO DE VIDA – ICV DA PRODUÇÃO DE ÍMÃS PERMANENTES A PARTIR DE UM MINÉRIO BRASILEIRO

## LIFE CYCLE INVENTORY - LCI OF THE PRODUCTION OF PERMANENT MAGNETS FROM A BRAZILIAN ORE

### **Michel Serra Sampaio**

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 10º período, Universidade  
Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: janeiro de 2016 a junho de 2018.

michelserra@eq.ufrj.br

### **Francisco Mariano da Rocha de S. Lima**

Orientador, Engenharia Mineral, D. Sc

flima@cetem.gov.br

### **Giancarlo Alfonso Lovón-Canchumani**

Co-orientador, Planejamento Energético, D. Sc

gcanchumani@cetem.gov.br

## RESUMO

Os ímãs permanentes de NdFeB requerem o uso de Elementos de Terras Raras (ETRs), pois esses elementos apresentam propriedades físico-químicas que são únicas e essenciais para o desenvolvimento de algumas tecnologias, como por exemplo, a energia eólica. No entanto, a produção dos ímãs, e conseqüentemente desses elementos, está associada a muitos problemas ambientais, já que ela consome grandes quantidades de recursos, além de produzir elementos radioativos; por isso, estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) são necessários para determinar os potenciais impactos gerados por essa produção. O objetivo do presente estudo é realizar o Inventário do Ciclo de Vida (ICV) da produção de 1 quilo de ímãs permanentes a partir de um minério brasileiro, baseado na norma ISO 14040. A metodologia de pesquisa se baseou em dados coletados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) em parceria com demais instituições de pesquisa mineral brasileiras, além de dados da literatura. Os resultados do ICV mostraram um consumo de grandes quantidades de  $H_2SO_4$ , HCl e  $NH_4OH$  nas fases iniciais da produção, referentes à obtenção dos óxidos de terras raras, enquanto que nas demais fases referentes à produção do ímã, o uso de insumos demonstrou ser pouco significativo, destacando-se apenas o NaOH por ser uma base forte que eleva a alcalinidade do meio ambiente e interfere na distribuição de nutrientes.

**Palavras-chave:** Inventário do ciclo de vida; ímãs permanentes; minério brasileiro.

## ABSTRACT

NdFeB permanent magnets require the use of Rare Earth Elements (REEs) because these elements exhibit physicochemical properties that are unique and essential for the development of some technologies, such as wind energy. However, the production of magnets, and consequently of REEs, is associated with many environmental problems, since it consumes large amounts of resources, as well as producing radioactive elements; therefore, Life Cycle Assessment (LCA) studies are necessary to determine the potential impacts generated by this production. The objective of the present study is to perform the Life Cycle Inventory (LCI) of the production of 1 kilogram of permanent magnets from a Brazilian ore, based on ISO 14040. The research methodology was based on data collected at the Mineral Technology Center (CETEM) in partnership with other Brazilian mineral research institutions, in addition to literature data. The results of the LCI showed a consumption of significant amounts of  $H_2SO_4$ ,

HCl and  $\text{NH}_4\text{OH}$  in the initial stages of production related to the production of rare earth oxides, whereas in the other phases related to the magnets production, the use of inputs proved to be insignificant; one highlights only NaOH as a strong base that raises the alkalinity of the environment and interferes on the nutrients distribution.

**Keywords:** Life cycle inventory; permanent magnets; Brazilian ore.

## 1. INTRODUÇÃO

Os ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ou simplesmente NdFeB) são compostos por cerca de 31-32% em peso de Elementos de Terras Raras (ETRs), principalmente Neodímio (Nd) e Praseodímio (Pr). Esses elementos são fundamentais para a produção do ímã e refletem o consumo e produção do mesmo ao redor do mundo: as propriedades únicas dos ETRs levaram ao surgimento de diversas tecnologias e à consequente dependência mundial desses recursos minerais (Yang et al., 2017).

Os ímãs de NdFeB são considerados os melhores ímãs disponíveis desde a sua introdução no mercado em 1984, pois, quando comparado a outros ímãs permanentes como o Alnico e Ferrite, esses ímãs oferecem campos magnéticos substancialmente mais fortes por volume, o que os torna altamente eficientes e adequados para produtos de alto desempenho e outras aplicações que requerem projetos compactos. Por isso, eles são amplamente utilizados em turbinas eólicas, veículos híbridos e elétricos, aparelhos elétricos domésticos, discos rígidos de computadores e vários outros pequenos dispositivos eletrônicos de consumo (Jin et al., 2016).

Os ímãs permanentes NdFeB são indispensáveis para a sociedade tecnológica atual, e essa dependência só tende a aumentar. No entanto, a produção de ETRs e do ímã é dominada pela China e o risco desse monopólio já foi amplamente reconhecido. Em 2010, por exemplo, o Japão experimentou uma falta crítica de elementos de terras raras devido a um conflito geopolítico com a China. Atualmente, países como EUA, Japão e a União Europeia estudam os seus recursos minerais e estão desenvolvendo planos para responder a futuras faltas e interrupções nos seus fornecimentos (Jin et al., 2016).

Apesar da sua importância fundamental em várias indústrias, até o momento houve pouca ênfase na análise de sistemas ambientais da produção de ETRs. Além disso, uma vez que a maioria dos dispositivos elétricos e eletrônicos domésticos é atualmente triturada ao ser descartada, o seu conteúdo magnético, contendo principalmente ferro e neodímio, tende a acabar no fluxo de resíduos de metais ferrosos, que é muito diluído para uma recuperação de ETRs economicamente viável (Yang et al., 2017).

Dada a necessidade crítica de avaliações de sustentabilidade ambiental da produção de ímãs permanentes, o presente trabalho tem como objetivo realizar o inventário do ciclo de vida da produção de 1 quilo desses ímãs a partir de um minério brasileiro utilizando a metodologia da ACV, especificamente a fase II segundo a norma ISO 14040 (2009), a fim de avaliar os insumos mais utilizados e suas consequências para o meio ambiente.

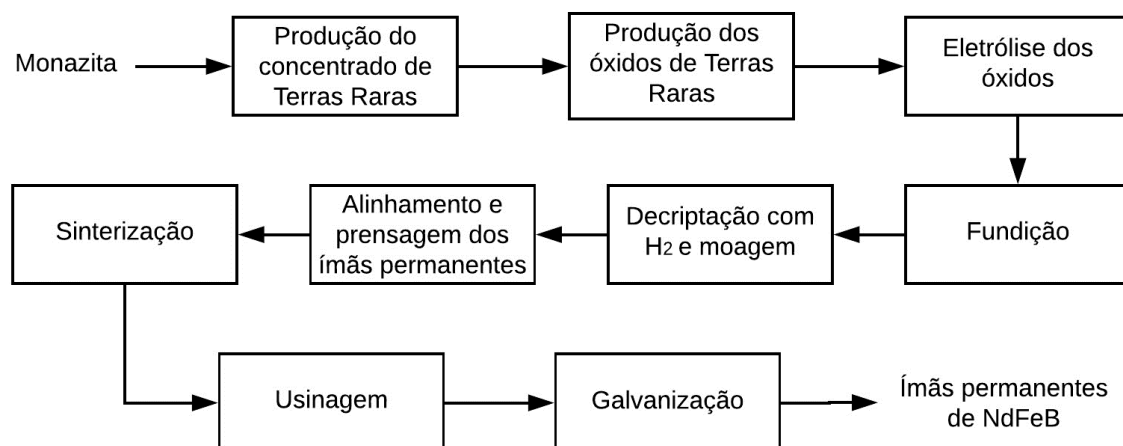
## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo é realizar o inventário do ciclo de vida (ICV) da produção de 1 quilo de ímãs permanentes a partir de um minério brasileiro, com o intuito de conhecer os maiores consumos de matéria-prima e as emissões do processo.

## 3. METODOLOGIA

Com base na ISO 14040 (2009) e de acordo com a metodologia da ACV, a unidade funcional definida é a produção de 1 quilo de ímãs permanentes de NdFeB com revestimento. Para efeito de cálculos, foi considerada que a obtenção da monazita utilizada na produção de ETRs ocorreu a partir do resíduo de beneficiamento do nióbio com as características de Araxá/Minas Gerais, ou seja, toda a fase referente à extração da monazita da mina foi descartada. Com o uso do banco de dados Ecoinvent 3.0, dos dados coletados no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

(Shaw, 1953; Da Cunha & Wildhagem, 2016) e aliados ao relatório técnico fornecido pela Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG, 2016), criou-se o diagrama com as fases da produção conforme a Figura 1.



**Figura 1:** Diagrama das fases da produção de ímãs permanentes.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o resultado do ICV para a produção de 1 quilo de ímãs permanentes.

**Tabela 1:** ICV da produção de ímãs permanentes a partir de um minério brasileiro.

Fase 1: Produção do concentrado de ETRs			
Entradas		Saídas	
Monazita	9,84 kg	Tório	393,60 g
Ácido Sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 93%	15,36 kg	Urânio	14,76 g
Amônia NH <sub>3</sub> 28%	1,986 kg	Sílica	295,20 g
Água	167,28 L		
Fase 2: Produção dos óxidos de terras raras			
Entradas		Saídas	
Concentrado de ETRs	30,84 L	Óxido de Lantânio	1 kg
Ácido Clorídrico HCl 37%	322,92 L	Óxido de Cério	1 kg
Hidróxido de Amônio NH <sub>4</sub> OH 25%	298,98 L	Óxido da Fração Média	1 kg
		Óxido da Fração Pesada	1 kg
Fase 3: Eletrólise dos óxidos			
Entradas		Saídas	
Óxidos de Neodímio (80%) e Praseodímio (20%)	1,249 kg	Monóxido/Dióxido de Carbono CO/CO <sub>2</sub>	7,9 g
NdPrF <sub>3</sub>	0,1 kg	Ácido Fluorídrico HF	1,2375 kg
Ácido Fluorídrico HF	0,01 kg	Fluoreto de Cálcio CaF <sub>2</sub>	0,05 kg
Grafite	0,3 kg	Sulfato de Cálcio CaSO <sub>4</sub>	6,7 g
Cal	44,45 g	(Nd,Pr)O fino	55,6 g



**Tabela 1:** ICV da produção de ímãs permanentes a partir de um minério brasileiro (Continuação).

<b>Fase 4: Fundição</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd, Pr) metálico (30%)	0,3 kg	Argônio Ar	0,1 kg
Argônio Ar	0,1 kg	(Nd,Pr) metálico - emissão	0,5 g
Ferro Fe (69%)	0,69 kg		
Boreto de Ferro FeB (1%)	0,01 kg		
<b>Fase 5: Decriptação com H<sub>2</sub> e moagem</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd,Pr)FeB	1 kg	Argônio Ar	0,1 kg
Argônio Ar	0,1 kg	Nitrogênio N <sub>2</sub>	0,0175 kg
Nitrogênio N <sub>2</sub>	0,0175 kg	Vapor d'água	0,04 kg
Hidrogênio H <sub>2</sub>	5 g	(Nd,Pr)FeB – emissão	0,5 g
<b>Fase 6: Alinhamento e prensagem</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd,Pr)FeB fino	1 kg	Argônio Ar	0,1 kg
Argônio Ar	0,1 kg	Borracha Natural	5 g
		(Nd,Pr)FeB fino – emissão	0,5 g
<b>Fase 7: Sinterização</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd,Pr)FeB pó compacto	1 kg	Argônio Ar	0,05 kg
Argônio Ar	0,05 kg	(Nd,Pr)FeB particulado fino – emissão	0,25 g
<b>Fase 8: Usinagem</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd,Pr)FeB sinterizado	1 kg	Cavaco	30 g
Óleo	6 g	Diamante para corte	0,5 g
Água	127 g	Elemento filtrante	5 g
Diamante para corte	0,5 g	Fluido de corte da filtragem	0,6 g
<b>Fase 9: Galvanização</b>			
Entradas		Saídas	
(Nd,Pr)FeB usinado	1 kg	Lodo	0,655 kg
Água	3,5 kg	Água Residual	0,192 kg
Hidróxido de Sódio NaOH	0,896 kg	(Nd,Pr)FeB com revestimento (galvanizado)	1 kg
Sulfato de Níquel NiSO <sub>4</sub>	0,21 kg		
Cloreto de Níquel NiCl <sub>2</sub>	0,21 kg		
Ácido Bórico H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,105 kg		
Sulfato de Cobre CuSO <sub>4</sub>	0,0875 kg		
Ácido Sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,175 kg		

Ao analisarmos a Tabela 1, podemos notar que os maiores consumos de matéria-prima se referem às duas primeiras fases de produção do concentrado e dos óxidos de terras raras, em que se destacam  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $NH_4OH$ . Isso ocorre porque a extração dos óxidos a partir da monazita é extremamente intensiva e o volume de minério utilizado é elevado, o que exige grandes quantidades de insumos para que a obtenção dos óxidos seja possível. Além disso, nessas fases há a produção de elementos radioativos, o que pode causar grandes impactos ao ambiente e ao ser humano. Por sua vez, embora nas demais fases o Argônio também esteja bastante presente, esse gás é inerte e não oferece riscos ao meio ambiente, ao passo que os demais insumos aparecem em quantidades pouco significativas, destacando-se apenas o  $NaOH$  por ser uma base forte que em contato com o solo ou água provoca elevação do pH e a degradação do meio ambiente.

## 5. CONCLUSÕES

Realizou-se o ICV da produção de 1 quilo de ímãs permanentes a partir de um minério brasileiro, cujos resultados demonstraram o uso de grandes quantidades de  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  e  $NH_4OH$  nas fases referentes à obtenção dos óxidos de terras raras, enquanto que nas fases referentes à produção do ímã o uso de insumos demonstrou ser pouco significativo, destacando-se apenas o  $NaOH$  por ser uma base forte que eleva a alcalinidade do meio ambiente e interfere na distribuição de nutrientes. Esse ICV mostrou ser de extrema relevância para esse tipo de estudo, pois poucos dados estão disponíveis na literatura e nas bases de dados de ACV para o caso brasileiro. Com o inventário, é possível realizar posteriores estudos a fim de evidenciar e avaliar os impactos ambientais causados por essa cadeia produtiva para a realidade do Brasil.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa; aos meus orientadores e co-orientadores, que me ajudaram a desenvolver o presente trabalho; aos meus amigos e familiares, que me deram suporte e motivação durante o projeto; e a Deus, por ter permitido que o trabalho fosse concluído com sucesso.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estruturas. NBR ISO 14040, 2009.

CODEMIG – Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais. Viabilização de um laboratório-fábrica de ímãs de terras raras no Brasil. **Relatório Técnico**, 241p, 2016.

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.

JIN, H.; AFIUNY, P.; MCINTYRE, T.; YIH, Y.; SUTHERLAND, J.W. Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. **Procedia CIRP** **48**, 2016, 45 – 50.

SHAW, K.G. A process for separating thorium compounds from monazite sands. **Retrospective Theses and Dissertations**, paper 12740, 1953.

YANG, Y.; WALTON, A.; SHERIDAN, R.; GÜTH, K.; GAUß, R.; GUTFLEISCH, O.; BUCHERT, M.; STEENARI, B.M.; GERVEN, T.V.; JONES, P. T.; BINNEMANS, Koen. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 2017, 3:122–149.

# **ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO 4 PONTOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS SILICÁTICAS TELADAS COM RESINA EPOXÍDICA E POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA COLORIDA**

## **COMPARATIVE STUDY OF FLEXURAL STRENGTH 4 POINTS OF SILICATEDIMENSIONSTONESREINFORCEDWITH EPOXY RESIN AND COLORED POLYURETHANE CASTOR OIL RESIN**

**Mirela Ramos Maturana**

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas do 8º período, IFES  
Período de Estágio: março de 2018 a julho de 2018  
mirelamaturana@gmail.com

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
leolysil@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O processo de telagem de rochas ornamentais é realizado com a finalidade de aumentar a resistência à flexão de rochas com comportamento frágil. Para isso, na face bruta da rocha, fixa-se uma tela de fibra de vidro com o auxílio de uma resina epoxídica à base de Epícloridrina e Bisfenol A. Visando aumentar a ecoeficiência do setor, viu-se a necessidade de encontrar uma alternativa ecológica para substituir o uso da resina epoxídica e proporcionar um diferencial mercadológico através do uso da resina poliuretana à base de óleo de mamona. O objetivo deste estudo é comparar a resistência a flexão em chapas de rochas silicáticas teladas com ambas resinas através de ensaios de caracterização tecnológica de resistência à flexão por carregamento em quatro pontos em rochas de composição silicática, segundo a norma ABNT NBR 15845-7/2015 (Adaptada). Os resultados obtidos nos ensaios com a resina ecológica foram promissores, ressaltando assim que a resina poliuretana de mamona pode ser tão eficiente quanto a resina epóxi, o que possibilitou concluir que a resina de mamona é uma alternativa com boa viabilidade técnica.

**Palavras chave:** telagem, resina, poliuretana, mamona.

### **ABSTRACT**

The reinforcement process of dimension stones is usually carried out with the purpose to increase the flexural strength of rocks with fragile behavior. For this, on the gross face of the rock is fixed a fiberglass reinforcement with the help of an epoxy resin based on Epichlorohydrin and Bisphenol A. Aiming to increase the eco-efficiency of the sector, there is a need to find an ecological alternative to replace the epoxy resin and provide a marketing differential through the use of oil-based polyurethane resin from castor bean. The objective of this study is compare the flexural strength in slabs of silicate rocks reinforced with both resins through technological characterization tests of flexural strength for loading in four points on silicate materials, according to the standard ABNT NBR 15845-7/2015 (Adapted). The results obtained on the tests with the ecological resin were promising, emphasizing how the polyurethane resin from castor bean can be as efficient as the epoxy resin, which made possible to conclude that the resin from castor beans is an alternative with feasible technique.

**Keywords:** reinforcement, resin, polyurethane, castor oil.

## 1. INTRODUÇÃO

O setor de rochas ornamentais é uma das áreas mais promissoras do setor mineral, e apresenta grande importância para a economia nacional. No ano de 2017 as exportações brasileiras de rochas ornamentais e seus diversos produtos comerciais somaram US\$ 1.107,1 milhões e 2,36 milhões toneladas. O Espírito Santo respondeu por 81,7% do total do faturamento e 76,2% do total do volume físico das exportações brasileiras de rochas (ABIROCHAS, 2018).

As rochas ornamentais e de revestimento correspondem a tipos litológicos extraídos em blocos ou placas que podem ser serrados em diferentes formas e beneficiados através de esquadrejamento, polimento e lustro. A qualidade em todas as etapas as quais as rochas ornamentais são submetidas, juntamente com suas características intrínsecas, são fatores importantes para a produção de chapas de alta qualidade (FERREIRA, 2017).

Sendo assim, as rochas com baixa resistência a flexão, como os pegmatitos em geral, exigem processos diferentes de beneficiamento, sendo necessário telar a chapa do material com uma fibra de vidro fixada através de uma resina epoxídica a fim de aumentar a resistência à esforços fletores desses materiais. As resinas epóxi são à base de Bisfenol A e Epilcloridrina, que podem trazer prejuízos à saúde humana além de ser uma possível fonte contaminante do meio ambiente caso sejam descartadas em local inapropriado (SILVEIRA et al., 2017).

O processo de telagem com resina poliuretana de mamona foi patenteado pelo Centro de Tecnologia Mineral – CETEM-MCTIC no ano de 2013 (INPI BR1020130187607) e se mostrou uma alternativa de grande potencial econômico. Uma das limitações de uso da resina ecológica se deve a sua coloração amarelada que além causar um contraste visual em chapas de outras cores, proporciona também um aspecto envelhecido ao produto final. Tal característica pode inviabilizar a comercialização das chapas teladas com resina de mamona em mercados mais exigentes, como é o caso do mercado árabe. Uma tentativa de dirimir essa limitação de uso é a utilização da resina poliuretana de mamona com corantes atóxicos. Desta forma, a resina seria colorida de acordo com a cor predominante da chapa de rocha ornamental, e deste modo não apresentaria mais o aspecto envelhecido.

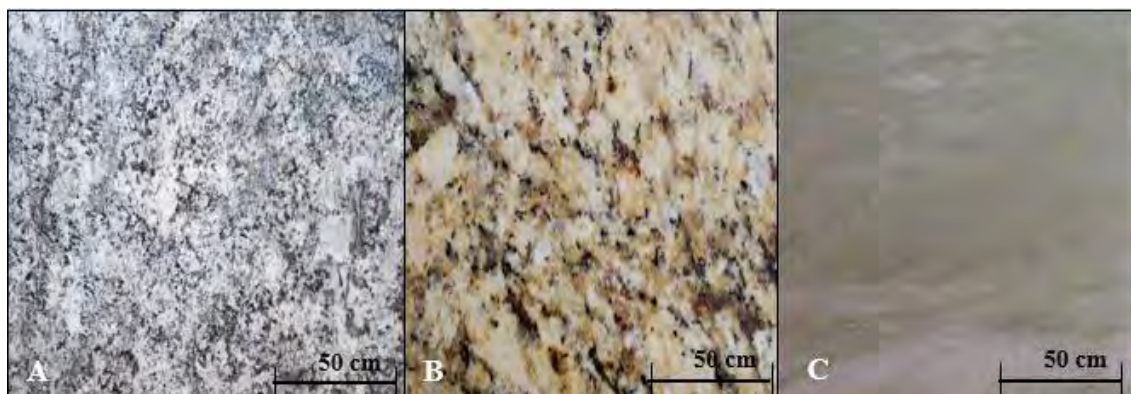
## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é comparar a resistência à flexão por carregamento 4 pontos em rochas silicáticas teladas com resina epóxi e com resina poliuretana à base de óleo de mamona colorida.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais

Para a realização dos ensaios foram escolhidos três litotipos com composição silicáticas que apresentam baixa resistência à esforços fletores sendo estas um pegmatito, um granito e um quartzito denominados comercialmente de *Blue Nile* (A), *Giallo Santa Cecilia* (B) e *Sette* (C), respectivamente (Figura 1). Para cada tipo litológico foram utilizados 15 corpos de prova, sendo 5 telados com resina epóxi, 5 telados com resina de mamona colorida e 5 não telados



**Figura 1:** Pegmatito *Blue Nile* (A), Granito *Giallo Santa Cecilia* (B), e Quartzito *Sette* (C).

Na telagem utilizou-se uma resina de composição epoxídica e uma resina poliuretana à base de óleo de mamona, em 2 colorações distintas, sendo estas: cinza e amarelo.

### 3.2. Métodos

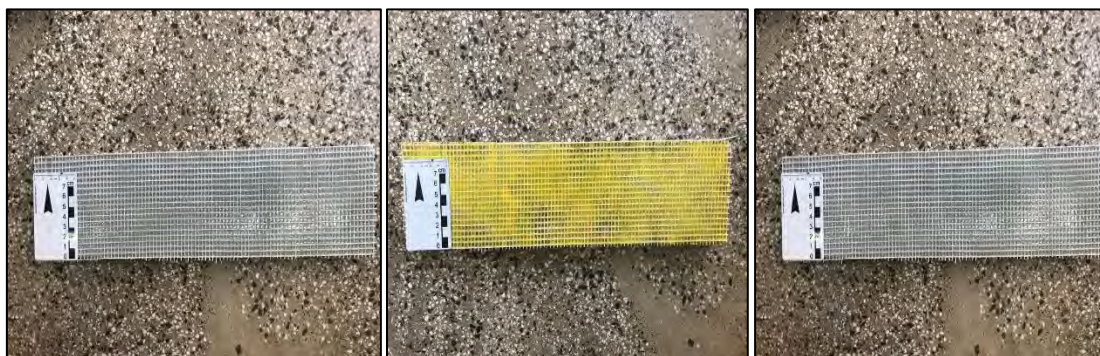
Inicialmente fez-se a lavagem dos corpos de prova com água corrente e uma esponja multiuso a fim de se retirar as impurezas e o pó de rocha presente na amostra, a fim de proporcionar uma melhor aderência da tela ao material rochoso. Após a lavagem, os corpos de prova foram levados para a estufa por 24 horas à uma temperatura de 70°C, de forma a retirar a umidade da rocha.

Após a secagem das amostras, iniciou-se o processo de telagem com uma tela de fibra de vidro com malha de 5 mm e fios de 1 mm de espessura. Para isso, no sistema epóxi utilizou-se 12,50g de resina epóxi na proporção resina/endurente de 75% resina e 25% endurente e no sistema de mamona utilizou-se 12,50g de resina de mamona na proporção resina/endurente de 54,48% de resina e 45,44% de endurente. As proporções de resina utilizadas podem ser observadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Indicações dos tipos e quantidades de resina e endurente utilizadas nos compostos aplicados durante a telagem dos materiais rochosos.

Tipo de resina	Base	Resina	Endurente	Peso Total(g)
Resina Epóxi	Epoxídica	75,00%	9,37g	25,00% 3,13g 12,50 g
Resina Poliuretana de Mamona Colorida	Poliuretana	54,48%	6,82g	45,44% 5,68g 12,50g

Após a pesagem das quantidades determinadas, a mistura resina/endurente foi manualmente homogeneizada durante de 90s. Em seguida a mistura foi aplicada na rocha ainda quente, e a tela de fibra de vidro foi colocada sobre a amostra logo em seguida. O pegmatito *Blue Nile* e o quartzito *Sette* foram telados com a resina de mamona cinza e o granito *Giallo Santa Cecilia* com a resina amarela como mostra a Figura 2.



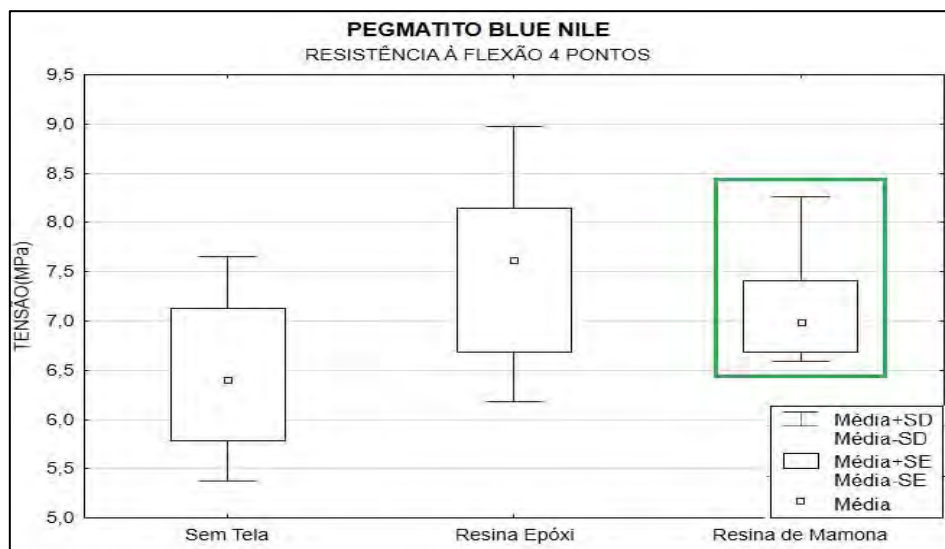
**Figura 2:** Corpos de prova telados com as resinas de mamona coloridas.

Os corpos de prova telados foram colocados em bancadas para secar por um período de 7 dias para ambas resinas, a fim de permitir a total aderência da tela à rocha. Feitas as medições das dimensões dos corpos de prova, realizou-se o rompimento dos mesmos segundo a norma ABNT NBR 15845-7/2015 (Adaptada) com auxílio de uma prensa de marca EMIC, linha DL. Os dados obtidos foram tratados no programa *Statistica 10.0* e gerados gráficos para análise e interpretação, acompanhados da discussão dos resultados alcançados.

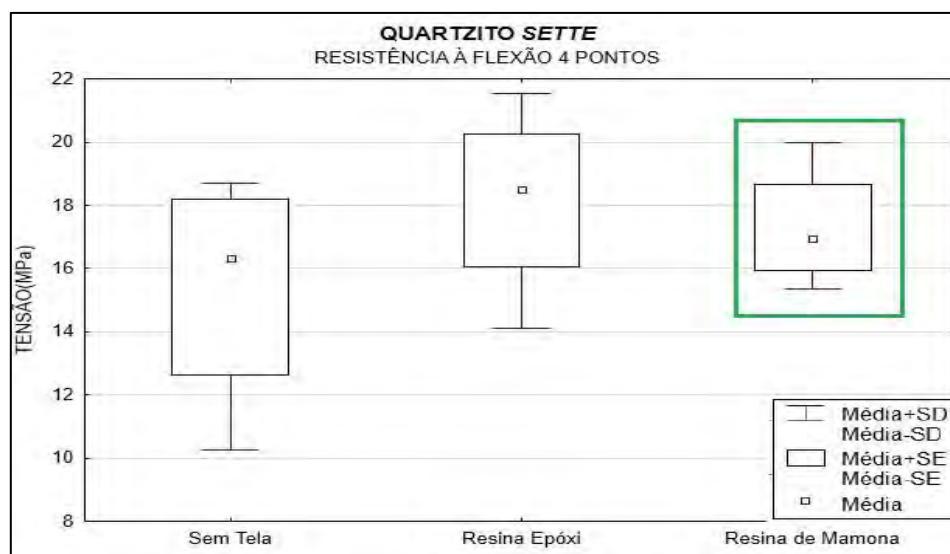
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de telagem realizados nos corpos rochosos silicáticos expuseram resultados positivos em relação ao uso da resina de mamona colorida. Nos ensaios com o pegmatito *Blue Nile* a resina epóxi apresentou um aumento de apenas 0,72MPa em relação a resina de mamona colorida (Figura 3). Para o quartzito *Sette* este aumento foi de 1,54 MPa em relação a resina de mamona colorida (Figura 4), já nos ensaios com o granito *Giallo Santa Cecilia* a resina de

mamona colorida se mostrou superior em 1,69 MPa em relação a resina epóxi. Em todas as rochas ensaiadas os desvios padrão dos corpos de prova telados com mamona colorida foram menores do que aqueles telados com resina epóxi, repetindo a tendência de trabalhos anteriores. Tal aspecto confere a resina poliuretana de mamona uma maior segurança de uso no que se refere a repetibilidade dos valores de resistência à flexão.



**Figura 3:** Resultados da resistência à flexão 4 pontos do pegmatito *Blue Nile*.



**Figura 4:** Resultados da resistência à flexão 4 pontos do quartzito *Sette*.

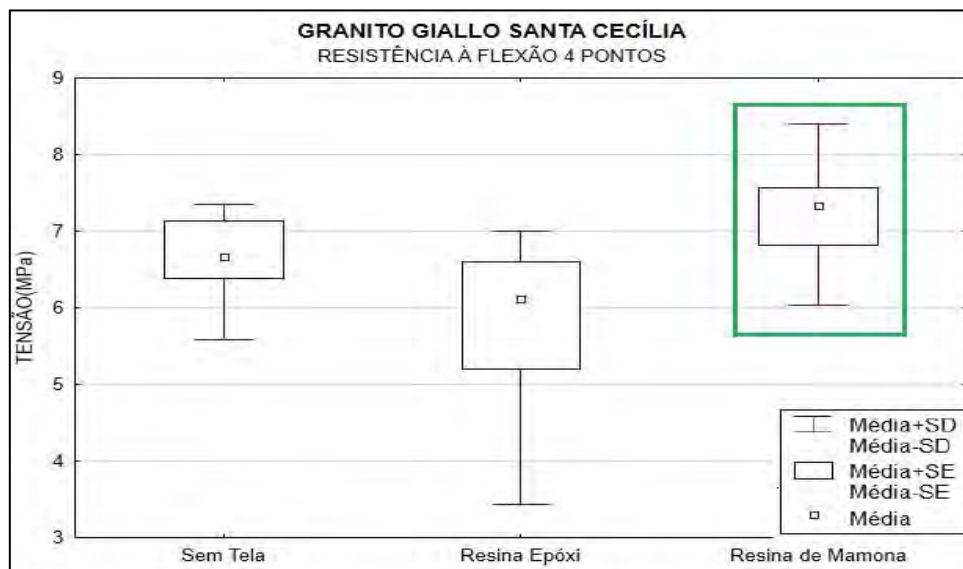


Figura 5: Resultados da resistência à flexão 4 pontos do granito *Giallo Santa Cecília*.

## 5. CONCLUSÕES

Com este estudo evidencia-se que a resina de mamona colorida é uma alternativa ecológica para substituir a resina epóxi no processo de telagem de rochas ornamentais silicáticas, pois além dos resultados positivos encontrados o uso da resina ecológica criará um diferencial comercial e trata um aumento da ecoeficiência do setor de beneficiamento de rochas ornamentais. Como sugestão de trabalhos futuros pretende-se realizar novos ensaios de flexão 4 pontos em outras rochas ornamentais, mas considerando o efeito de ciclagem na taxa de perda de resistência à esforços fletores dessas duas resinas estudadas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Dr. Leonardo Silveira pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa, aos profissionais do CETEM e do IFES, as empresas Imperveg pelo apoio financeiro e a Decolores pela doação das amostras.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Balanco das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2017**. Disponível em <<http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/03/Informe-01-2018-Balanco-2017.pdf>> Acesso em 22 de junho de 2018.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15.845-7: 2015** Rochas para revestimento – Parte 7: Determinação da resistência à flexão por carregamento em quatro pontos.

FERREIRA, B.S.C. **Resina Poliuretana De Mamona: Alternativa Ecológica Para o Envolvimento de Blocos De Rochas Ornamentais**, 2016. 23p. Monografia (Graduação) – Coordenadoria do curso de Engenharia de Minas, Instituto Federal do Espírito Santo, Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo (Brasil).

SILVEIRA, L.L, GOMES, J.C, CASTILHO, E.D, ALMEIDA, P.F. **Estudo Comparativo da Resistência à Flexão Quatro Pontos Entre Granitos Ornamentais Telados com Resina Poliuretana De Mamona e Epóxi**. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2017, Belém, Pará.

# **AVALIAÇÃO DA CIRCULAÇÃO E CONSUMO DE ÁGUA NO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

## **EVALUATION OF CIRCULATION AND CONSUMPTION OF WATER IN THE DIMENSION STONE PROCESSING**

**Nádia Valeriano Almeida**

Aluna de Graduação de Engenharia de Minas, 6º período,  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2017 a julho de 2018,  
nadiavaleriano03@gmail.com

**Mônica Castoldi Borlini Gadioli**

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.  
mborlini@cetem.gov.br

### **RESUMO**

A Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta de gestão ambiental que tem como objetivo avaliar os aspectos ambientais e os impactos potenciais associados ao ciclo de vida do produto ou serviço, desde a aquisição de matérias-primas, a fabricação e utilização de produtos ou serviços e a disposição final do produto. Com o objetivo de colaborar com melhoria dos processos produtivos da indústria de rochas ornamentais e do ponto de vista ambiental, o CETEM elaborou o Inventário de Ciclo de Vida de Rochas Ornamentais – ICV-Rochas. Para o ICV foram levantados dados referentes a entradas (consumo de energia, água, materiais) e saídas (produtos e emissões). Este trabalho visa inventariar dados de entradas de água na indústria de rochas ornamentais. A metodologia utilizada consistiu em visitas às indústrias de beneficiamento de rochas ornamentais para avaliação do sistema de circulação e entradas de água. A circulação de água foi obtida por meio de cálculos que relacionam o volume de água que circulou no sistema e a produção da empresa durante o período de acompanhamento. Foram instalados horímetros nas bombas hidráulicas que alimentavam a indústria para o controle do tempo de funcionamento das mesmas durante o período de acompanhamento, assim, o consumo foi calculado relacionando o tempo em que as bombas permaneceram ligadas à uma vazão medida. Foi constatado que 10% da água utilizada no período de acompanhamento é consumida, o que representa uma contenção de 90% de água limpa proveniente da natureza. O sistema de circulação de água é responsável por reduzir o volume de água consumida e o lançamento de efluentes contaminados por resíduos do beneficiamento de rochas em bacias hidrográficas. Apenas uma parte da água utilizada na indústria de beneficiamento retorna para a natureza, com os resíduos, evaporação e outras perdas durante a circulação.

**Palavras chave:** água, rochas ornamentais, inventário de ciclo de vida.

### **ABSTRACT**

The Life Cycle Assessment (LCA) is an environmental management tool that aims to assess the environmental aspects and potential impacts associated with the product or service lifecycle, from the acquisition of raw materials, the manufacture and use of products or services and the final position of the product. With the objective of collaborating with improvement of the production processes of the ornamental rock industry and from the environmental point of view, the CETEM elaborated the Life Cycle Inventory of Dimensional Stones (LCI-Stones). For LCI, data on inputs (energy consumption, water, materials) and outputs (products and emissions) were raised. This work aims to inventory data of water consumption in the dimension stones industry. The methodology used consisted of visits to the dimension stone processing plants for the evaluation of the water circulation system and inputs. The circulation of water was obtained



through calculations that relate the volume of water that circulated in the system and the production of the company during the follow-up period. Meters were installed in the hydraulic pumps that fed the industry to control their operating time during the follow-up period, so consumption was calculated relating to the time when the pumps remained connected to a measured flow. It was observed that 10% of the water used during the monitoring period is consumed, this represents a contention of 90% of clean water from nature. The water circulation system is responsible for reducing the volume of water consumed and the launching of effluents contaminated by residues from the processing of stones in watersheds. Only part of the water used in the industry of processing returns to nature, with residues, evaporation and other losses during circulation.

**Keywords:** water, dimension stones, life cycle inventory.

## 1. INTRODUÇÃO

Estima-se que a produção brasileira de rochas ornamentais no ano de 2017 tenha sido de 9,24 milhões de toneladas. O Brasil está entre os principais países exportadores, 2,36 milhões de toneladas de rochas produzidas são exportadas, resultando em um rendimento de US\$ 1.107,1 milhões em 2017. O estado do Espírito Santo tem participação de 76,2% no volume exportado, que corresponde a 1,8 milhão de toneladas (CHIODI FILHO, 2018).

A água é uma grande preocupação da indústria de rochas ornamentais por ser um insumo essencial para o setor. A mineração capta  $32,8 \text{ m}^3/\text{s}$  de água, o que representa 1,6% no total de uma média de captação anual de  $2.057,8 \text{ m}^3/\text{s}$  - que envolve a agricultura, consumo humano, entre outros- (ANA, 2017). Na busca do desenvolvimento sustentável do setor de rochas ornamentais, um dos caminhos que vem sendo adotado é o reaproveitamento de água no processo de beneficiamento.

A Avaliação de Ciclo de Vida - ACV é uma ferramenta de gestão ambiental que visa inventariar as entradas (materiais, energia e água) e saídas (produtos e emissões) e, potenciais impactos ambientais causados por um determinado produto ao longo do seu ciclo de vida. De acordo com a NBR ISO 14044 (2009) o estudo de ACV possui quatro etapas: definição do objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação dos resultados.

Nesse contexto, o CETEM elaborou o Inventário do Ciclo de Vida de Rochas Ornamentais – ICV-Rochas com dados de 2011-2013, que teve como objetivo colaborar com a melhoria dos processos produtivos da indústria de rochas ornamentais, visando sua competitividade do ponto de vista ambiental. Para o ICV-Rochas foram levantados dados referentes a entradas, como consumo de energia, água, materiais e as emissões e produtos (saídas). Foi relatado, nesse estudo (TAVARES e GADIOLI, 2012), dificuldades para realizar a quantificação da água, que em geral era proveniente de lagos e poços artesianos. Como ocorreram mudanças tecnológicas no beneficiamento, houve a necessidade de atualização do inventário. O ICV – Rochas está sendo atualizado e o presente trabalho faz parte dessa avaliação. Iniciativas para a redução do consumo de água foram adotadas pelas indústrias, ainda que não haja um controle do consumo.

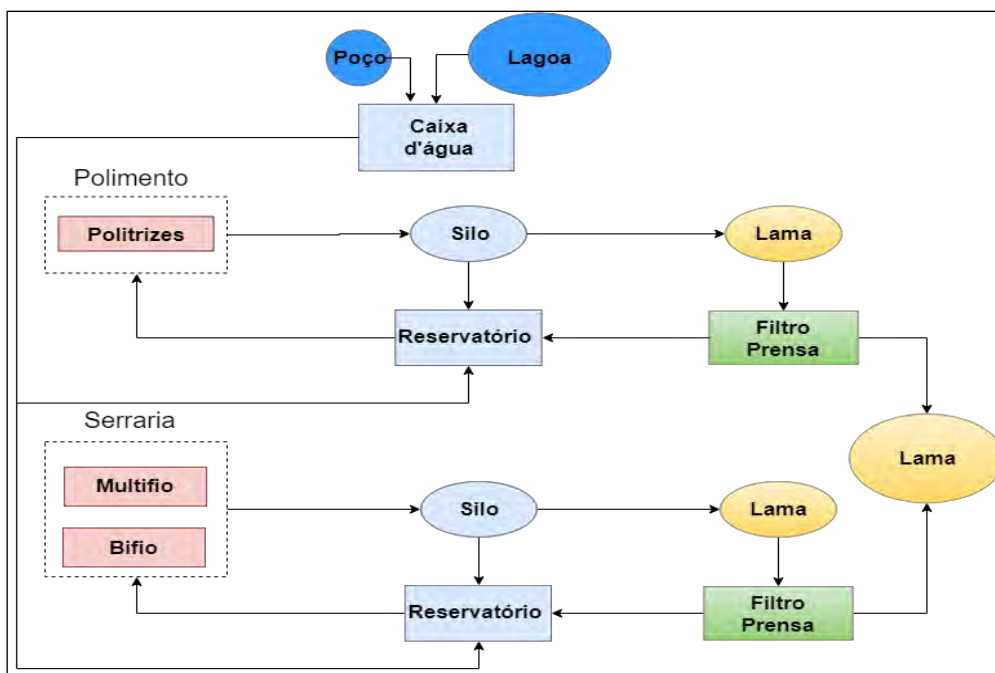
## 2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo inventariar dados de entradas de água na indústria de beneficiamento (serragem e polimento) de rochas ornamentais.

## 3. METODOLOGIA

A princípio foram realizadas visitas em empresas de beneficiamento de rochas ornamentais visando observar locais que possibilitasse a medição da circulação e consumo geral (entrada) de água em um período específico.

O estudo foi conduzido em duas empresas, a partir de observações *in loco* do sistema de circulação e entradas de água na indústria de beneficiamento. Baseado nessas observações foi possível elaborar fluxogramas representativos dos sistemas, como exemplificado na Figura 1.



**Figura 1:** Fluxograma da circulação e entradas de água na indústria de rochas ornamentais.

Foram instalados horímetros em todas as bombas hidráulicas (Figura 2) que bombeavam água para alimentação da indústria, para contabilizar o tempo em que as mesmas permaneceram ligadas durante o período de acompanhamento (sete dias). Posteriormente, foi medida, *in loco*, a vazão das bombas hidráulicas. O consumo (entrada de água) foi obtido em função do tempo em que as bombas permaneceram ligadas à vazão medida.



**Figura 2:** Horímetro instalado na bomba hidráulica.

O volume da água de circulação foi mensurado por meio de cálculos que relacionam a necessidade de água especificada pelos fabricantes (l/min) para o funcionamento de cada equipamento e o tempo de funcionamento durante o período de monitoramento. A razão entre o volume de água que circulou no sistema e a produção em metros quadrados resultam em dados do volume de circulação de água por metro quadrado beneficiado (l/m<sup>2</sup>).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho foi desenvolvido em empresas com diferentes demandas de produção, tal fator pode influenciar nos resultados de distribuição do volume de circulação de água nos processos de beneficiamento na indústria.

A Tabela 1 apresenta dados sobre a circulação de água no sistema de beneficiamento. Foram indicados resultados de cálculos do volume de água que circulou no sistema e a produção da empresa durante o período de acompanhamento. Por meio desses dados foi possível obter uma relação do volume de circulação de água por metro quadrado de material produzido em cada etapa do beneficiamento, esses resultados também estão apresentados na Tabela 1.

As empresas possuem, também, reservas que representam a água acumulada em silos, reservatórios e caixas d'água. A empresa 1 possui uma reserva de 319.392,00l e a empresa 2, de 1.839.631,40l.

O consumo de água (entradas) para a produção no período de acompanhamento pode ser observado na Tabela 2. De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, o consumo, com relação a disponibilidade total de água na indústria, encontra-se abaixo de 10%, o que representa uma razão de mais de 90% de reutilização.

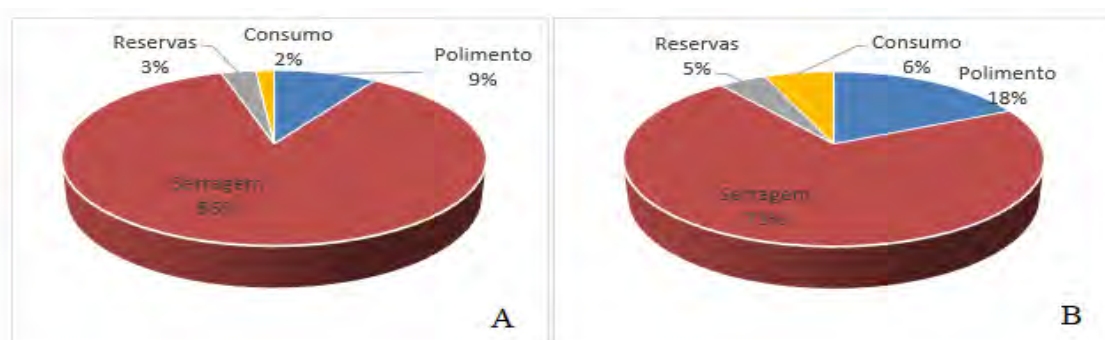
Considerando dados da Universidade de Atenas, Grécia mostram uma reutilização de água de 0.8 (80%) no processo de beneficiamento, para mármore e granitos (TAXIARCHOU e KOSTOPOLOU, 2007). O consumo no beneficiamento foi de 1.800 a 12.000 l/t. O estudo de ICV realizado na Universidade do Tennessee (2008) mostra um consumo de 32.516,7 l/t no beneficiamento das rochas.

**Tabela 1:** Circulação de água.

	Serragem (l)	Polimento (l)	Produção Serragem (m <sup>2</sup> )	Produção Polimento (m <sup>2</sup> )	Circulação Serragem (l/m <sup>2</sup> )	Circulação Polimento (l/m <sup>2</sup> )
Empresa 1	8.970.070,80	951.912,00	6.134,51	4.815,00	2.758,13	395,40
Empresa 2	20.687.700,00	5.281.020,00	6.293,39	12.884,19	5.134,24	1.343,74

**Tabela 2:** Consumo de água.

	Consumo (l)	Produção Serragem (m <sup>2</sup> )	Produção Polimento (m <sup>2</sup> )
Empresa 1	169.972,28	6.134,51	4.815,00
Empresa 2	1.839.631,40	6.293,39	12.884,19



**Figura 4:** Dados de circulação e consumo de água. A) Empresa 1. B) Empresa 2.

## 5. CONCLUSÕES

De fato, os altos volumes de água utilizados comprovam sua colocação como um insumo essencial no beneficiamento de rochas ornamentais. O reuso surgiu como uma forma de minimizar o consumo e o impacto ambiental causado por grandes retiradas de água do meio ambiente. As duas empresas onde foram realizadas a pesquisa tem circulação de água, isso mostra o interesse na redução do consumo de água, ainda que não haja o controle do consumo por parte delas.

As medições de consumo mostram a grande eficiência do sistema de circulação de água na indústria de rochas ornamentais. Menos de 10% da água utilizada no período em que foi feito o acompanhamento nas empresas foi consumida, isso representa uma contenção de mais de 90% no consumo de água proveniente da natureza. Ao realizar um comparativo entre o consumo e a circulação de água nas empresas, fica nitidamente visível a grande representatividade da água que circula no processo de beneficiamento de rochas. O aproveitamento de águas pluviais por meio de telhados e pátios também pode ser observado nas indústrias.

Os resultados apresentados demonstram os esforços do setor de rochas para o desenvolvimento sustentável da indústria. O sistema de reuso de água além de reduzir significativamente o volume consumido, reduz o lançamento de resíduos do beneficiamento de rochas em bacias hidrográficas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à orientadora Mônica Castoldi Borlini Gadioli e ao técnico do CETEM Jefferson Camargo pelos conhecimentos compartilhados, a toda equipe do CETEM pelo apoio, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, às empresas que colaboraram para que a execução do projeto fosse possível e à minha mãe, principalmente, pelo incentivo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações**. 46 p. (Norma ABNT NBR ISO 14044). 2009.

ANA-AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, **Relatório Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2017**. Brasília, 2017. 169 p.

CHIODI FILHO, C. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2017**. São Paulo: ABIROCHAS, 2018. 15 p. (Informe n.01/2018).

TAVARES, D. P.; GADIOLI, M. C.B. **Levantamento de Dados da Produção de Rochas Ornamentais para o Estudo de Inventário do Ciclo de Vida**, 2012. Espírito Santo, 2012, 4p.

TAXIARCHOU, M.; KOSTOPOLOU, I. **Life cycle Analysis of Dimension Stones Production**. 2007. Milos Island. P. 169-174. Grécia. 2007.

UNIVERSITY OF TENNESSEE. **Natural Stone Council. Granite Dimensional Stone Quarrying and Processing: A Life-Cycle Inventory**. Report. Center for Clean Products, 2008, 25 p.

# GERAÇÃO DE PRÓTESES ORTOPÉDICAS CONTENDO RESÍDUOS DE ROCHAS E PEAD GERADAS EM IMPRESSÃO 3D

## GENERATION OF ORTHOPEDIC PROSTHESTS CONTAINING DIMENSION STONES WASTE AND HDPE GENERATED IN 3D PRINTING

**Nathalia Santos Eiriz**

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 7º período, UERJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2015 a julho de 2018,  
nathez@cetem.gov.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

### RESUMO

Segundo a Organização Mundial da Saúde 190 milhões de pessoas no mundo apresentam algum tipo de deficiência física e necessitam utilizar algum tipo de prótese. No entanto, o acesso a uma prótese de qualidade não é um processo fácil para a população menos favorecida devido aos altos custos do material. Dessa forma, estudar a aplicação de produtos mais baratos e que garantam qualidade mecânica em novos materiais é de grande importância para que essa parcela da população possa ter acesso a esses materiais. Com isso, o objetivo deste trabalho é gerar próteses ortopédicas utilizando polietileno de alta densidade (PEAD) reforçado com resíduos gerados no corte e beneficiamento de rochas calcárias ornamentais por meio de impressão 3D. Para tal, previamente, o resíduo foi avaliado tecnicamente e também segundo critérios de risco à saúde humana e ecotoxicológicos. Posteriormente, geraram-se compósitos, por meio de extrusão e injeção, formados por PEAD e resíduos de rochas nas seguintes proporções: 10,30 e 50%, em massa, utilizando-se como compatibilizante o ácido esteárico ou o anidrido maléico. Os compósitos foram avaliados termicamente por TGA e ainda foram obtidas imagens de MEV. Os melhores desempenhos foram obtidos com o compatibilizante PE-MA e comprovados no MEV. Dessa forma, conclui-se que com a incorporação de apenas 10% de resíduo na matriz do PEAD, em presença de PE-MA, é possível a formação de um compósito que pode ser utilizado em impressoras 3D para geração de próteses com resistência mecânica requerida e baixo custo.

**Palavras chave:** prótese, compósito, resíduo de rocha.

### ABSTRACT

According to the World Health Organization 190 million people worldwide have some type of physical disability and need to use some type of prosthesis. However, access to a quality prosthesis is not an easy process for the underprivileged population due to the high costs of the material. In this way, studying the application of cheaper products and guaranteeing mechanical quality in new materials is of great importance for this part of the population to have access to these materials. With this, the objective of this work is to generate orthopedic prosthesis using high density polyethylene (HDPE) reinforced with residues generated in the cutting and processing of limestone ornamental rocks through 3D printing. For that, previously, the waste was evaluated technically and also according to human and ecotoxicological risk criteria. Subsequently, composites were generated, by means of extrusion and injection, formed by HDPE and rock residues in the following proportions: 10, 30 and 50% by mass, using as compatibilizing stearic acid or maleic anhydride. The composites were thermally evaluated by TGA and SEM images were still obtained. The best performances were obtained with the compatibilizer PE-MA and proven in the SEM. In this way, it is concluded that with the incorporation of only 10% of the residue in the HDPE matrix, in the presence of PE-MA, it is possible to form a composite that can be used in 3D printers

**Keywords:** prosthesis, composite, waste.

## 1. INTRODUÇÃO

Das 190 milhões de pessoas espalhadas pelo mundo que sofrem com algum tipo de deficiência física (OMS, 2018), cerca de 90% não possui recursos financeiros suficientes para a aquisição de próteses médicas que possam lhe gerar maior qualidade de vida. Dessa forma, cabem aos pesquisadores de todo o mundo, estudar a criação de novos produtos resistentes e com um custo mais acessível para atender a essa parcela da população.

Nesse contexto, aparece o setor de rochas ornamentais, que em 2017 gerou cerca de 200.000 toneladas de rochas, colocando o Brasil como o 4º maior produtor mundial (SINDIROCHAS, 2017). Porém, dessa produção, estima-se que cerca de 80% sejam considerados resíduos, que são descartados em aterros sem nenhum tipo de tratamento. No entanto, tais resíduos possuem composições químicas e mineralógicas pré-definidas e podem ser aplicados em diversos setores industriais como, por exemplo, o setor polimérico, como carga reforçante e de estabilidade.

Segundo a Gazeta do Povo (2018) o método de impressão 3D, que utiliza filamentos poliméricos como carga, já é considerado a quarta revolução industrial, devido à geração de diversas peças, em pouco tempo e com baixo custo. No entanto, os materiais impressos, não apresentam elevada resistência mecânica (EIRIZ E RIBEIRO, 2017) e não poderiam ser aplicados na geração de próteses médicas, por exemplo.

Dessa forma, buscando inovar na tecnologia de impressão 3D, focado no mercado industrial de próteses para prototipagem e manufatura, busca-se reforçar os polímeros utilizados como filamentos com cargas minerais, especificamente os resíduos de rochas ornamentais, que representam um problema ambiental grave no Brasil.

## 2. OBJETIVO

Verificar a viabilidade técnica e toxicológica da utilização de resíduo de calcário branco ornamental como carga na matriz do polietileno de alta densidade (PEAD) na geração de próteses ortopédicas por meio de impressão 3D.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais Utilizados

O resíduo utilizado é proveniente do corte do calcário ornamental branco do Rio Grande do Norte (RN) e foi utilizado na granulometria inferior a 0,053 mm. O polímero utilizado foi o PEAD fornecido pela BRASKEM HA7260, com índice de fluidez  $20\text{g}.10\text{min}^{-1}$  e densidade  $0,955\text{ g}.\text{cm}^{-3}$ . Enquanto os compatibilizantes utilizados foram o polietileno enxertado com 0,26% de anidrido maleico (PE-MA) de índice de fluidez  $1,5\text{g}.10\text{min}^{-1}$ , e o ácido esteárico.

### 3.2. Ensaios Ecotoxicológicos e de Avaliação de Risco à Saúde Humana

Primeiramente, o resíduo foi analisado por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES) para se determinar os teores dos seguintes elementos químicos: Alumínio, Antimônio, Arsênio, Bário, Boro, Cádmi, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Ferro, Manganês, Mercúrio, Molibdênio, Níquel, Prata, Selênio, Vanádio e Zinco. Todos os teores encontrados foram avaliados em planilhas da CETESB que é baseada na Resolução CONAMA 420 para verificação do risco à saúde humana do resíduo disposto no meio ambiente.

Os ensaios ecotoxicológicos foram realizados segundo ASTM E1676-04, ABNT-12648 (ABNT, 2011) e ABNT-NBR 12713 (ABNT, 2009).

### 3.3. Processamento dos Compósitos

O processamento dos compósitos de PEAD com 10, 30 e 50%, em massa, de resíduo e também com 5 e 7,5, em massa, de compatibilizante, alternando entre o PE-MA e o ácido esteárico, estão indicados na Tabela 1. Foram produzidos corpos de prova nessas composições para posteriores ensaios.

**Tabela 1:** Composição dos compósitos.

Corpo de prova	Resíduo (%)	Ácido esteárico (%)	PE-MA (%)
C1	10,0	5,0	0,0
C3	30,0	7,5	0,0
C4	50,0	5,0	0,0
C6	10,0	0,0	5,0
C8	30,0	0,0	7,5
C9	50,0	0,0	5,0

### 3.4. Ensaios Mecânicos e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

No ensaio de flexão seguiu-se a norma ASTM D 790. Realizando-se a MEV nos corpos de prova fraturados.

### 3.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada para avaliar a estabilidade térmica dos compósitos, todas as composições e polímero puro. Para tal, foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 409 PC/PG.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

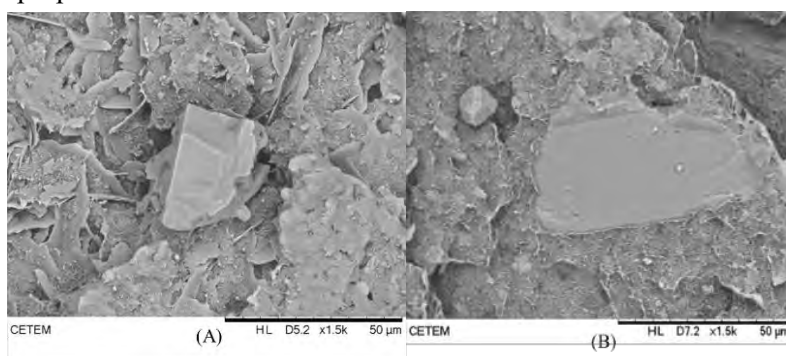
### 4.1. Avaliação de Risco a Saúde Humana

Os elementos químicos analisados que apresentaram teor significativo foram somente: alumínio, bário, boro, cobre, ferro, manganês, selênio, vanádio e zinco. Entretanto, ao serem inseridos esses teores nas planilhas CETESB, nenhum apresentou risco à saúde humana, sendo somente o vanádio um risco para ingestão de água subterrânea a partir da lixiviação do solo. Em relação aos ensaios ecotoxicológicos, o resíduo foi classificado como sem toxicidade.

### 4.2. Resistência Mecânica e MEV

A resistência ao impacto Izod é aumentada à medida que a carga de resíduo é adicionada à mistura. As amostras que apresentavam 10% de resíduo apresentaram 30 J/m e com 50% de resíduo, esse valor aumenta para cerca de 40 J/m, quando se utiliza ácido esteárico como compatibilizante. Já quando se utiliza oPE-MA, a resistência com 10% de resíduo é 35 J/m, chegando a 45 J/m nas amostras com 50% de resíduo, indicando que este compatibilizante favorece a interação resíduo/polímero.

Essa diferença de interação é comprovada nas imagens obtidas pelo MEV (Figuras 1A e B), pois na imagem 1A (onde se utilizou ácido esteárico), verifica-se aderência não uniforme do mineral com o polímero, pois se verificam espaços vazios no entorno do mineral. Já na Figura 1B (contendo PE-MA), nota-se que o mineral está totalmente aderido na matriz, sem espaços vazios, corroborando que esse compatibilizante permite melhor interação resíduo/polímero, que reflete em suas propriedades mecânicas.



**Figura 1A:** MEV amostra C1 (1.500x). **Figura 1B:** MEV amostra C8 (1.500x).

### 4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 2A apresenta as curvas de TGA do polímero puro, do resíduo e dos compósitos com o resíduo mineral. Observa-se inicialmente a diferença do percentual de perda de massa entre o resíduo e o polímero. Enquanto a perda do polímero está em torno de 90%, a do resíduo está em torno de 45%. Dessa forma, a perda de massa dos compósitos está entre esses dois percentuais. Nota-se que as composições C8 e C9 apresentaram os menores percentuais de perda de massa.

A Figura 2A demonstra um leve aumento da temperatura dos compósitos comparado ao do polímero puro, em torno de 50°C. A temperatura de degradação dos compósitos está em torno de 450°C. Este aumento da temperatura indica aumento da estabilidade térmica do material com a adição do resíduo.

Já a Figura 2B mostra a curva DTG das amostras, a qual fornece a primeira derivada da curva TG em função da temperatura. Nesta curva fica evidente os dois picos de degradação, o maior, entre 450 e 500°C, referente ao polímero e o menor, entre 700 e 800°C, referente ao resíduo. As temperaturas na curva DTG estão mais evidentes e corroboram o discutido na curva de TGA.

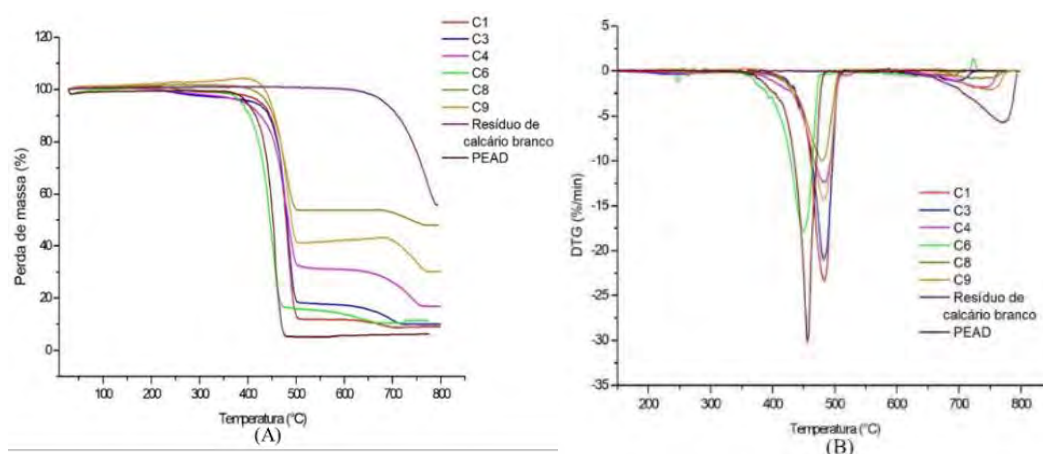


Figura 2A: Curvas de TGA. Figura 2B: Curvas de DTG.

### 4.4. Impressão 3D

Realizou-se a impressão de uma prótese de perna em impressora 3D na Divisão de Desenho Industrial – DVDI do INT, utilizando o compósito com 50,0% de resíduo e 5,0% de PE-MA, pois foram encontradas as melhores condições técnicas.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a aplicação dos resíduos na matriz do polímero permitiu a geração de compósitos com maior resistência mecânica, com estabilidade térmica e sem risco à saúde humana e ecotoxicológico. Além disso, as imagens de MEV, indicaram maior aderência do resíduo com o polímero quando se utilizou PE-MA como compatibilizante. Foi possível gerar uma prótese ortopédica de uma perna infantil, com 50 % de resíduo e 5% de PE-MA, em impressora 3D, com custos mais baixos que as próteses geradas no mercado.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM e ao INT pela infraestrutura, à D. Sc. Márcia Gomes de Oliveira e ao técnico Maicon Martins do INT.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OMS – Organização Mundial de Saúde, relatórios mundiais de saúde, 2018.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.713. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.648. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro, 2011.

ASTM (American Society for Testing and Materials), E1676-04 Standard guide for conducting laboratory soil toxicity or bioaccumulation tests with the lumbricid earthworm *Eisenia fetida* and the enchytraeid potworm *Enchytraeus albidus*. 2004.

ASTM D790 – 17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.

CETESB, <http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avaliacao/>, Acessado em janeiro de 2018.

CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009, Ministério Do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2009.

EIRIZ, N.S. e RIBEIRO, R.C.C., Próteses ortopédicas formadas por resíduos de rochas e polietileno de alta densidade (PEAD). In: XXIII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CETEM. Rio de Janeiro (Brasil), 2017.

[www.gazetadopovo.com.br](http://www.gazetadopovo.com.br); acessado em junho de 2018.

SINDIROCHAS, Exportações e Importações de 2017, informativo mensal, [www.sindirochas.com](http://www.sindirochas.com)

# ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA

## ADSORPTION OF GLYPHOSATE IN ORGANO-PALYGORSKITE

**Patrícia Viana Rodrigues**

Aluna de Química com Atribuição Tecnológica 12º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2015 a julho de 2018,

p.vianaa@yahoo.com.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

**Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva**

Co-orientador, Química, D.Sc.

fnogueira@iq.ufrj.br

### RESUMO

Glifosato é o princípio ativo de diversos herbicidas e a sua utilização desenfreada e indevida pode ser nocivas à saúde humana, causando danos hepáticos e renais, bem como, ao meio ambiente. Palygorskita é um argilomineral constituído por silicato de alumínio e de magnésio hidratado que apresenta elevada capacidade de sorção. Assim, pode ser utilizado para remover glifosato de meio aquoso. Para tanto, é necessário primeiro organofilizá-lo, a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva, e dessa forma, proporcionar a interação efetiva da palygorskita com o glifosato, o qual é predominantemente aniônico em meio aquoso (XI et al., 2010; JUNIOR e SANTOS, 2002). Neste trabalho propôs-se à adsorção de glifosato por meio da palygorskita (PI-Brasil), previamente beneficiada e organofilizada com CTAB 1% (p/p). Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental<sup>2(4-1)</sup> com triplicata no ponto central, no qual as variáveis independentes formam massa, o tempo, o pH e a concentração inicial de glifosato. De acordo com os resultados, a variável que mais influência no processo de adsorção é a massa e a condição ótima, na qual foram removidos 84% de glifosato contidos em efluente sintético, foram 1 g de palygorskita, pH próximo a 3,8 e 2 h de contato entre a palygorskita e o efluente. O modelo de Langmuir se adequou melhor a este processo de adsorção, devido apresentar  $R^2$  igual a 0,9539 quando comparado a  $R^2$  igual a 0,6536 obtido por meio do modelo de Freundlich. Diante dos resultados das isotermas este processo de adsorção é o de quimissorção.

**Palavras chave:** palygorskita, glifosato, adsorção.

### ABSTRACT

Glyphosate is the active principle of various herbicides and its unrestrained and undue use can be harmful to human health, causing liver and kidney damage, as well as to the environment. Palygorskite is a clay mineral constituted by aluminum silicate and hydrated magnesium that presents high sorption capacity. Thus, It can be used for the removal of glyphosate in aqueous medium. It is first necessary to organophilize palygorskite in order to charge its surface charge from negative to positive and thus, enable effective interaction of palygorskite with glyphosate, which is predominantly anionic in aqueous medium (XI et al., 2010, JUNIOR and SANTOS, 2002). In this work the adsorption of glyphosate by palygorskite (PI-Brazil), previously dressed and organophilized with 1% CTAB (w / w) was proposed. The adsorption tests were performed in batch, according to an experimental design <sup>2(4-1)</sup> with triplicate at the central point, the independent variables were mass, time, pH and initial concentration of glyphosate. According to the results, the most influential variable in the adsorption process was the mass and the optimum condition, in which 84% of glyphosate contained in the synthetic effluent were removed, were 1

g palygorskite, pH around 3.8 and 2 h of contact between the palygorskite and the effluent. The Langmuir model was better suited to this adsorption process due to  $R^2$  being equal to 0.9539 when compared to  $R^2$  equal to 0.6536 obtained by means of the Freundlich model. Considering the results of the isotherms, this adsorption process is a chemisorption.

**Keywords:** palygorskite, glyphosate, adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de aumento da produção alimentícia devido ao crescimento populacional contribui para o desenvolvimento de tecnologias, dentre elas, a produção de compostos químicos voltados para o combate de pragas na agricultura, os chamados agrotóxicos. No entanto, estes produtos causam diversos problemas à saúde humana e a contaminação do meio ambiente. Um exemplo é o glifosato que é o princípio ativo de diversos agrotóxicos voltados para o combate de ervas daninhas, o seu uso desenfreado e sem a adequada limpeza dos equipamentos de proteção individual (EPI's) contribuem para a poluição do meio ambiente e para o aumento de doenças, tais como danos hepáticos e renais (JUNIOR e SANTOS, 2002).

Palygorskita é um argilomineral que apresenta estrutura composta por uma folha de octaedro de alumínio entre duas folhas de tetraedro de silício. Sua estrutura cristalina em canais abertos, formando cristais alongados e com aspecto fibroso proporciona uma elevada área superficial, o qual associado a sua elevada capacidade de troca catiônica contribui para sua aplicação como agente de sorção (GALAN, 1996 e MURRAY, 1996). Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de glifosato em efluente aquoso por meio da adsorção. No entanto, é necessário primeiro organofilizar o surfactante catiônico a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva (XI et al., 2010).

## 2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo a aplicação da palygorskita de Guadalupe (PI-Brasil), previamente beneficiada e organofilizada, na remoção de glifosato presente em efluente sintético por meio do processo de adsorção.

## 3. METODOLOGIA

Após as etapas de beneficiamento da amostra de palygorskita, a fração abaixo de  $20\mu\text{m}$  foi previamente organofilizada com 1% (p/p) de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e utilizada nos ensaios de adsorção de glifosato contido em efluente sintético.

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento experimental<sup>2(4-1)</sup> com triplicata no ponto central, no qual as variáveis independentes foram a massa, o tempo, o pH e a concentração inicial de glifosato (Tabela 1). Os ensaios foram realizados em tudo falcon de 50 mL, no qual adicionou-se 20 mL de uma solução padrão de glifosato (99,7% de pureza, pestanal®), para o ajuste do pH utilizou-se HCl e NaOH  $0,1\text{ mol L}^{-1}$ .

Posteriormente, os tubos foram agitados à, aproximadamente, 152 r.p.m mesa agitador aorbital a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , por tempo pré-determinado (Tabela 1). Após a agitação, centrifugou-se por 4 minutos a 5.000 r.p.m e, em seguida, separou-se a palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro. O sobrenadante foi encaminhado para a quantificação de fósforo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) modelo Ultima 2 da Horiba Jobin Yvon em linha de emissão 213,618 nm.

Os resultados foram avaliados no programa STATISTICA 8.0 da Statsoft a fim de avaliar a variável que mais influência no processo de adsorção, assim como, determinar a condição ótima de remoção de glifosato, a qual foi utilizada na construção das isotermas de adsorção. O processo adsorptivo foi avaliado segundo o modelo de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 1:** Planejamento experimental  $2^{(4-1)}$ .

Experimento	Massa (g)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	Tempo (h)	pH <sub>inicial</sub>
1	0,1	100	1	3,8
2	1,0	500	1	3,8
3	0,1	500	1	11
4	1,0	100	1	11
5	0,1	500	2	3,8
6	1,0	100	2	3,8
7	0,1	100	2	11
8	1,0	500	2	11
*9 (C)	0,55	300	1,5	7,4

\*ponto central

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 encontram-se a concentração inicial e no equilíbrio de fósforo e seus respectivos erros (desvio padrão e desvio padrão relativo) do planejamento experimental  $2^{(4-1)}$ . Como a relação de fósforo para cada molécula de glifosato é de 1:1, determinou-se a concentração de glifosato multiplicando-se por 5,46 a concentração de fósforo obtida por ICPOES.

**Tabela 2:** Resultado do planejamento experimental  $2^{(4-1)}$ 

Experimento	Concentração inicial de P (ppm)	DP	DPR (%)	Concentração de P no equilíbrio (ppm)	DP	DPR (%)
1	18,3	0,43	2,28	16,6	0,52	3,11
2	92,8	4,35	4,69	32,80	0,4	1,22
3	92,8	4,35	4,69	65,3	0,85	1,29
4	18,3	0,43	2,28	2,98	0,08	2,61
5	92,8	4,35	4,69	81,2	1,61	2,00
6	18,3	0,43	2,28	2,51	0,08	2,97
7	18,3	0,43	2,28	13,3	0,31	2,26
8	92,8	4,35	4,69	28,2	0,86	3,05
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,7	0,53	2,52
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,5	0,36	1,75
*9 (C)	53,3	0,53	0,99	20,1	0,28	1,35

DP: desvio padrão

DPR: desvio padrão relativo

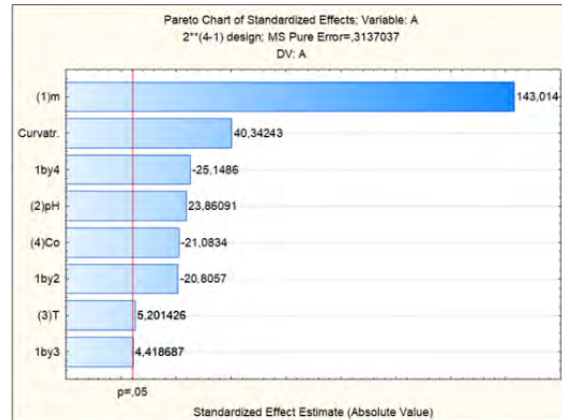
\*ponto central

A Tabela 3 apresenta as condições e os resultados do planejamento experimental  $2^{(4-1)}$ .

**Tabela 3:** Condições e resultados do planejamento experimental 2<sup>(4-1)</sup>.

Experimento	Massa (g)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	Tempo de agitação (h)	pH <sub>inicial</sub>	Concentração de glifosato no equilíbrio (ppm)	% de adsorção
1	0,0995	99,9	1	3,88	90,6	9,3± 4,5
2	0,9998	506,7	1	3,77	179,1	64,7± 4,5
3	0,1000	506,7	1	10,89	356,5	29,6± 4,5
4	0,9996	99,9	1	10,90	16,3	83,7± 4,5
5	0,1001	506,7	2	3,81	443,4	12,5± 4,5
6	0,9997	99,9	2	3,91	13,7	86,3± 4,5
7	0,0997	99,9	2	11,07	72,6	27,3± 4,5
8	0,9995	506,7	2	10,87	154,0	69,6± 4,5
*9 (C)	0,5503	291,0	1,5	7,32	113,0	61,2± 4,5
*9 (C)	0,5503	291,0	1,5	7,33	111,9	61,5± 4,5
*9(C)	0.5503	291,0	1,5	7,31	109,7	62,3± 4,5

A análise estatística dos resultados indicou que a variável que mais influencia uma adsorção foi a massa, seguida do pH, do tempo e da concentração inicial de acordo com o gráfico de Pareto com 95% de confiança (Efeito estimado p=0,05)(Figura 1). A condição ótima de adsorção foi a obtida no experimento 4. No entanto, na construção da isoterma foi utilizado a condição do experimento 6 devido este apresentar o mesmo desempenho do experimento 4 quando considera-se o intervalo de erro, como também, ser mais viável trabalhar em pH ácido, uma vez que, o pH de palygorskita e glifosato ser em torno de 4,5.



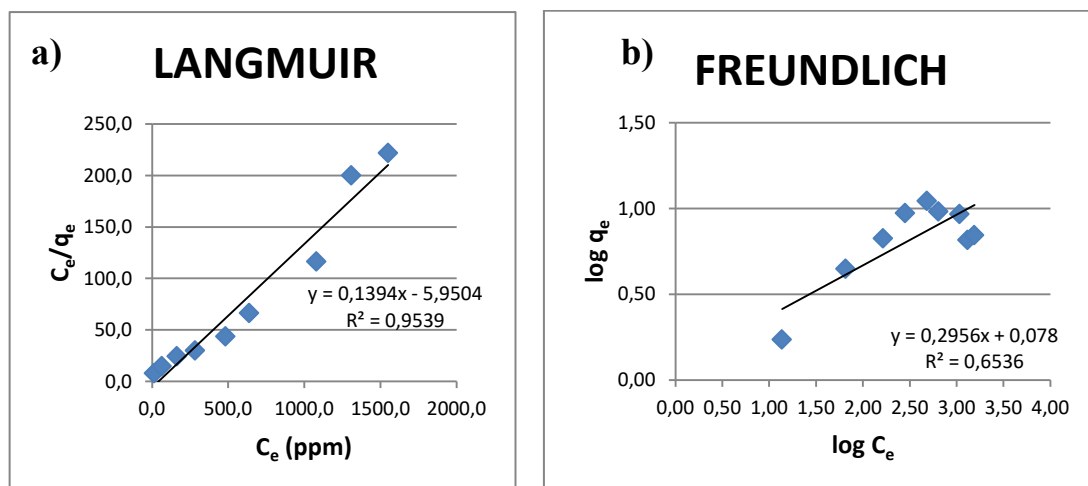
**Figura 1:** Resultado da análise estatística de acordo com o gráfico de Pareto.

A isoterma de adsorção foi construída variando-se a concentração inicial de glifosato, mantendo-se o tempo de agitação de 2 h, 1 g de massa de palygorskita e pH, a aproximadamente, 3,8.

Na Figura 2 apode-se observar a aplicação da isoterma de Langmuir de acordo com a equação linearizada (1), onde  $C_e$  é a concentração de glifosato no equilíbrio,  $q_e$  é a quantidade de glifosato adsorvido por grama de palygorskita no equilíbrio ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mgg}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ ). A Figura 2.b apresenta a aplicação do modelo de Freundlich segundo a Equação linearizada (2), na qual  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Equação 1}) \quad \log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 2})$$

O modelo de Langmuir se adequou melhor a adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada devido apresentar  $R^2$  igual a 0,9539 quando comparado a  $R^2$  igual a 0,6536 obtido no modelo de Freundlich. A partir da equação da reta obtida do modelo de Langmuir utilizou-se o coeficiente angular (0,1394) e o linear (5,9504) para determinar a capacidade máxima de adsorção e a constante de interação adsorvente/adsorvato que foram  $7,1736 \text{ mg g}^{-1}$  e  $3.959,57 \text{ L mol}^{-1}$ , respectivamente. A energia livre de Gibbs foi calculada com o uso da constante dos gases ideais  $8,31451 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  e temperatura de  $303 \text{ K}$ , obtendo-se  $-2,190 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Estes resultados indicam que a adsorção de glifosato em palygorskita organofilizada é uma quimiossorção espontânea.



**Figura 2:** Modelo de Langmuir e de Freundlich aplicado nos resultados de adsorção de glifosato pela palygorskita.

## 5. CONCLUSÕES

A análise estatística dos resultados indicou que a variável que mais influência na adsorção de glifosato nas condições propostas no planejamento experimental  $2^{(4-1)}$  realizado, é a massa, e a condição ótima foi a do experimento 6. Neste planejamento verificou-se que a adsorção foi eficiente devido obter cerca de 86% de adsorção do fósforo. O modelo de Langmuir se adequou melhor ao experimento quando comparado com o modelo de Freundlich, com um  $R^2$  igual a 0,9539 quando comparado a  $R^2$  0,6536, respectivamente.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino e Fernanda Arruda pela oportunidade de participar desta pesquisa, ao CNPq pelo auxílio financeiro e aos técnicos e funcionários do SCT pelo auxílio nesta pesquisa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, v. 31, p.443-453, 1996.
- JUNIOR, O.P. de A. e SANTOS, T.C.R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, No. 4, p.589-593, 2002.
- MURRAY, H.H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general review. *Appl. Clay Sci.*, 17, 207-221.
- STATSOFT I (2001) Statistica (Data Analysis Software System), Versão 8.0.
- 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.

# PRESERVATION OF CETEM'S TECHNICAL MEMORY THROUGH THE CREATION OF A DATABASE FOR THE MINERALS, ORES AND ROCKS COLLECTION

## PRESERVAÇÃO DA MEMÓRIA TÉCNICA DO CETEM ATRAVÉS DA CRIAÇÃO DE UM BANCO DE DADOS PARA O ACERVO DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS

**Pedro Correia Pessano**

4<sup>th</sup> year geology undergraduate student, Rio de Janeiro State University

Internship period: September 2017 -June 2018

ppessano@gmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geologist, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

### ABSTRACT

CETEM's minerals, ores, and rocks collection has been formed over the last 40 years by samples from different regions of Brazil and all over the world, collected by researchers from the Center and/or donated by mining companies. The objective of this work is to create a database to store and classify all the information the samples have. Through a search engine, and QR-Code scanning in the future, the user will have access to the information of a certain specimen. The work methodology consisted, at first, of literature review and checking of old identification records that were inserted into the Excel, after that, the samples not yet cataloged were classified according to what Dana proposed in 1848. The catalog was developed in Microsoft Excel 2010, and through the use of VBA programming language, a form was built to register the samples. Until the present moment, were cataloged 130 specimens that are exhibited in public areas of the CETEM with a customized identification tag.

**Keywords:** minerals collection, database, VBA.

### RESUMO

O acervo de minerais, minérios e rochas do CETEM foi formado ao longo dos últimos 40 anos por amostras de diferentes regiões do Brasil e do mundo, coletadas por pesquisadores do Centro e/ou doadas por empresas do setor mineral. O objetivo deste trabalho é criar um banco de dados que armazene e classifique as informações de todas essas amostras. Através de um sistema de busca, e mais futuramente acesso via QR-Code, o usuário poderá ter acesso às informações de determinado exemplar. A metodologia do trabalho consistiu, em sua etapa inicial, de revisão bibliográfica e conferência de antigas fichas de identificação e inserção das mesmas no Excel, depois disso, as amostras ainda não catalogadas foram classificadas de acordo com o proposto por Dana em 1848. O catálogo foi desenvolvido no *software* Microsoft Excel 2010, e com o uso da linguagem de programação VBA, foi construído um formulário para o cadastro de amostras. Até o presente momento, foram catalogados 130 exemplares que estão exibidas em áreas públicas do CETEM com uma etiqueta de identificação personalizada.

**Palavras chave:** acervo de minerais, banco de dados, VBA.

## 1. INTRODUCTION

The Center for Mineral Technology's (CETEM in Portuguese) minerals, ores and rocks collection has been formed over the last 40 years by samples from different regions of Brazil and all over the world, collected by researchers from the Center and/or donated by mining companies. Through sample cataloguing and the creation of a database to store all the information each specimen contains, it will be possible to consult the characteristics of a certain sample through a digital repository. Each specimen will have an identification tag that will contain information like the name, chemical formula, place of origin, and donator. The tags will also have a QR-Code that, when scanned by any mobile phone or tablet with internet access, will take the user to a web page with all the information the sample has.

## 2. OBJECTIVES

The objective of this work is the preservation of the technical memory of the Center for Mineral Technology through the creation and organization of a database for the Center's collection of minerals, ores and rocks, which will allow the user to access all the information a certain sample has. Beyond that, when visiting the Center, the spectator will be able to see and touch the specimens themselves.

## 3. METHODOLOGY

The first stage of the work consisted in literature review and checking of old identification records. The samples were cataloged and classified according to what James Dana proposed in 1848 (Klein & Dutrow, 2012; Aquino, 2017) (e.g. silicates, oxides, sulphides, etc.) and received an individual identification code that will return all the specimen's data (i.e. name, chemical formula, crystal habit, hardness, density, occurrence, pictures, place of origin, donator, when applicable, etc.) when inserted into CETEM's online repository (under construction). A standard was developed to give the id-code of each sample (Figure 1). This standard takes in consideration the mineralogical characteristics – in the case of minerals or ores – or petrological – in the case of rocks – to give their code.

1. Minerais e Minérios				
1º dígito	2º dígito:	3º e 4º dígitos	5º dígito	6º e 7º dígitos
Tipo:	Min. puro:	Tipo mineral principal:	Sistema cristalino:	Número do espécime:
1 (Mineral)	1. Sim	01. Nesossilicato	1. Isométrico	xx
2 (Minério)*	2. Não	02. Inossilicato	2. Tetragonal	
		03. Sorosilicato	3. Ortorrômbico	
		04. Filossilicato	4. Trigonal	
		05. Ciclossilicato	5. Monoclínico	
		06. Tectosilicato	6. Hexagonal	
		07. Sulfeto	7. Triclínico	
		08. Óxido		
		09. Halóide		
		10. Nitrato		
		11. Borato		
		12. Carbonato		
		13. Sulfato		
		14. Wolframato ou Molibdato		
		15. Fosfato		
		16. Elemento Nativo		

\*Utilizar as características do mineral de minério para dar o código.

**Figure 1:** Standard created to help the elaboration of the id-codes. The columns indicate the value of each digit according to the characteristics of the specimen, detailed in the rows. For example, a specimen that is formed by a single tectosilicate with a trigonal crystal system would have the code 11064XX, the first digit stands for the type, which is mineral in this case, the second stands for the “purity” of the sample (two or more minerals are considered “impure”), the third and fourth digits stands for the class of the main mineral (tectosilicate in this case), the fifth digit is related to the crystal system, and the last two (or more) digits represent a sequential number.



The database was built in Microsoft Excel 2010, which separates the specimens into three different sheets – minerals, ores, and rocks – with their own characteristics. Visual Basic® for Applications (VBA) programming language was used to create a form that allows the user to insert data in an easier and quicker way. The identification tags were designed on the free software Assistente Pimaco®.

#### 4. RESULTS AND DISCUSSION

A form for sample registration (Figure 2) was developed with VBA programming language inside the own Microsoft Excel 2010 workbook. This form, as mentioned in the section before, optimizes data inputting, and also standardizes the entries and minimizes errors during this process. After filled and sent, the form inserts the data into the sheet relative to the specimen in question (i.e. mineral, ore or rock).

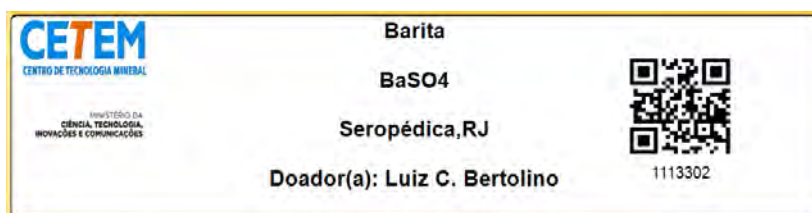
The image shows a screenshot of a VBA form titled "Cadastro de Minerais e Min..." overlaid on an Excel spreadsheet. The spreadsheet background features the CETEM logo (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL) and the text "Acervo de Minerais, Minérios e Rochas". Two buttons are visible on the spreadsheet: "Cadastro de Minerais e Minérios" and "Cadastro de Rochas". The VBA form itself has a light blue background and contains the following fields and controls: two radio buttons at the top for "1. Mineral" and "2. Mineral de"; text input fields for "Código", "Nome", "Fórmula", "Cor", "Sistema Cristalino", "Hábito Cristalino", "Dureza", "Densidade", "Ocorrência", "Observações", "Localidade", "Estado", and "Doador"; and three buttons at the bottom: "Inserir", "Limpar", and "Sair". The Excel spreadsheet grid is visible in the background, with columns A, B, C, and D, and rows 1 through 31.

**Figure2:** Visual of the form developed to register the samples that will compose the collection.

In total, were cataloged 130 (one hundred and thirty) samples, of which 78 (seventy-eight) are minerals, 24 (twenty-four) are ores, and 28 (twenty-eight) are rocks. The specimens already cataloged, which used to be scattered around public areas of the Center without any kind of organization pattern, are now exhibited in an organized way (Figure 3), and identified with tags that show their names, chemical formulas, place of origin, donator, id-code, and QR-Code. It is important to state that currently the QR-Code takes the spectator to the CETEM's website, however, after the digital repository is finished, scanning the code will open a web page with all the information about the specimen.



**Figure 3:** Organization of the samples in one of the cabinets located in a corridor of the Mineralogical Characterization Sector.



**Figure 4:** Tag model used in the collection exhibition. Created in the software Assistente Pimaco®.

## 5. CONCLUSION

The maintenance of a database for minerals, ores and rocks is a meticulous and continuous work, as the registration of a new sample may take a long time when the specimen is new to the cataloger, beyond the fact that surveying and checking old identification records may also take a long time. In addition, another point to be considered is the technological maintenance of the catalog, as the popularization of the media and information technologies forces incessant updating of the tools used in the database.

Although this work is only a prototype of a future digital repository of the Center for Mineral Technology, the execution of it has revealed the importance of organizing and exhibiting mineral specimens, because it is an effective method of scientific divulgation, social inclusion, and democratization of learning. It is also very important to create an interdisciplinary group responsible for the maintenance of the collection, in order to achieve great achievements.

## 6. ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank my supervisor, Luiz Carlos Bertolino, for the opportunity and all technical and academical support, I thank the Center for Mineral Technology for all the infrastructure that allowed the execution of my work, I thank the Rio de Janeiro State University (UERJ in Portuguese) for my academic formation, and I thank the Ministry of Science, Technology, Innovations and Communications for the internship offered in association with CIEE-RJ.

## **7. REFERENCES**

AQUINO, T.S.; SOUZA, A.G.; MOURA, S.C.; CAMPOS, D.A. Sistema de catalogação da exposição de minerais e rochas do Museu de Ciências da Terra - MCTer. In: 15 SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 2017, Diamantina. Geosudeste 2017. São Paulo: SBG, 2017, v. U.

KLEIN, C.; DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 724 p.

# CARACTERIZAÇÃO DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE OURO POR MEIO DO USO DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS

**Pedro Kuhlmann Brandão**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 6º período  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período Estágio/CETEM: Setembro de 2017 a julho de 2018,  
kuhlmann.pedro@gmail.com

**Zuleica Carmen Castilhos**

Orientador, Bioquímica, D.Sc.  
zcastilhos@cetem.gov.br

**Daniel Alves Barcelos**

Coorientador, Licenciado em Química  
danielbarcelos@gmail.com

## RESUMO

O ouro (Au) ocorre mais comumente em seu estágio elementar e como ligas, particularmente com prata. Também no retículo cristalino da pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). O resíduo a ser estudado é oriundo de um processo de beneficiamento que envolve nove etapas. As barragens de rejeitos do processamento mineral do Au podem ser fontes de contaminação ambiental por contaminantes de toxicologia importante como arsênio, chumbo e cádmio. A caracterização do minério e dos rejeitos é essencial, uma vez que interfere na estabilidade/mobilidade de contaminantes. Os metais de interesse foram analisados quantitativamente pela técnica Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). O método de extração sequencial permite compreender a associação entre as frações e o elemento de interesse nos mais diversos tipos de matrizes sólidas. Essa pesquisa estudou uma amostra residual da etapa de cianetação do processamento do ouro utilizando a extração sequencial fundamentada por Tessier. Visando compreender as características da liberação desses elementos tóxicos (principalmente Chumbo e Cádmio) potencialmente disponíveis no meio ambiente. Os resultados obtidos por esse trabalho apontam para um elevado potencial de contaminação do meio ambiente.

**Palavras chave:** Ouro, metais pesados, Extrações sequenciais.

## ABSTRACT

Gold occurs more commonly at its elementary stage or as alloys, particularly with silver. It can also appear associated with sulphide minerals as pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopyrite ( $\text{FeAsS}$ ) or chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ). The tailing objective of this study is from the process of gold processing which involves nine steps. The dams of tailings from the mineral processing of Au could be sources of environmental contamination by elements of toxicity relevance as arsenic, lead and cadmium. The characterization of mineral and its tailings are essential, once it interferes on the stability/mobility of the contaminants. The metals of interest were analyzed quantitatively by the technique Inductive Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry (ICP OES). The method of sequential extraction allows to understand the association between each fraction and the element of interest on different types of solid matrices. This research studied a sample of tailing from the cyanidation step of the gold processing using a sequential extraction substantiated by Tessier. Aiming to understand the characteristics of the liberation of toxic elements (mainly lead and cadmium) potentially available to contaminating the environment. The result obtained at this study leads to a higher potential of contamination to the environment.

**Key Words:** Gold, Toxic Metals, Sequential Extraction.

## 1. INTRODUÇÃO

Em termos mineralógicos o ouro aparece em diferentes formas na natureza; mais comumente em sua forma elementar (livre) ou como ligas, sendo com a prata a mais importante, mas também com o cobre, platina, mercúrio e outros. Uma segunda forma de ocorrência é através da associação a minerais sulfetados, principalmente, em pirita ( $\text{FeS}_2$ ), arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) e calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (SILVA et al., 2017). Após o processo de extração do ouro na mina, o ouro é submetido a uma série de etapas visando a sua separação dos minerais de ganga. Dentre esses processos, destacam-se o de flotação e onde cianetação, pelo uso de reagentes químicos capazes de alterar a forma das espécies no meio reacional, bem como de concentrar elementos de toxicidade importante, como arsênio e chumbo. Esses processos geram grande quantidade de rejeitos que são depositados em áreas denominadas barragens. Recentemente, com o desastre ocorrido em Mariana no ano de 2015, ocasionado pelo rompimento de uma barragem de rejeitos, tem crescido o interesse pela caracterização e avaliação da biodisponibilidade desses elementos tóxicos nessas áreas.

Com o objetivo de avaliar a biodisponibilidade e a associação dos elementos em sólidos, utilizam-se métodos de extrações sequenciais. Desde o primeiro trabalho realizador por Tessier (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979) utilizado para analisar as associações de metais em sedimentos marinho, muitas tem sido as aplicações desses protocolos para avaliar: resíduos eletrônicos, resíduos de curtume, solos, entre outros. Cada fase dessas extrações visa simular uma condição ambiental como ambientes redutivos e oxidativos, além de variações de pH simulando chuvas ácidas.

Nesse estudo foi analisado o resíduo proveniente da etapa de cianetação do processo de mineração de ouro utilizando o método de extrações sequenciais Tessier.

## 2. OBJETIVOS

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar quantitativamente, utilizando um método de extrações sequências, a concentração de elementos tóxicos, avaliando a associação desses elementos as diferentes fases. São eles, arsênio, cádmio, chumbo, cromo, selênio e zinco. O método de extrações sequenciais utilizado foi descrito por (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979).

## 3. METODOLOGIA

No que diz respeito a extração sequencial usada, ela é separada em 5 fases. Após a retirada da fase aquosa ao final de cada extração, o sólido resultante foi lavado e submetido a fase seguinte. A seguir são descritas as fases do método e seus respectivos reagentes (MERK):

- Fase Trocável: Cloreto de Magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ; pH 7) como extrator
- Fase ligada a Carbonatos: Acetato de Sódio ( $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ ; pH 5) como extrator
- Fase Ligada a óxidos de Fe-Mn: Cloridrato de Hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; em 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) como extrator
- Fase ligada a Matéria Orgânica: Mistura de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a pH 2 sobre aquecimento seguida por adição de acetato de amônio ( $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ ) para evitar que o analito se adsorva ao sólido após a oxidação.
- Fração Residual: Devido à natureza da amostra de trabalho, essa última etapa não corresponde ao que foi descrito pelo protocolo Tessier. Foram adicionados 15mL de HF em becker de teflon sendo levado até a secura em placa de aquecimento. Então foram adicionadas alíquotas de 10/10/5 mL dos ácidos: HCl,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ , respectivamente, novamente levados ao aquecimento até a quase secura. Finalmente o restante foi retomado com  $\text{HNO}_3$  e avolumado para um balão de 50mL.

As extrações foram realizadas com 1 g de amostra de rejeito de cianetação, previamente amostrada e que representa um ponto de coleta da barragem de rejeito da mineração, em tubos tipo *Falcon* de 50 mL em triplicata e foram retiradas as fases após consecutivas agitações a 300 r.p.m com o auxílio de uma mesa agitadora orbital Nova técnica modelo NT 155 e centrifugação de 45 min. a 7.000 r.p.m.

Após todas as extrações sequenciais realizadas foram feitas análises quantitativas da fase aquosa por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES) para o elemento sarsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), selênio (Se), zinco (Zn).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística dos resultados referentes ao teor dos elementos contidos na fase aquosa, após cada etapa de extração sequencial, podem ser visualizados na Tabela 1. Os cálculos do desvio padrão relativo mostraram valores abaixo de 15% (com exceção da quantidade de Pb presente na fração residual) demonstrando a concordância dos resultados.

**Tabela 1.** Teor, médias e desvios obtidos para os elementos analisados (n=3) por ICP OES após a extração sequencial.

Identificação	As	Pb	Zn	Cr	Se	Cd
	mgKg <sup>-1</sup>					
<b>Fase 1</b>	<0,02	31,8±1,3	38,5±2,3	1,23±0,06	<0,02	6,37±0,35
<b>Fase 2</b>	<0,02	17.300± 2.348	567,4±37,3	2,67±0,06	<0,02	8,0±0,80
<b>Fase 3</b>	<0,02	9.517±982	687,3±26,6	5.103± 506	<0,02	20*
<b>Fase 4</b>	<0,02	2.303± 89	1.570±119	5,40*	9,6±0,6	19,3±1
<b>Fase 5</b>	<0,02	3.344 ±950	7.109±482	5.206±698	<0,02	72,6±3,4

**Legenda:** **Fase 1** (Trocável); **Fase 2** (Ligada a Carbonatos); **Fase 3** (Ligada a Óxidos de Fe-Mn); **Fase 4** (Matéria Orgânica); **Fase 5** (Residual).

<0,02 – Abaixo do LD.

\* Os resultados não apresentaram desvio padrão por não terem sido quantificados pela técnica de ICP OES.

Para os elementos analisados as suas concentrações toleráveis no solo para uso agrícola pela Environmental Protection Agency – EUA mostra que o teor de Cd é em média 10 vezes maior do que a permitida. O teor de Pb é em média 6 vezes maior do que a dose considerada fitotóxica, podendo chegar a ser 24 vezes maior na fase ligada a carbonatos.

Após a investigação dos resultados observam-se teores elevados dos elementos analisados baseado em dados de agências de segurança e controle, o que indica que o mesmo pode ser nocivo ao meio ambiente.

#### 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados observa-se o nível de toxicidade da amostra baseado nas concentrações toleráveis no solo para o uso agrícola pela *Environmental Protection Agency* – EUA. A metodologia da extração sequencial utilizada se aproxima da realidade caso o material seja disposto no meio ambiente, uma vez que, minerais sulfetados podem sofrer oxidação e gerar ácidos que podem realizar um processo de lixiviação no próprio espaço da disposição terrestre.

## 6. AGRADECIMENTOS

É de suma importância agradecer aos meus orientadores e coorientadores, Fernanda Arruda Nogueira, Fernanda Veronesi, Zuleica Castilhos (Orientadora e financiadora do projeto) e Daniel Alves Barcelos, por todo apoio e orientação. No meu primeiro trabalho científico, gostaria de agradecer também a meus pais por terem financiado minha educação e permitido que eu atingisse o lugar que me encontro hoje e meus amigos que me acompanham diariamente nessa jornada e sempre me apoiam em continuar a fazer o que realmente gosto.

Gostaria de agradecer ao CETEM, por todo apoio institucional e de funcionários que auxiliaram a realização desse trabalho, em especial aos funcionários da COAM e do LEMA, onde os experimentos foram realizados.

Agradeço também ao CIEE pela oportunidade concedida através estágio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-WABEL, M.I.; et. al. Effect of sewage sludge on some chemical properties of calcareous sandy soils. *Commun Soil Sci Plant Anal*, v. 29, p. 2713-24, 1998.

ENVIRONMENT PROTECTION AUTHORITY OF VICTORIA. Guidelines for the disposal of wastewater on land irrigation. Melbourne (Publication, 168). 1983.

WILLIAMS, J.H. Use of sewage on agricultural land and the effects of metal on crops. *Water Pollut Control*, v. 74, p. 635-44, 1975.

SILVA, V.P.R.; PASSOS, F.A.C.M.; DOMINGOS, L.M.B.; FARIA, R.B.; CASTILHOS, Z.C.; SILVA, F.A. N. G.. Technological Characterization of Waste from Gold Mining Dam. In: *The Minerals, Metals & Materials Series*. 1ed.: Springer International Publishing, 2017, v. 1, p. 269-278.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, [s. l.], v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.

# ADSORÇÃO DE ÍONS $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}$ PELA PLYGORSKITA PELOTIZADA DE GUADALUPE-PI/BRASIL

## ADSORPTION OF IONS $\text{Hg}^{2+}$ E $\text{Cu}^{2+}$ BY PELLETIZING PLYGORSKITE FROM GUADALUPE-PI/BRAZIL

**Rayssa Paula Paz Furlanetto**

Aluna de Graduação de Bacharelado em Química 10º período,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2017 a julho de 2018,

**Vitor Schwenck Brandão**

Orientador, Geólogo, M.Sc.  
vbrandao@cetem.gov.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Co-orientador, Geólogo, D.Sc.  
lcbertolino@cetem.gov.br

### RESUMO

A palygorskita é um silicato complexo de magnésio com estrutura fibrosa e cristais alongados. Substituições isomórficas podem ocorrer na sua estrutura cristalina levando a uma deficiência de cargas positivas, resultando um potencial negativo adequado para a adsorção de cátions metálicos. O processo de pelletização envolveu a adição de aglomerantes, 10% m/m WAX (MERCK) e 20% m/m Cimento Portland 32. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 25 cm de altura e capacidade de 125 mL preenchidas na base com cristais de quartzo puro e 60 g de palygorskita pelletizada. Assim, 180 mL de soluções a 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1.000 ppm de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  foram percoladas com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de  $2,4 \text{ L h}^{-1}$  por 120 min. A quantificação do teor dos íons em solução após a adsorção foi determinada espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS). A interpretação dos dados de equilíbrio ocorreu pelos modelos lineares de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevih. Os modelos de Freundlich e Langmuir se adequaram melhor aos resultados experimentais da adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Por meio dos parâmetros do modelo de Langmuir foi possível elucidar os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Palavras chave:** palygorskita, mercúrio, cobre.

### ABSTRACT

Palygorskite is a complex magnesium silicate with fibrous structure and elongated crystals. Isomorphic substitutions can occur in the crystalline structure leading to a deficit of charges and a negative potential for adsorption of metallic cations. The pelletizing process involved the addition of binders (10% WAX and 20% Portland Cement). For thermodynamic study 180 ml of solutions of 50, 100, 300, 400, 600, 800 and 1000 ppm of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$  were percolated in a column filled with 60 grams of palygorskite pelleted for 120 minutes with the aid of a peristaltic pump. The determination of the ion concentration in solution was performed by atomic absorption spectroscopy. The interpretation of the equilibrium data occurred by linear models of Langmuir, Freundlich and Dubinin Radushevih. The Freundlich and Langmuir models were better suited to the experimental results of adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$ , respectively. Through the parameters of the Langmuir model it was possible to elucidate the Gibbs free energy values for adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Keywords:** palygorskite, mercury, copper.



## 1. INTRODUÇÃO

A palygorskita é um filossilicato hidratado de alumínio e de magnésio de hábito fibroso. A estrutura cristalina é organizada no arranjo cristalográfico 2:1, com uma folha central de octaedros de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de magnésio ( $\text{MgO}$ ) entre duas folhas de tetraedros de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) (GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011) resultando em uma morfologia fibrosa com canais e microporos. Este argilo mineral apresenta elevado poder de sorção devido às substituições isomórficas catiônicas que podem ocorrer na estrutura cristalina ocasionando uma deficiência de cargas positivas o que confere uma carga superficial negativa propícia para a adsorção de cátions.

Segundo Guerra et al. (2008), a adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. Considerando a natureza multielementar destes sistemas, o estudo de adsorção em ambientes competitivos permite uma avaliação mais realista das características do processo adsorptivo.

As isotermas de adsorção relacionam a concentração de soluto adsorvido pela concentração de soluto no equilíbrio. Dentre os principais modelos de isotermas propostos encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (D-R). Por meio dos parâmetros de cada modelo é possível elucidar a natureza da interação com o adsorvente, a capacidade máxima de adsorção e o cálculo da energia livre de Gibbs. O estudo termodinâmico do processo adsorptivo é importante na compreensão do comportamento e da capacidade do adsorvente quando avaliado em efluente multielementar.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo o estudo termodinâmico comparativo da adsorção de íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pela palygorskita pelotizada da região de Guadalupe-PI/Brasil.

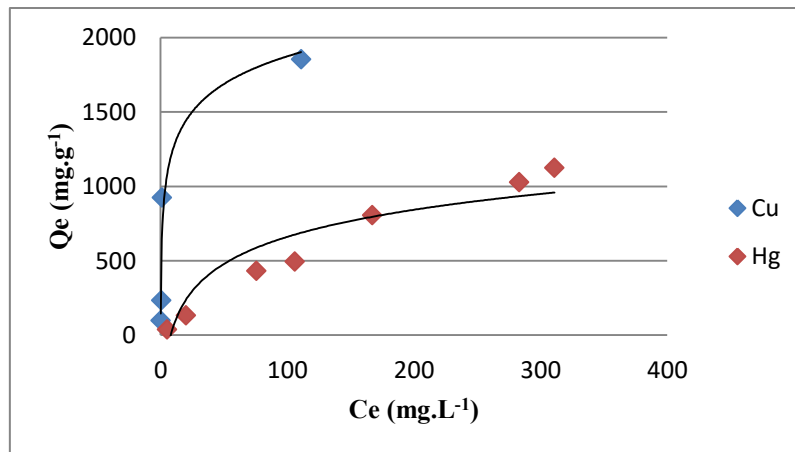
## 3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita beneficiada na fração menor que  $44\ \mu\text{m}$  e não magnética foi pelotizada em disco rígido de 35 cm de diâmetro com adição de 10% m/m de WAX (MERK) e 20% m/m de Cimento Portland 32 para a formação de pelotas com resistência mecânica com o intuito de aumentar a superfície de contato com a solução por meio da criação de espaços vazios acessíveis e impedindo a segregação de finos no processo de filtragem. Após a confecção as pelotas foram dispostas em bandejas e colocadas para secar por 24 h em temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ).

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 25 cm de altura e capacidade de 125 mL preenchidas na base com cristais de quartzo puro e 60 g de palygorskita pelotizada. Assim, 180 mL de soluções a 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1.000 ppm de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  foram percoladas com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de  $2,4\ \text{L h}^{-1}$  por 120 min.. A quantificação do teor dos íons em solução após a adsorção foi determinada espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS). Os resultados obtidos após o processo adsorptivo foram interpretados pelos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevich e energia livre de Gibbs ( $\Delta\text{intG}$ ) para a adsorção dos íons foi determinada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção que correlacionam a concentração de soluto adsorvido com a concentração de equilíbrio para os íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  são apresentadas na **Figura 1**.



**Figura 1:** Isotermas de adsorção para os íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ .

Segundo a divisão de Giles e colaboradores apresentada na AVELINO, 2009, para a isoterma de adsorção para o íon  $\text{Hg}^{2+}$  pode-se observar uma inclinação não linear e côncava (Tipo L) e para o íon  $\text{Cu}^{2+}$  uma inclinação com menor concavidade (Tipo H) demonstrando que a adsorção pelos sítios ativos do argilomineral para este íon é mais favorável. Os parâmetros obtidos pelas equações lineares dos modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin Radushevich para a adsorção dos íons são apresentados na **Tabela 1**.

Os resultados experimentais aplicados ao modelo linear de Dubinin Radushevich ( $R^2 = 0,9984$ ) apresentaram capacidade máxima de adsorção de modelo 13,1030 mmol de  $\text{Hg}^{2+}$  por grama de palygorskita e  $k = -0,0063$  ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ). Já para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  o modelo de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação com os dados experimentais ( $R^2 = 0,9824$ ) e capacidade máxima de adsorção em 36,60 mmol por grama de palygorskita.

A fim de elucidar a natureza da interação dos íons com o argilomineral a energia livre de adsorção foi estimada pelo parâmetro  $k$  do modelo de Dubinin Radushevich. Os processos adsorptivos dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentaram valores de 10 e 15 kJ para energia livre de adsorção. Valores inferiores a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indicam que o processo de adsorção é de natureza física, enquanto um valor entre 8 e  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indica que o processo é de natureza química (CHEN et al., 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008; ÜNLÜ e ERSOZ, 2006; ÖZCAN et al., 2005). Assim, é possível elucidar por meio dos parâmetros (Tabela 1) a natureza química da interação da palygorskita com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .

Por meio do parâmetro  $kL$  foi possível calcular a energia livre de Gibbs para adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , as quais apresentaram valores de  $\Delta G = -15,64$  e  $-22,35 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente. Os valores negativos para energia livre de Gibbs evidenciam espontaneidade do processo adsorptivo.

**Tabela 1:** Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pela palygorkita.

Íon	Modelo	Parâmetros
$\text{Hg}^{2+}$	Langmuir	$K_L = 588,23 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$
		$Q_{\text{máx}} = 0,11 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9459$
	Freundlich	$K_F = 0,87 \text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$ $n = 0,7735$ $R^2 = 0,9905$
$\text{Cu}^{2+}$	Dubinin- Radushevic	$Q_{\text{máx}} = 13,1030 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $k = -0,0063 \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$ $R^2 = 0,9984$
	Langmuir	$K_L = 9090,90 \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$
		$Q_{\text{máx}} = 0,36 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9824$
Freundlich	$K_F = 0,53 \text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$ $n = 0,4279$ $R^2 = 0,8594$	
	Dubinin-Rudushevic	$Q_{\text{máx}} = 16,7340 \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$ $k = -5 \times 10^{-9} \text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$ $R^2 = 0,8687$

$K_L$  = constante de Langmuir ;  $Q_{\text{máx}}$  = capacidade máxima ;  $K_F$  = constante de Freundlich ;  $n$  = expoente adimensional de Freundlich ;  $k$  = constante de Dubinin Radushevic

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados para a adsorção aplicados aos modelos não lineares apresentaram maior coeficiente de correlação de  $\text{Hg}^{2+}$  para Dubinin Radushevic e de  $\text{Cu}^{2+}$  para Langmuir. Por meio do modelos de melhor correlação foi possível indentificar a quantidade máxima de 13,1030 e 36,60  $\text{mmol.g}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  e de  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente, para a adsorção pelo argilomineral palygorskita.

A fim elucidativo, o modelo de Dubinin Radushevic evidenciou a natureza das interações dos cátions metálicos com a palygorskita. Para os cátions  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  a energia livre de adsorção apresentou valores de 10 e 15 kJ, indicando a natureza química da interação com argilomineral para ambos processos adsortivos.

A energia livre de Gibbs para os processos de adsorção dos íons  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  apresentou valores de  $\Delta G = -15,64$  e  $-22,35 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente, indicando a espontaneidade de ambos processos adsortivos. A maior espontaneidade do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser explicada pela teoria de Pearson, sendo este um cátion menor e menos polarizável que o cátion  $\text{Hg}^{2+}$ , assim possui maior interação com os radicais hidroxilas, bases duras, presentes no argilomineral.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pelo auxílio financeiro, aos técnicos pelo auxílio e aprendizagem e aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Vitor Schwenck Brandão, Fernanda Arruda e Karla Mayara Arguelles pelo acompanhamento e a oportunidade de participar na elaboração e no desenvolvimento deste projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELINO, M. C., 2009. **“Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa.”**Dissertação de Mestrado- UFP.

CHEN, A.H.; YANG, C.Y.; CHEN, C.Y.; CHEN, C.Y.; CHEN, C.W. **The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium.** Journal of Hazardous Materials, v. 163, p. 1068-1075, 2009.

GARCIA-ROMERO, E.,BARRIOS, M.S.,REVUELTA, M.A.B.; **Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain).** Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R., 2008. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica,** Inorganic Chemistry Communications, Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda

ÖZCAN, A.; ÖZCAN, A.S.; TUNALI, S.; AKAR, T.; KIRAN, I. **Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of Capsicum annum.** Journal of Hazardous Materials, v. 124, p. 200-208, 2005.

TRIPATHY, S.S.; RAICHUR, A.M. **Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina.** Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 1043-1051, 2008.

ÜNLÜ, N.; ERSOZ, M. **Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, v. B136, p. 272-280, 2006.

# ESTUDO DO PERFIL DE ALTERABILIDADE DO LEPTINITO UTILIZADO NO PATRIMÔNIO CONSTRUÍDO DO RIO DE JANEIRO

## STUDY OF THE WEATHERING PROFILE OF THE LEPTINITE USED IN RIO DE JANEIRO HERITAGE BUILDINGS

### Rodrigo Alchaar de Faria

Aluno de Graduação em Geologia, 9º período,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC/CETEM: abril a julho de 2018.  
rodrigoalchaar@hotmail.com

### Núria Fernández Castro

Orientador, formação acadêmica, M.Sc.  
ncastro@cetem.gov.br

### Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

### RESUMO

Em busca de proporcionar melhores subsídios para as restaurações, o presente trabalho apresenta como proposta, verificar as alterações em um leptinito muito utilizado nas construções históricas do Rio de Janeiro, quando atacado por cloreto de sódio e ácido sulfúrico em diferentes concentrações. Para tal, 4 amostras cúbicas de 5 cm de aresta foram submetidas à ação de  $H_2SO_4$  (0,5 e 1 mol.L<sup>-1</sup>) e NaCl (5 e 10%), ao longo de 230 dias. Durante esse período, avaliaram-se a porosidade, absorção de água, cor e brilho, dureza e composição química utilizando equipamentos portáteis não destrutivos. Os resultados indicaram que as rochas apresentaram variações nos valores de porosidade e absorção de água, possivelmente devidos ao ataque e liberação dos minerais menos estáveis, em um primeiro momento e, os mais estáveis em um segundo. No entanto, superficialmente, não foi possível observar nenhuma alteração. Os índices colorimétricos, de dureza e a composição química não mostraram alterações significativas durante o estudo.

**Palavras chave:** leptinito, alterabilidade de rochas, rochas ornamentais.

### ABSTRACT

In order to provide subsidies to restoration works, this study proposes to identify a weathering profile of a largely used leptynite in the Rio de Janeiro historical buildings, by means of acidic and salt continuous attacks and physical characteristics evaluation. Four leptynite cubic samples of 5 cm of edge were immersed in solutions of  $H_2SO_4$  (0.5 and 1 mol.L<sup>-1</sup>) and NaCl (5 and 10%) over 230 days. During this period, and each week, porosity, water absorption, color and gloss, hardness and chemical composition were evaluated using non-destructive portable equipment. The results indicated that the rocks presented variations in the porosity and water absorption values, possibly due to the attack and release of the less stable minerals, at first, and the most stable ones in a second stage. This could not be observed on the samples surface. Colorimetric indexes, hardness and chemical composition did not show significant changes during the study.

**Keywords:** leptynite, weathering, built heritage.

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de rochas faz parte da história da civilização desde seus primórdios, já que foi empregada na construção de obras civis e monumentos, não só pela abundância, mas pela resistência e durabilidade (Vicente *et al.*, 1996). No Brasil, essa aplicação iniciou-se com o uso de mármore e calcários para fins ornamentais, trazidos desde o período colonial pelos portugueses e italianos (Frasca, 2003). Na cidade do Rio de Janeiro, conformada geomorfologicamente por grandes maciços rochosos sobressaindo sobre baixadas alagadiças, as rochas locais (gnaiesses e granitos) foram usadas como material de construção e aterro, desde o início da sua ocupação, contrastando com o uso da taipa em outras regiões do país (Almeida & Porto Jr., 2012). Destaca-se a utilização dos gnaiesses locais, como o facoidal (a rocha mais carioca) e leptinitos na construção de boa parte dos monumentos da cidade, na forma de ornamentos, fachadas e molduras de portas e janelas, bem como de calçamentos e meio-fio da parte mais antiga da cidade (Mansur *et al.*, 2008).

Inseridos nos centros urbanos, os monumentos pétreos entram em contato com os diversos poluentes de diferentes fontes e acabam se deteriorando, observando-se mudanças físicas e químicas, que resultam na diminuição da resistência da rocha e alterações estéticas, como esfoliações, mudanças cromáticas e manchas (Viles, 1997).

Em trabalhos já desenvolvidos pelo LACON, do CETEM, o leptinito, rocha granítica de granulção fina e cor clara, tem sido encontrado em diversos estados de alteração, mas ainda não tem se alcançado conhecimento suficiente para se estabelecer ou aproximar uma referência do grau dessa alteração. Isso seria importante para o assessoramento das melhores técnicas de conservação e restauração desse tipo de rocha tão frequente nas construções da que foi capital do Império, e cuja preservação é de extrema importância cultural e histórica.

## 2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é acompanhar as possíveis alterações de um leptinito submetido à ação de ácido sulfúrico e cloreto de sódio, em diferentes concentrações, a fim de se tentar mensurar o tempo de início e fim de degradação da rocha e associar com os diferentes estágios de degradação encontrados nos monumentos da cidade do Rio de Janeiro.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Origem dos Materiais

Foram utilizadas quatro amostras cúbicas, com 5 cm de aresta, de leptinito que pertenciam ao acervo do CETEM, e obtidas no Mosteiro de São Bento, provavelmente oriundas do Morro da Viúva, hoje aterrado do Flamengo (Almeida & Porto Jr., *op.cit.*) e como reagentes ácido sulfúrico e cloreto de sódio da empresa Merck.

### 3.2. Interação Rocha/reagentes

Foram preparadas duas amostras de  $H_2SO_4$ , 0,5 e 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e duas amostras de NaCl, 5 e 10%, em massa. As rochas (Figura 1) foram previamente pesadas e determinada sua porosidade, absorção de água, cor e brilho, composição química e dureza, antes de serem submetidas à ação dos reagentes. A cada 7 dias as rochas eram retiradas das soluções e esse procedimento de caracterização era repetido. As rochas ficaram expostas por cerca de 230 dias, tendo o bolsista realizado o trabalho nos dois últimos meses, continuando o de um bolsista anterior.



**Figura 1:** Aspecto das amostras do leptinito.

### 3.3. Caracterização Tecnológica

#### 3.3.1 Porosidade e Absorção de Água

A determinação da porosidade aparente e da absorção de água foi realizada segundo a norma ABNT NBR 15845-2, 2015.

#### 3.3.2 Colorimetria

A determinação da cor e do brilho foi realizada nas seis faces de cada amostra, com o colorímetro portátil da marca *BYK spectro-guide*, em cada uma das faces das rochas.

#### 3.3.3 Composição química por FRX portátil

A composição química da rocha foi avaliada por meio de um equipamento de fluorescência de raios-X portátil da marca *Brüker*, em cada uma das faces.

#### 3.3.4 Determinação de dureza

Para verificação da dureza utilizou-se aparelho da marca *Equotip 3* da PROCEQ, por meio do método rebote em cada uma das faces.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Porosidade e Absorção de Água

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os resultados de porosidade e absorção de água das amostras após a ação dos reagentes durante os cerca de 230 dias de exposição.

Pode-se verificar que ocorre um aumento nos valores de porosidade de 1,0%, para 1,5%, na primeira semana de avaliação. A porosidade diminui posteriormente, após 20 dias de ensaio e após cerca de 80 dias de ensaio, volta a aumentar para valores superiores a 1,5%. A partir de 138 dias a porosidade volta a diminuir para valores em torno de 1,2%. Essas variações poderiam ser devidas às alterações dos minerais com desprendimento, em duas fases, dos menos estáveis em uma primeira e dos mais estáveis em uma segunda e, cujo resultado seria a ocupação de poros internos diminuindo a porosidade (Golditch 1938). Porém, não foram observadas as mesmas alterações na superfície das amostras.

Observa-se o mesmo comportamento em termos de absorção de água e, também, que o efeito de ataque ácido é mais efetivo que o efeito do cloreto de sódio.

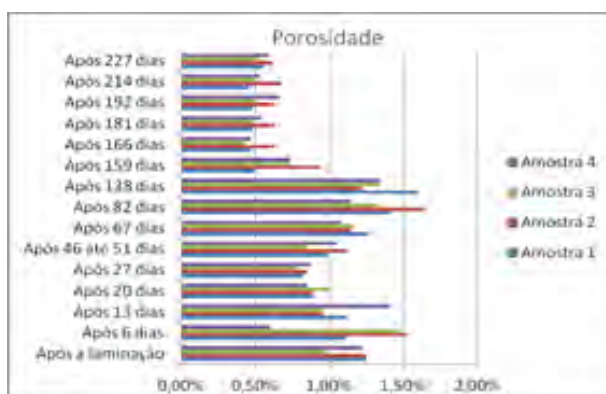


Figura 2: Porosidade (%).



Figura 3: Absorção de água (%).

### 4.2. Colorimetria

Os padrões a, b e L referentes a cor e G, referente ao brilho, foram, em média, 0,94, 8,57, 71,48 e 1,2 respectivamente, desde o começo até os últimos dias de ensaios, indicando não haver alterações cromáticas, principalmente relacionadas com oxidações sobre os minerais de ferro, podendo haver formações de sesquióxidos de ferro.

### 4.3. Composição Química por FRX Portátil

Em relação à composição química, observa-se na Tabela 1 que não houve variação significativa dos elementos durante os 230 dias de ataque químico. Os teores de silício estão na faixa de 83 %, alumínio 15%, ferro 1,5%, valores comumente encontrados para esse tipo de material, além de alguns elementos traços, como o Ti na faixa de 0,2 %.

**Tabela 1:** Composição química (%) das amostras.

<b>Amostra 2 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 mol.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>
1º dia	78,8	16,7	3,81	0,204
45º dia	79,1	14,2	5,56	0,371
90º dia	85	13,7	0,913	0,127
<b>Amostra 3 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,0 mol.L<sup>-1</sup>)</b>				
1º dia	81,7	16,5	1,42	0,227
45º dia	85,8	12,1	1,54	0,354
90º dia	84,1	14,1	1,19	0,31
<b>Amostra 1 com Na Cl (5%)</b>				
1º dia	81,4	16,3	1,91	0,299
45º dia	84	13,6	1,9	0,153
90º dia	81,1	16,7	1,88	0,104
<b>Amostra 4 com NaCl (10%)</b>				
1º dia	84,2	14,6	0,799	0,118
45º dia	83,5	13	2,86	0,239
90º dia	84,8	13,2	1,63	0,224

### 4.4. Dureza

Os valores da dureza das rochas foram entre 730 e 770 HLD nos primeiros dias de ensaios, ficando próximos de 770 HLD após mais de 90 dias, indicando que não houve alterações significativas, indicando não terem ocorrido mudanças estruturais na rocha causada que gerassem fragilidade e afetassem sua resistência mecânica.

## 5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o leptinito submetido à ação de ácido sulfúrico e cloreto de sódio parece apresentar alterações internas, provavelmente em relação ao ataque dos minerais menos estáveis na rocha. Isto poderá ser ou não corroborado com a análise petrográfica. Foi possível observar alterações nos valores de porosidade de 0,5% para 1,5% após a ação do ácido e alterações de absorção de água de 0,4% para 0,6%. No entanto, a composição química da rocha se manteve constante e os índices de dureza não foram alterados, indicando que a coesão da rocha e os padrões colorimétricos se mantiveram constantes. Sugere-se a continuação do estudo com o ataque de ácido e sal e com realização de análises petrográficas comparativas.

## 6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Giovani Pico por ter iniciado o projeto e ter ajudado no seu andamento, aos colegas do LACON, ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pelo suporte financeiro.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR 15845-2 :2015. **Rochas para revestimento. Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água.**

ALMEIDA, S., PORTO JR. R. (2012). **Cantarias e pedreiras históricas do Rio de Janeiro: instrumentos potenciais de divulgação das Ciências Geológicas.** TERRÆ DIDÁTICA – Instituto de Geociências – Unicamp, Campinas, num. 8(1), pp 3-23.

FRASCÁ, M.H.B.O. (2003), **Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento**, tese de doutoramento, USP, São Paulo – SP.

GOLDICH, S. S. (1938) **A study in rock-weathering**, Journal of Geology, 46, 17-58.

MANSUR, K L., CARVALHO, I.S., DELPHIM, C.F.M E BARROSO, E.V., (2008). **O gnaiss facoidal: a mais carioca das rochas** Anuário do Instituto de Geologia, UFRJ, Rio de Janeiro, v. 31, n. 2.

VICENTE, M.A., DELGADO-RODRIGUES, J., ACEVEDO, J., (1996) **Degradation and conservation of granitic rocks in monuments, Protection and Conservation of the European Cultural Heritage**, Bruxelas, Comissão Europeia, p. 471.

VILES, H.A. (1997), **Urban air pollution and the deterioration of buildings and monuments.** In: Brune, D., Chapman, D.V., Gruynne, M.D. e Paccyna, J. M., The global environment: science, technology and management. Weinheim: Scandinavian Science Publ, VCH, 599-609.

# CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CINEMÁTICA DO PROCESSO DE POLIMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS COM AUXÍLIO DE FERRAMENTA COMPUTACIONAL

## CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE CINEMATICS OF POLISHING PROCESS OF THE ORNAMENTAL ROCK WITH COMPUTATIONAL TOOL ASSISTANCE

**Rodrigo Lopes Arcanjo**

Aluno de Graduação da Engenharia Mecânica do 9º período, IFES  
Período PIBIC/CETEM: fevereiro a julho de 2018,  
rlopesarcanjo@gmail.com

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
leolysil@cetem.gov.br

### RESUMO

A realização do processo industrial de polimento de rochas ornamentais se baseia no conhecimento empírico, visto que os parâmetros operacionais das máquinas politrizes variam mediante a experiência do operador em lidar com os vários tipos de material rochoso. Contudo, existe um certo limite para tais parâmetros a serem adotados, uma vez que, dependendo dos valores inseridos, tem-se uma perda de qualidade da superfície polida, um maior consumo de água, energia, abrasivo e menor eficiência do processo como um todo. Assim, neste presente estudo foi analisado por meio de compilações no *software Matlabas* equações que regem a cinemática atuante, a fim de entender a influência de tais variações nos parâmetros operacionais e como as mesmas interferem no resultado final. Os resultados ora apresentados mostram a grande contribuição que este tipo de estudo pode dar a melhoria da qualidade do processamento industrial de rochas ornamentais e se configura como o primeiro passo para o real dimensionamento das variáveis da máquina nesse sistema de desgaste.

**Palavras chave:** polimento, cinemática, modelagem.

### ABSTRACT

The accomplishment of the industrial polishing process of dimension stones is based on empirical knowledge, since the operational parameters of polishing machines vary with the experience of the operator in dealing with the various lithotypes. However, there is a boundary to apply such parameters once depending on the entered values in the machines, it has been a loss of quality of the polished surface, increase of water consumption, energy, abrasive and decrease of the efficiency of the hole process. Thus, this present study was carried out through compilations of Matlab software the equations that controls the active cinematic, in order to understand the impacts of such variations at the operational parameters and how those influence the final outcome. The results presented here show the great contribution that this type of study can give to the improvement of the quality of the industrial processing of dimension stones and it is configured the first step for the real dimensioning of the variables of the machine in this wear system.

**Keywords:** polishing, cinematic, simulation.

## 1. INTRODUÇÃO

A compreensão do processo industrial de polimento de rochas ornamentais, que compreende fases de desgaste abrasivo de uma superfície rochosa em que existe uma íntima relação entre as muitas variáveis envolvidas no que tange a máquina, tipo litológico e abrasivo, ainda não é completa. O enfoque adotado pelo CETEM, que aborda tais etapas de processamento de rochas ornamentais à luz da Tribologia, tem contribuído para o esclarecimento dos fenômenos existentes no sistema de desgaste (tribossistema) que melhor representa essa etapa industrial (SILVEIRA et. al, 2017). O caráter multidisciplinar desse estudo imprime desafios no que se refere a determinação do rol de conhecimentos necessários para um efetivo avanço na aplicação de tais conceitos na área de rochas ornamentais. Dentre os grupos de variáveis que influem nos resultados final do polimento, as referentes à máquina de polir (politriz) é fator fundamental e que exige conhecimentos na área de engenharia mecânica (SOUZA, 2007). Aspectos relacionados a cinemática, variáveis operacionais, entre outros, têm grande impacto na definição de um modelo que melhor represente esse sistema de desgaste.

## 2. OBJETIVOS

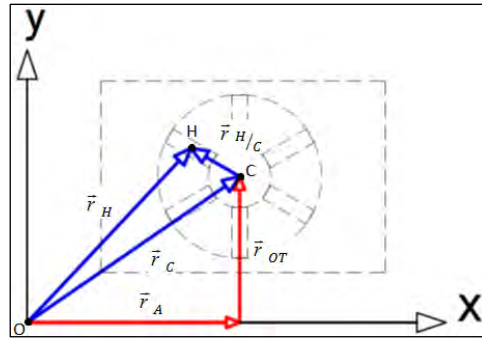
Analisar a influência dos parâmetros operacionais da máquina politriz com relação aos aspectos cinemáticos a fim de propor um modelo computacional que caracterize os principais fenômenos físicos existentes no processo de polimento de rochas ornamentais.

## 3. METODOLOGIA

Para realização do modelo computacional, foi utilizado o *software MatLab 2016a* que permitiu a modelagem do processo de polimento através dos parâmetros reais de entrada (velocidade de avanço, rotação do cabeçote, amplitude e frequência). A utilização de tal *software* proporcionou a criação de funções que possibilitaram a compilação de linhas de programações em resultados numéricos. Para a criação dessas funções, foram analisadas deduções de movimento relativo a partir de equações que descrevessem o comportamento das partículas abrasivas atuantes no processo de polimento. Assim, a cinemática de partículas segundo MERIAM & KRAIGE (2009) desenvolvem as relações que regem o deslocamento, a velocidade e a aceleração, tanto linear quanto angular, de pontos dentro do rebolo abrasivo enquanto esses se deslocam ao longo de trajetórias retas ou curvilíneas. Para este estudo, primeiramente foi analisado o conceito de movimento relativo onde considera-se a combinação de um sistema de referência móvel no ponto H com um sistema de referência fixo na origem (ponto O) que permitiu determinar o movimento absoluto em questão. O segundo passo foi determinar a trajetória de uma partícula abrasiva ao longo da superfície da chapa bem como sua área de varredura, o que culminou com determinação da velocidade efetiva, obtida a partir derivação da equação da trajetória. Posteriormente, a derivada temporal da velocidade efetiva permitiu a obtenção da aceleração da partícula abrasiva na componente tangencial, contudo, devido ao caráter circular do movimento do cabeçote da politriz fez-se necessário determinar a componente normal da aceleração para, enfim, obter a aceleração efetiva atuante. Como etapa final deste trabalho, foi encontrado o trabalho realizado pela politriz mediante a inserção dos dados de entrada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dado a posição de um ponto qualquer dentro do rebolo abrasivo (H) a cada incremento de tempo, pode-se obter um vetor que é descrita como a trajetória da partícula abrasiva conforme a Figura 1.



**Figura 1:** Componentes do vetor deslocamento.

Através dos vetores esboçados na Figura 1 que compõem o deslocamento da partícula abrasiva, pode-se escrever:

$$\vec{r}_H = \vec{r}_C + \vec{r}_{H/C} \quad (1)$$

Assim, são definidas as três componentes vetoriais presentes que são em relação ao movimento de avanço, a oscilação transversal e a rotação do cabeçote. Desta forma, a trajetória da partícula abrasiva em relação ao tempo é:

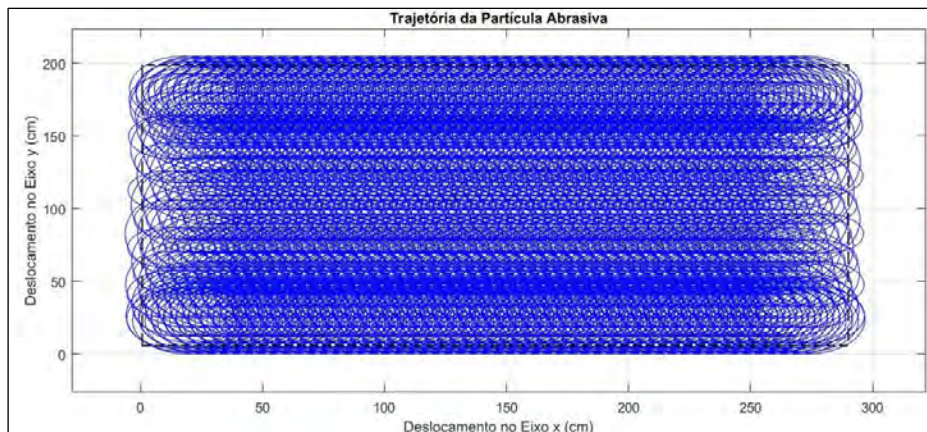
$$\vec{r}_H = [V_a t + \bar{r} \cos(\omega t)] i + [A/2 \sin(-2\pi f t) + \bar{r} \sin(\omega t)] j \quad (2)$$

Onde:  $V_a$ : velocidade de avanço do cabeçote (cm/s); A: amplitude de oscilação transversal (cm); f: frequência de oscilação transversal (Hz);  $\bar{r}$ : distância do ponto H em relação ao ponto C (cm);  $\omega$ : velocidade angular (rad/s); t: tempo de análise (s). Para fins de simulação, foram adotados primeiramente os seguintes parâmetros, de acordo com o que é usualmente definido pela indústria (Tabela 1):

**Tabela 1:** Parâmetros convencionais no setor de polimentos.

Velocidade de Avanço da Esteira (cm/s)	1.7
Rotação do Cabeçote (rpm)	500
Amplitude de Oscilação Lateral (cm)	160
Frequência de Oscilação Lateral (ciclos/min)	40

Considerando as variáveis adotadas na tabela supracitada, obteve-se o gráfico da trajetória da partícula abrasiva (Figura 2).



**Figura 2:** Trajetória da partícula abrasiva.

A velocidade da partícula abrasiva que percorre sobre a chapa, pode ser definida pela derivada temporal da função deslocamento encontrada na Equação 2, dessa forma:

$$\vec{v}_H = \dot{\vec{r}}_C = \dot{\vec{r}}_C + \dot{\vec{r}}_{H/C} \quad (3)$$

$$\vec{v}_H = [V_a - \bar{r} w \text{sen}(w t)] i + [\bar{r} w \text{cos}(w t) - \pi f A \text{cos}(-2\pi f t)] j$$

Assim, a velocidade escalar é a magnitude do vetor velocidade, denominada velocidade efetiva ou velocidade de riscamento, que pode ser obtida através do módulo da velocidade da partícula, a saber:

$$v_{\text{riscamento}} = \|\vec{v}_H\| \quad (4)$$

$$v_{\text{riscamento}} = \sqrt{[V_a - \bar{r} w \text{sen}(w t)]^2 + [\bar{r} w \text{cos}(w t) - \pi f A \text{cos}(-2\pi f t)]^2}$$

Sabendo que a velocidade da partícula é diretamente proporcional à distância do ponto H ao ponto O e a velocidade angular do cabeçote, tem-se:

$$\vec{v}_H = \bar{w} \vec{r}_{H/C} \quad (5)$$

Dessa forma, quanto maior for a distância da partícula abrasiva em relação ao centro do cabeçote, maior será a velocidade atuante da partícula sobre a superfície.

A aceleração da partícula pode ser obtida através da derivada temporal da velocidade efetiva obtida na Equação 4, contudo essa velocidade é um vetor tangente a trajetória, de modo que é conveniente transformar de coordenadas retangulares para coordenadas normal e tangencial devido ao caráter circular do movimento não retilíneo (BEER, 2012). Assim, aplicando a regra do produto, obteve-se:

$$\vec{a}_H = v_{\text{riscamento}} \frac{de_t}{dt} + \frac{dv_{\text{riscamento}}}{dt} e_t \quad (6)$$

Por dedução, obteve-se a aceleração da partícula em termos de coordenadas normal e tangencial.

$$\vec{a}_H = v_{\text{riscamento}} \dot{\theta} e_n + \dot{v}_{\text{riscamento}} e_t \quad (7)$$

Onde:

$$\dot{v}_{\text{riscamento}} = - \frac{(\bar{r} w \text{cos}(w t) - \pi f A \text{cos}(2\pi f t)) * 2(\bar{r} w^2 \text{sen}(w t) - 2A f^2 \pi^2 \text{sen}(2\pi f t)) + (2\bar{r} w^2 \text{cos}(w t)(V_a - \bar{r} w \text{sen}(w t)))}{2\sqrt{(\bar{r} w \text{cos}(w t) - \pi f A \text{cos}(2\pi f t))^2 + (V_a - \bar{r} w \text{sen}(w t))^2}}$$

Portanto, a aceleração efetiva da partícula abrasiva é:

$$\vec{a}_{\text{Efetiva}} = \sqrt{a_n^2 + a_t^2} \quad (8)$$

$$\vec{a}_{\text{Efetiva}} = \sqrt{(v_{\text{riscamento}} \dot{\theta})^2 + (\dot{v}_{\text{riscamento}})^2}$$

Considerando a quantidade de cabeçotes envolvidos no processo de polimento em rochas ornamentais, é conveniente analisar o trabalho que as mesmas realizam. Devido ao movimento de amplitude da oscilação transversal, tem-se uma aceleração por unidade de massa proveniente da ação de forças (SOUZA, 2007). Desta forma, por meio das componentes da aceleração e deslocamento referente a oscilação transversal, encontra-se o trabalho realizado pela politriz:

$$U_{OT} = \frac{(A\pi f)^2}{2} \left[ t + \frac{\text{sen}(-4\pi f t)}{4\pi f} \right] \quad (9)$$

Podemos inferir que quanto maior for a frequência de oscilação, maior é o trabalho realizado e consequentemente maior o consumo energético das politrizes. Além disso, tem-se maiores níveis de aceleração, o que significa maiores forças atuantes induzindo assim, tensões cíclicas nos elementos construtivos da politriz.

## 5. CONCLUSÕES

Na etapa de polimento, o que se espera alcançar é uma uniformidade de brilho ao longo de toda a chapa. Assim, não é vantajoso que o cabeçote atinja uma determinada área mais que outras. Desta forma, considerando a influência da rotação do cabeçote, pode-se concluir que quanto maior for tal velocidade mais trechos de sobreposição existirão. Além disso, maiores velocidades e acelerações estarão associadas, o que poderá comprometer a vida útil do equipamento. Analisando a influência da oscilação transversal, ele se configura como um fator primordial pois permite a obtenção do trabalho realizado e os impactos estimados no consumo energético. Ademais, mediante a variação de tal parâmetro tem-se uma perda significativa na área de varredura que o cabeçote consegue abranger sobre a placa. Como último parâmetro investigado, tem-se a velocidade de avanço que é importante por ditar a produtividade da empresa, de forma que, para maiores velocidades obtém-se maiores quantidades de chapas polidas por hora. Contudo, tal aspecto afeta diretamente a área de cobertura a ser polida. Uma vez que este estudo permitiu analisar o comportamento da politriz e principalmente a trajetória das partículas abrasiva, sugere-se para trabalhos futuros, definir o trabalho que a politriz realiza sobre uma chapa mediante a pressão de contato do cabeçote sobre a chapa e as propriedades intrínsecas do material rochoso a ser polido.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida (proc. 102558/2018-3), ao CETEM na figura do meu orientador Dr. Leonardo Lyrio da Silveira pelo companheirismo e os conhecimentos compartilhados inerentes ao setor de rochas ornamentais e ao meu professor do IFES Campus Cachoeiro de Itapemirim Dr. Markcilei Lima Dan por auxiliar nas pesquisas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEER, F.P. **Mecânica Vetorial para Engenheiros: Cinemática e Dinâmica**. 9ª edição, São Paulo: Makron Books, 2012, 779p.

MERIAN, J.L.; KRAIGE, L.G. **Mecânica para Engenharia – Dinâmica**. 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009. 536p.

SILVERA, L.L.L.; ALMEIDA, P.F.; BOLONINI, T.M.; SOUZA, M.L.; MACHADO, L.L.; PEIXOTO, S. C. **Contribuição para o Avanço Tecnológico da Fase de Polimento de Rochas Ornamentais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.

SOUZA, F. **Análise de Aspectos Cinemáticos do Processo Industrial de Polimento de Porcelanatos**. 2007. 128p. Tese (Doutorado Em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 128.p.2007.

# ESTUDO DE OTIMIZAÇÃO DO CIRCUITO DE BENEFICIAMENTO PARA O MINÉRIO FÓSFORO URANÍFERO DE SANTA QUITÉRIA

## STUDY OF OPTIMIZATION OF PROCESS FLOWSHEET TO THE SANTA QUITERIA'S PHOSPHATE-URANIUM ORE

**Suzanne Marques Freire de Mello**

Aluno de Graduação de Engenharia Metalúrgica, 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2018

**Elves Matiolo**

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

ematiolo@cetem.gov.br

**Amanda Soares de Freitas**

Co-Orientadora, Engenheira de Minas

amandasoaresdefreitas@yahoo.com.br

### 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 e 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  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  como depressores de apatita. Este trabalho tem como objetivo estabelecer um fluxograma otimizado de beneficiamento incluindo as etapas britagem, deslamagem e moagem. O objetivo deste trabalho é otimizar o circuito de preparação do minério previamente a etapa de flotação avaliado por Matiolo et al (2015) considerando a classificação do minério britado em 106  $\mu m$ , seguido de moagem da fração acima deste tamanho e deslamagem da fração passante. Neste conceito, apenas a lama natural é retirada do processo e a lama gerada na etapa de moagem segue para a etapa de flotação juntamente com a fração mais grossa do minério.

**Palavras chave:** apatita, operações unitárias, moagem, deslamagem.

### ABSTRACT

The flowsheet currently considered to the apatite concentration for the Santa Quitéria's ore was developed by CDTN in the 1980s and consists in the steps of crushing, grinding, desliming, bulk flotation of calcite and apatite followed by reverse flotation with the use of strong acids, specially  $H_3PO_4$  and  $H_2SO_4$  as apatite depressants. This work aims to establish an optimized processing flowchart including the steps of crushing, desliming, and grinding. This study prove that the inversion of units fractions before the flotation process considering the removal only of the natural slime without the removal of grinding's slime results in significant gains in the mass recovery of  $P_2O_5$ .

**Keywords:** apatite, unit operations, grinding, desliming.

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo dados fornecidos pela *United States Geological Survey* - USGS no ano de 2013 países como Estados Unidos, China e Marrocos (incluindo o Saara Ocidental) foram responsáveis por cerca de 70% da produção mundial de fosfato. (DNPM, 2014). No Estado de São Paulo encontram-se outras duas minas, no Estado da Bahia duas, uma no Estado de Tocantins e finalmente outras duas no Estado do Pará (DNPM, 2015).

O circuito de processo utilizado em escala industrial para a concentração de apatita em minérios de fosfato usualmente tem como sequência de operações unitárias a britagem, moagem até obtenção de  $P_{80}$  entre 106-150  $\mu\text{m}$ , deslamagem para remoção da fração abaixo de 10  $\mu\text{m}$  seguido de flotação aniônica de apatitas. Especificamente em relação a operação unitária de deslamagem, as principais plantas de concentração realizam a retirada da lama natural (proveniente do minério ROM) e da lama gerada (produzida após a moagem secundária) em circuitos separados. A retirada da lama previamente a flotação é fundamental devido ao caráter deletério desta fração para a etapa de flotação de apatita. Matiolo et al (2015) realizaram estudos de processo focados na concentração da apatita do minério de Santa Quitéria. A etapa de preparação do minério previamente a flotação consistiu na britagem primária <3,36 mm, seguida da moagem de todo o minério ( $P_{80}$  em 106  $\mu\text{m}$ ), peneiramento cuja fração *oversize* (> 44  $\mu\text{m}$ ) foi enviada para flotação de grossos, e a fração *undersize* (<44  $\mu\text{m}$ ) foi deslamada gerando um *overflow* <10 $\mu\text{m}$  descartado em forma de lama e *underflow* (>10 $\mu\text{m}$  e <44 $\mu\text{m}$ ) de alimentação para flotação denominada "finos". Neste conceito, a lama gerada e a lama natural foram juntas e retiradas do processo em uma única operação unitária, o que levou a grandes perdas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (acima de 15%) na fração do minério abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . O objetivo deste trabalho é otimizar o circuito de preparação do minério previamente a etapa de flotação avaliado por Matiolo et al (2015) considerando a classificação do minério britado em 106  $\mu\text{m}$ , seguido de moagem da fração acima deste tamanho e deslamagem da fração passante. Neste conceito, apenas a lama natural é retirada do processo e a lama gerada na etapa de moagem segue para a etapa de flotação juntamente com a fração mais grossa do minério.

## 2. METODOLOGIA

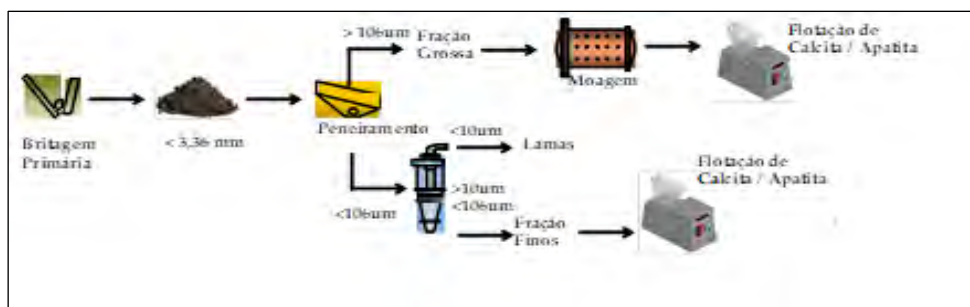
### 2.1. Minério

Foi utilizada uma amostra de minério de aproximadamente 500 kg que foi enviada ao CETEM pela INB em tambores. A amostra foi britada em britador de mandíbulas até a obtenção de material 100% em 3,36 mm foi homogeneizada e 3 alíquotas foram retiradas para: análise química através da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX); análise mineralógica quantitativa através da técnica de Difratometria de raios X (Refinamento de *Rietveld* (DRX) e para a análise de distribuição granulométrica.

### 2.2. Operações Unitárias: Peneiramento, Deslamagem e Moagem

Após a etapa de britagem, a preparação da amostra para os ensaios de flotação consistiu em uma etapa de peneiramento na malha de 106 $\mu\text{m}$  na qual foi obtida uma fração com tamanho entre o *top size* da amostra até >106 $\mu\text{m}$ . Essa fração após moagem em 106  $\mu\text{m}$  foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração "grossa". A fração obtida no peneiramento <106 $\mu\text{m}$  foi deslamada em hidrociclone de 40 mm e dois estágios. A fração com tamanho <106 $\mu\text{m}$  e > 10  $\mu\text{m}$  foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita e apatita e denominada de fração "fina". A fração abaixo de 10  $\mu\text{m}$  foi descartada como rejeito do processo na forma de "lamas". A Figura 1 apresenta o fluxograma de processo aplicado para a preparação da amostra para a etapa de flotação.





**Figura 1:** Fluxograma de processo aplicado para a preparação da amostra para a etapa de flotação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

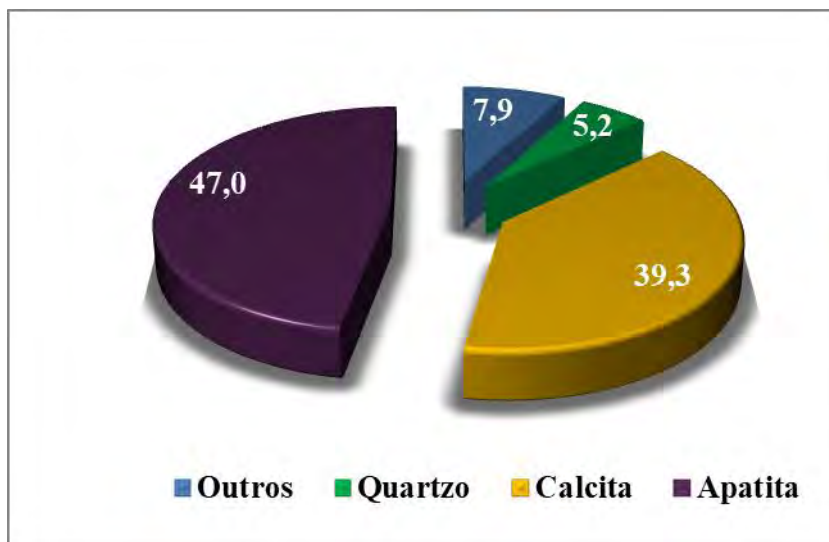
#### 3.1. Caracterização do Minério

A Tabela 1 apresenta a análise química e de perda ao fogo (PPC) da amostra global. O teor de  $P_2O_5$  analisado foi de 18%, e o teor de CaO em torno de 48%. Em relação aos principais elementos contaminantes destacam-se os teores de  $SiO_2$  de 8% e o teor de  $Al_2O_3$  de 3%.

**Tabela 1:** Análise química e de perda ao fogo (PPC) da amostra ROM do minério de Santa Quitéria.

CaO/ $P_2O_5$	Teor (%)							
	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$P_2O_5$	CaO	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	U
2,7	0,56	2,7	8,4	17,8	47,7	0,15	2,1	0,09

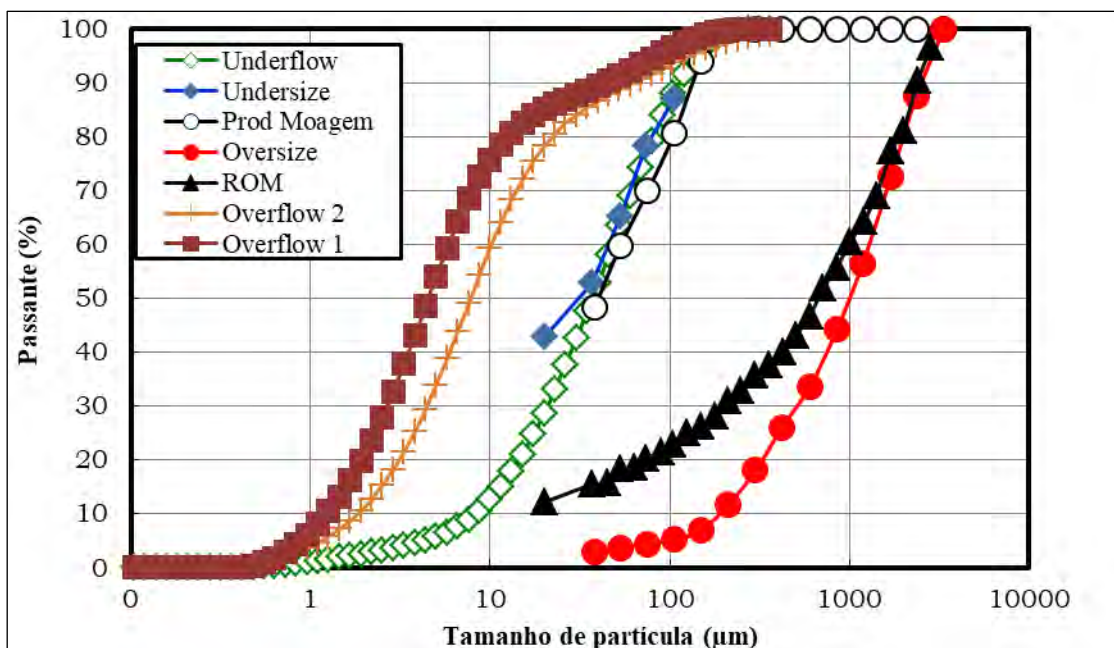
A caracterização mineralógica da amostra identificou que as principais fases minerais presentes são: Apatita- (CaF), representando 47% do total da amostra, calcita com 39% e quartzo 5%, perfazendo em torno de 91% do total da amostra. A figura 2 ilustra tais resultados.



**Figura 2:** Caracterização mineralógica da amostra ROM.

#### 3.2. Operações Unitárias: Peneiramento, Deslamagem e Moagem

A figura 3 mostra a curva de distribuição granulométrica dos produtos do peneiramento (*oversize* e *undersize*); da deslamagem (*overflow* e *underflow*) e do produto da moagem. O produto *undersize* obtido no peneiramento apresentou  $P_{80}$  em  $75\mu m$ . As frações lama, fina e grossa apresentaram  $d_{50}$  de  $8\mu m$ ,  $37\mu m$  e  $106\mu m$ , respectivamente.



**Figura 3:** Curva de distribuição granulométrica dos produtos do peneiramento, deslamagem e moagem.

A Tabela 2 apresenta o balanço de massa e metalúrgico do produto da moagem (grossos), *overflow* (lama) e *underflow* (finos). Ao redor de 7% da massa e entorno de 3,5% do  $P_2O_5$  foram perdidos na fração lama. Em relação às frações grossa e fina, a distribuição em massa foi de 77% e 16% respectivamente e a de  $P_2O_5$  foi de 15% e 82%. O teor de  $P_2O_5$  analisado para a fração fina e grossa é de 16% e 14% respectivamente.

**Tabela 2:** Balanço de massa e de  $P_2O_5$  da etapa de preparação do minério.

Fluxo	Recuperação (%)			Teor (%)	
	Massa	$P_2O_5$	$P_2O_5$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
Lamas	6,6	3,5	9,3	28,3	12,2
Finos	16,5	14,5	15,7	10,1	4,2
Grossos	76,9	82,0	19,0	10,3	1,7

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por Matiolo et al., (2015). É possível observar que ao redor de 18% da massa em torno de 16% de  $P_2O_5$  foram perdidos na fração lama. O teor de  $P_2O_5$  analisado na fração lama foi bastante elevado (14%) o que explica a grande perda de apatita observada nesta fração. Em relação às frações grossa e fina, a participação em massa foi de 46% e 35% respectivamente e a distribuição do  $P_2O_5$  foi de 35% e 48%. O teor de  $P_2O_5$  analisado para a fração fina e grossa é praticamente o mesmo, ficando entre 16-17%.

**Tabela 3:** Balanço de massa e de  $P_2O_5$  obtidos no estudo de Matiolo et. al.

Fluxo	Recuperação (%)			Teor (%)	
	Massa	$P_2O_5$	$P_2O_5$	$SiO_2$	$Al_2O_3$
Lamas	18,2	16,4	14,7	10,5	4,0
Finos	35,4	34,7	16,0	8,0	2,8
Grossos	46,4	48,9	17,2	6,1	1,3

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a alteração no circuito de preparação previamente a flotação do minério de Santa Quitéria considerando apenas a retirada da lama natural sem a retirada da lama gerada após a etapa de moagem leva a ganhos significativos na recuperação de massa de  $P_2O_5$ . Esse conceito pode ser levado em consideração para futuros estudos de processo em escala piloto com amostras de minério do depósito de Santa Quitéria.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente. Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM/MCTIC pelo suporte financeiro e infraestrutura; às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e à Yara-Galvani pela doação da amostra e pela permissão para publicação deste trabalho; a toda equipe da COAM pelo suporte, e aos meus orientadores pelo ensino tornando possível a execução deste.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, J.A.; FURTADO, J.R.V. Flotação Reversa Aplicada ao Minério Fósforo-uranífero de Itaitaia- CE. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 1985, Natal - RN. **Proceedings do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Brasil: Natal, 1985.

FONSECA, S.D. Fosfato. In: Sumário Mineral. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Brasília, Brasil. 2014, v.34 p.76,77.

FONSECA, S.D. Fosfato. In: Sumário Mineral. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). Brasília, Brasil. 2015, v.35 p.70,71.

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. **Proceedings do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Brasil: Poços de Caldas, 2015.

# CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA ROCHA FLOGOPITITO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA.

## CHARACTERIZATION AND THERMAL MODIFICATION OF THE FLOGOPTITE ROCK FOR APPLICATION IN AGRICULTURE.

**Tainara Cristina de Assis**

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 5º período,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Julho de 2017 a Julho de 2018,  
tainara.deassis@gmail.com

**Adão Benvindo da Luz**

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.  
adaobluz@cetem.gov.br

**Adriana de Aquino Soeiro Felix**

Co-orientadora, Química Industrial, D.Sc  
adriana.soeiro@ifrj.edu.br

### RESUMO

O Brasil possui um grande potencial agrícola, porém sua produção é encarecida pelo baixo teor de potássio em seu solo o que gera uma grande necessidade de importação já que esse nutriente é importante para diferentes processos enzimáticos de diversas culturas, essa grande importação gera um encarecimento da produção alimentícia. Visando um barateamento dessa produção realizou-se estudos com rochas com alto teor de potássio para serem aplicadas como fertilizantes alternativos. Uma das rochas estudadas foi o Flogoptito que possui cerca de 8.26% de  $K_2O$  em sua composição química teor esse que é explicado pela presença do mineral flogoptita. Ao realizar-se ensaios de calcinação nas temperaturas de 600, 900 e 1200°C com adição de 10% de CaO e ensaios de extração com ácido cítrico  $0,1\text{molL}^{-1}$  observou-se se um aumento da solubilidade do nutriente de 449,86 ppm da amostra *in natura* para 4139.76 ppm para amostra calcinada a 1200°C com 10% CaO é extraída durante 24 horas. E esse aumento de quase dez vezes da solubilidade do nutriente confirmou a expectativas sobre a possível aplicação de rochas com alto teor de potássio como fontes alternativas das nutrientes para agricultura.

**Palavras chaves:** Flogoptito, potássio, alteração estrutural, solubilidade.

### ABSTRACT

Brazil has a great agricultural potential, but its production and the low potassium content in its soil, which generates a great need of importation since this nutrient is important for different enzymatic processes of diverse cultures, this great import generates an increase of the production. Aiming at a lowering of this production studies were carried out with rocks with high potassium content to be applied as alternative fertilizers. One of the studied rocks was the Flogoptito that has about 8.26% of  $K_2O$  in its chemical composition content which is explained by the presence of the mineral flogoptite. When calcination tests were carried out at temperatures of 600, 900 and 1200 ° C with addition of 10% CaO and 0.1 mol L<sup>-1</sup> citric acid extraction experiments it was observed whether an increase in nutrient solubility of 449.86 ppm of the sample *in nature* to 4139.76 ppm for sample calcined at 1200 ° C with 10% CaO is extracted for 24 hours. And this almost ten-fold increase in nutrient solubility has confirmed expectations about the potential application of high potassium rocks as alternative sources of nutrients for agriculture.

**Keywords:** Phlogopitite, potassium, structural change, solubility.

## 1. INTRODUÇÃO

Apesar da importância do setor agroindustrial para a economia, o solo brasileiro apresenta dificuldades para o maior desenvolvimento deste setor. Como apontam Felix e colaboradores (2017), o solo brasileiro é ácido e deficiente em nutrientes, de modo que o Brasil importa mais de 50% dos fertilizantes consumidos no país como modo de aumentar a oferta de alimentos e biocombustíveis.

As plantas precisam de uma série de elementos químicos para o seu bom desenvolvimento. Um destes elementos é o potássio, objeto deste trabalho, e macronutriente essencial para a vida. A fim de resolver a deficiência de nutrientes do solo e o bom desenvolvimento natural da produção agrícola, o potássio precisa ser adicionado ao solo.

Os dados de Luz e colaboradores (2010) sobre importação de fertilizantes no Brasil mostram uma taxa de 90% quando se analisa a importação de fertilizantes à base de potássio. Segundo Oliveira (2015), no ano de 2014 o Brasil ocupou a 10ª ocupação mundial em reservas de potássio e a 11ª colocação em relação à produção mundial, com reservas oficiais encontradas nos estados de Sergipe e Amazonas. Contudo, a produção de potássio no Brasil não supre a alta demanda interna, de modo que o Brasil é também um grande importador de potássio fertilizante.

O Flogopitito da Serra de Carnaíba-BA faz parte do grupo das micas e apresenta-se na forma lamelar, onde duas camadas tetraédrica de  $\text{SiO}_2$  envolve uma camada octaédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que quando o Si é substituído isomorficamente por Al, gera um total de carga negativa que é compensado por cátions como o K. A composição química dessa rocha possui cerca de 8,2% de  $\text{K}_2\text{O}$  devido a presença da fase cristalina rica em  $\text{K}^+$  flogopita  $[\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$  e por essas características pode ser empregado como uma fonte alternativa de  $\text{K}^+$  para a agricultura.

## 2. OBJETIVOS

O propósito deste trabalho foi avaliar, por meio da alteração estrutural da rocha Flogopitito, o aumento da solubilidade do íon  $\text{K}^+$  para que a mesma possa ser utilizada na agricultura como um fertilizante alternativo.

## 3. METODOLOGIA

Os procedimentos utilizados neste trabalho para modificar a estrutura da rocha flogopitito, com o objetivo de torná-la propícia a aplicação na agroindústria, englobam processos de amostragem, preparação e caracterização tecnológica, além de, ensaios de calcinação da rocha com e sem a adição de fundente e ensaios de extração em solução ácida.

No processo de amostragem, a rocha *in natura* foi fragmentada, quarteada e cominuída. Em seguida o material foi homogeneizado em pilha prismática de onde retirou-se alíquotas de 20 Kg e a partir dessas alíquotas fez-se uma nova pilha de homogeneização da qual retirou-se novas alíquotas, de 1 Kg que foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional no infravermelho (IV), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas alíquotas já caracterizadas foram as utilizadas nos ensaios desse trabalho.

A amostra de flogopitito *in natura* foi submetida a ensaios de extração e calcinação, os parâmetros avaliados na calcinação foram a temperatura e a adição de material fundente. Assim, as calcinações ocorreram durante 4 h nas temperaturas de 600, 900 e 1.200 °C com e sem adição de 10% m/m de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) Após a calcinação as amostras foram submetidas a choque térmico, sendo colocada em contato com água destilada na temperatura ambiente. As amostras calcinadas foram encaminhadas aos ensaios de extração em mesa agitadora orbital a 200 r.p.m em solução de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) a 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  durante 24, 48 e 96 h. Os produtos calcinados e extraídos foram analisados por meio por espectrometria de adsorção atômica por chama (AAS), DRX e IV.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização tecnológica da rocha flogopitito *in natura* por meio da FRX determinou que esta rocha é composta principalmente por: 10% m/m de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 39,9% m/m de  $\text{SiO}_2$ , 17,55% m/m de  $\text{MgO}$ , 8,60% m/m de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 8,26% m/m de  $\text{K}_2\text{O}$ , 0,54% m/m de  $\text{CaO}$ .

Para avaliar a composição mineralógica da amostra, utilizou-se a DRX. De acordo com os resultados foi possível observar que a rocha é composta, principalmente, pelo mineral flogopita  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ .

Ao analisar os resultados de IV, foram observadas no espectro as bandas características da flogopita  $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ , vibrações referentes as ligações O-H na região de  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-Si em  $1.072\text{ cm}^{-1}$  e bandas características das vibrações das ligações Al-OH em  $942\text{ cm}^{-1}$ , Al-O-Si entre  $660\text{-}729\text{ cm}^{-1}$ , e Al-O em  $817\text{ cm}^{-1}$ .

De acordo com a MEV o flogopitito possui estrutura lamelar atribuída a presença da mica flogopita na rocha.

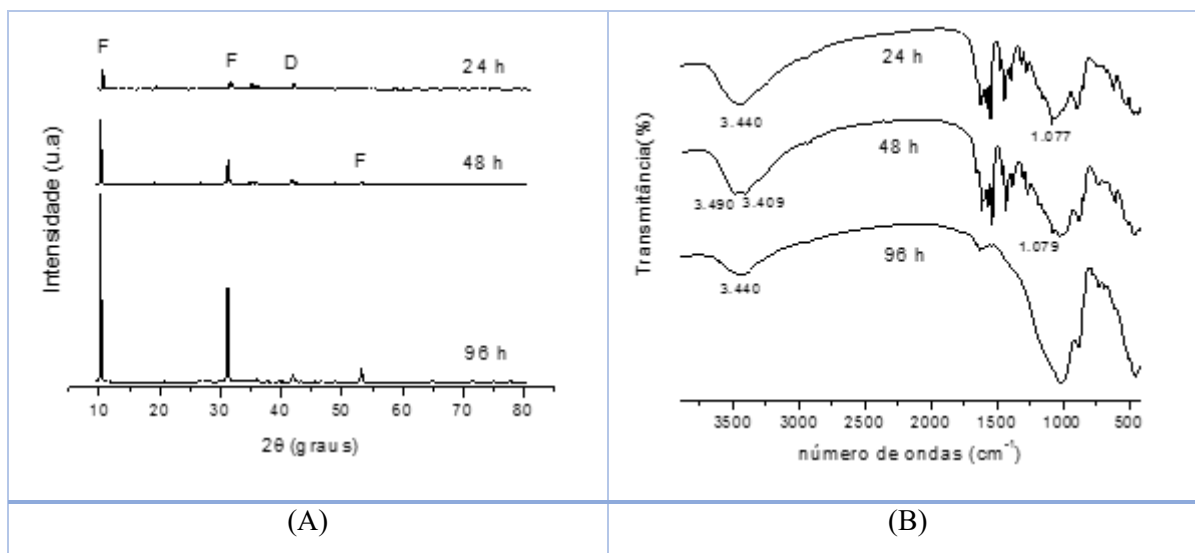
A análise dos ensaios de extração da amostra *in natura* por AAS, mostrou que apenas 450 ppm, de todo o potássio presente, está solúvel. Desse modo, com o objetivo de aumentar a solubilidade do nutriente, realizou-se a adição de  $\text{CaO}$ , material fundente que é aplicado com o intuito de aumentar a solubilidade das fases cristalinas nas quais o potássio está inserido, e, assim, ensaios de calcinação foram realizados. As amostras calcinadas foram submetidas a choque térmico, pois o resfriamento lento pode favorecer a formação de ligações químicas com o potássio inserido.

Após a adição de  $\text{CaO}$ , dos ensaios de calcinação e de extração, os melhores resultados foram obtidos quando a amostra foi calcinada a  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$  na presença de material fundente e extraída por 24, 48 e 96 h. Para essas amostras obteve-se, respectivamente, os seguintes valores de  $\text{K}^+$  solúvel, 4.140, 2.248 e 1.248 ppm.

Esse aumento da solubilidade do nutriente pode ser explicado ao analisar os DRXs e os IVs das amostras tratadas. Os DRXs das amostras (Figura 1A) mostraram que além não ter ocorrido a formação de novas fases cristalinas com o potássio incorporado, ainda houve uma queda na intensidade dos picos de flogopita que possui  $\text{K}^+$  em sua estrutura cristalina. Essa queda na intensidade dos picos ocorreu, pois durante a calcinação houve ruptura da estrutura do mineral flogopita e um rearranjo da estrutura desse mineral em uma outra forma mais solúvel, na qual o potássio está mais acessível.

Além disso, pode-se observar nos difratogramas (Figura 1A) a ocorrência da fase diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), fase cristalina estável rica em cálcio. O surgimento de um pico característico de baixa intensidade dessa fase no DRX, indica que houve pouca incorporação de cálcio na rede cristalina dos materiais formados após o tratamento das amostras nesse trabalho. Sendo assim, esses resultados indicam que o cálcio foi incorporado pela estrutura mais solúvel, que também absorveu o potássio inicialmente. Essas evidências serão confirmadas a seguir pelos resultados obtidos por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

O rearranjo da fase flogopita, também foi confirmado ao observar-se os IV das amostras (Figura 2A), pois há uma queda na transmitância (%) da banda próxima a  $3.500\text{ cm}^{-1}$ , que é característica das ligações O-H presentes nessa fase cristalina. Pode-se observar também nos IVs banda próxima a  $1.072\text{ cm}^{-1}$  característica da formação de rede vítrea, isto é, ligações Si-O-Si, o que também contribui para a hipótese do rearranjo estrutural durante os ensaios de calcinação.



**Figura 1:** Amostras de flogopitito calcinadas a 1.200 °C por 4 h com 10% m/m de CaO e extraídas com  $C_6H_8O_7$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24, 48 e 96 h. Em (A) DRXs,  $Co(K\alpha)$ , e, em (B) IVs. F = Flogopita ( $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ ) e D = Diopsídio ( $CaMgSi_2O_6$ )

E ao analisarmos os resultados obtidos após as extrações analisou-se que para amostras com o mesmo tratamento térmico e mesma massa adicionada de material fundente observou-se uma queda na solubilidade do nutriente com o aumento do tempo de contato entre a solução extratora e amostra. Essa queda da solubilidade pode ser explicada por meio da análise dos resultados de DRX quando percebemos que há aumento progressivo na intensidade dos picos da flogopita. Esse dado indica que com o aumento do tempo de extração há diminuição na tendência de incorporação de potássio pela rede mais solúvel. Logo, quando o material é calcinado em temperaturas mais altas observa-se diminuição na solubilidade do potássio.

## 5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados o teor de íons  $K^+$  na amostra in natura era de 450 ppm após o tratamento térmico a 1.200 °C por 4h com 10% m/m de fundente CaO e 24 h de extração com  $C_6H_8O_7$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  o teor obtido foi de 4.140 ppm. Desse modo, conclui-se que o tratamento realizado com o flogopitito foi satisfatório no que tange o aumento da solubilidade do nutriente potássio.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha co-orientadora neste trabalho Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva do IQ/UFRJ, as Professoras Fernanda Veronesi do IQ/UFRJ pelas análises de AAS e Carla Napoli Barbato do IFRJ-Duque de Caxias pela interpretação de alguns dados, ao CNPq pela bolsa PIBIC e pelo financiamento do projeto Número 424596/2016-4, ao CETEM e ao IQ-UFRJ pela oportunidade e infraestrutura laboratorial e aos companheiros de pesquisa no laboratório por todas trajetórias durante esse período de pesquisa.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

FELIX, A. A. S.; FRANÇA, S.C.A.; RONCONI, C.M.; SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B. & SILVA, D.S. Flogopitito da Bahia como fonte de potássio para a agricultura brasileira. In: II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste.

FELIX, A.A.S. Síntese e caracterização estrutural de minerais com liberação controlada de potássio. Tese de Doutorado em Química. Rio de Janeiro: Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), 2014.



# APLICAÇÃO DE RESINA POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA NO PROCESSO DE ENVELOPAMENTO DE BLOCOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

## APPLICATION OF POLYURETHANE RESIN BASED ON CASTOR OIL IN THE DIMENSION STONE BLOCK RESIN INFUSIONPROCESS

**Taynara Lobato Moreira**

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas do 6º período, IFES  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018,  
taynaralmoreira@hotmail.com

**Leonardo Luiz Lyrrio da Silveira**

Orientador, Geólogo, *D.Sc.*  
leolysil@cetem.gov.br

### RESUMO

A técnica de envelopamento de rochas ornamentais consiste em envolver o bloco com camadas de resina epoxídica com cargas minerais e mantas de fibra de vidro. A crescente demanda por inovações tecnológicas sustentáveis, que contribua para o aumento da ecoeficiência do setor mineral, exige a busca por alternativas ecológicas. No que se refere ao processo de envelopamento dos blocos das rochas ornamentais, a substituição da resina epóxi por uma poliuretana à base de óleo de mamona, além de proporcionar um diferencial mercadológico, aumentará a competitividade da indústria nacional ao exportar chapas tendo um produto de origem vegetal compondo uma fase de seu processamento. Para a realização desta pesquisa, foram comparados os valores de resistência à tração obtidos em três litotipos, sendo esses um quartzito, um jaspelito e um pegmatito, resinados com epóxi e poliuretana. Os resultados obtidos corroboraram trabalhos anteriores que mostraram uma íntima relação entre a resistência à tração com a composição mineralógica da rocha. Rochas silicáticas apresentam maiores valores dessa variável quando envelopadas com resina epoxídica. Porém, os maiores resultados obtidos em duas das três rochas estudadas foram quando as mesmas foram envelopadas com resina de mamona sem carga. Tal constatação permite inferir que a substituição da resina epóxi por poliuretana de mamona é viável, porém necessitando ainda de maior detalhamento.

**Palavras chave:** Envelopamento, resina, poliuretana, mamona.

### Abstract

The enveloping technique of dimension stones consists of wrapping the block with layers of epoxy resin with mineral fillers and fiberglass blankets. The growing demand for sustainable technological innovations, which contribute to increasing the eco-efficiency of the mineral sector, requires the search for ecological alternatives. As regards the process of enveloping the blocks of dimension stones, the replacement of epoxy resin for an oil-based polyurethane of castor bean, besides providing a market differentiator, will increase the competitiveness of the national industry to export slabs having a product of vegetable origin as part of the process. To carry out this survey, were compared the tensile strength values obtained in three lithotypes: a quartzite, a jaspelite and a pegmatite, all epoxy and polyurethane resinated. The results corroborate previous work that showed a close relationship between the tensile strength with the mineralogical composition of the stone. Silicate rocks present higher values of this variable when enveloped with epoxy resin. However, the best results in two of the three rocks studied were when they were enveloped with castor bean resin. This finding allows us to infer that the substitution of epoxy resin by castor bean polyurethane is feasible, but still requires more detail.

**Keywords:** Enveloping, resin, polyurethane, castor oil.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil exportou no ano de 2017 cerca de 2,36 milhões de toneladas de rochas ornamentais para 117 países, onde os três principais destinos foram EUA, China e Itália. O estado do Espírito Santo respondeu por 81,7% do total do faturamento e 76,2% do total do volume físico dessas exportações (ABIROCHAS, 2018). Esses dados mostram a importância do setor de rochas ornamentais para a economia do País.

O desenvolvimento de técnicas para o beneficiamento primário das rochas ornamentais, como o envelopamento dos blocos, possibilitou em um melhor tratamento dos materiais, principalmente daqueles considerados frágeis e de baixa coesão como, por exemplo, alguns mármore, quartzitos e os pegmatitos. O procedimento de envelopar o bloco antes do processo de serragem tem o objetivo de aumentar a resistência físico-mecânica do material a fim de garantir que as chapas obtidas não se fraturem.

O sistema de reforço é composto por uma mistura de resina epóxi com cargas minerais e também por mantas de fibra de vidro que, em conjunto, envolvem o bloco. Não existem parâmetros na literatura que definam um valor mínimo de adesividade do sistema resina/rocha que assegure a eficiência do envelopamento. A resina epóxi utilizada pela indústria é composta por matéria prima de origem mineral e não renovável, e ainda, possui em sua composição Bisfenol A e Epicloridrina, compostos que não são consonantes com a temática do desenvolvimento sustentável almejado por todos os setores industriais da atualidade. Na busca pela ecoeficiência do mercado de rochas ornamentais, percebeu-se a necessidade de encontrar um processo alternativo para o envelopamento dos blocos, que é a substituição da resina epóxi por uma resina atóxica a base de vegetal que, além de tornar a atividade laboral mais segura, agregue valor ao produto final representando um diferencial mercadológico em nível mundial das rochas ornamentais brasileiras.

Estudos preliminares do uso de uma resina poliuretana à base de óleo de mamona no envelopamento de blocos de rochas ornamentais, realizados em um mármore e um quartzito, apresentaram resultados promissores, cujos valores de resistência à tração dos sistemas de reforço compostos por resina epóxi em comparação com a resina de mamona nesses materiais mostraram diferenças. Isso se deve, principalmente, a composição mineralógica das rochas, visto que a rocha de composição silicática (quartzito) apresentou maiores valores de resistência à tração quando resinada com resina epoxídica, enquanto que o sistema resina vegetal/mármore apresentou maiores valores nesse quesito. Dessa forma, pode-se inferir que as características petrográficas de cada rocha, bem como zonas de fraquezas e grau de alteração dos mesmos atuam como fatores condicionantes para a adesividade do sistema resina/rocha (SILVEIRA, et. al, 2018).

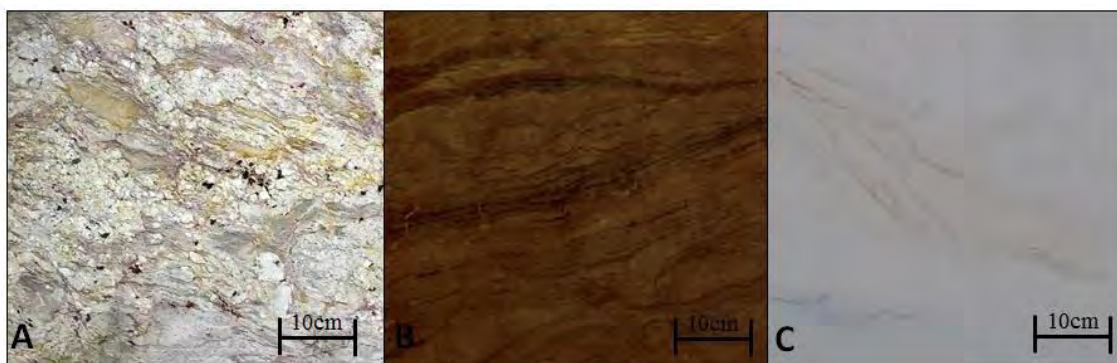
## 2. OBJETIVOS

O objetivo dessa pesquisa é contribuir na continuação do estudo desenvolvido pelo Núcleo Regional do Cetem no Espírito Santo (NR-ES) que visa analisar a viabilidade de substituição da resina epóxi por poliuretana de mamona no processo de envelopamento de blocos de rochas ornamentais, por meio da medição da resistência à tração de três tipos litológicos de composição silicática.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais

Para a realização dessa pesquisa, foram selecionados três tipos litológicos de composição silicática compadões texturais e estruturais específicos, e que comumente são envelopados pela indústria devido à fragilidade que tais materiais apresentam no processo de serragem. Foram coletadas 18 amostras ao todo, cortadas em placas quadradas com dimensões de 50 cm de aresta e com 5 cm de espessura. Foram utilizadas seis amostras de cada rocha, sendo estas um pegmatito, um jaspelito e um quartzito conhecidos comercialmente como *Typhoon Bordeaux*, *Bronzite* e *Sky Gold*, respectivamente (Figura 1).



**Figura 1:** Amostras das rochas *Typhoon Bordeaux* (A), *Bronzite*(B) e *Sky Gold*(C).

Para o sistema de reforço as resinas utilizadas foram de dois tipos, a primeira epoxídica e a segunda poliuretana à base de óleo de mamona. Como cargas minerais foram utilizadas talco e calcário, juntamente com a manta de fibra de vidro que também é usada no processo de envelopamento realizado pela indústria. Para a realização dos furos nas amostras, utilizou-se uma serra copo de bancada que pertence as IFES campus Cachoeiro de Itapemirim, e para o ensaio de resistência à tração usou-se o aparelho de arrancamento com manômetro digital acoplado de marca Solotest.

### 3.2. Método

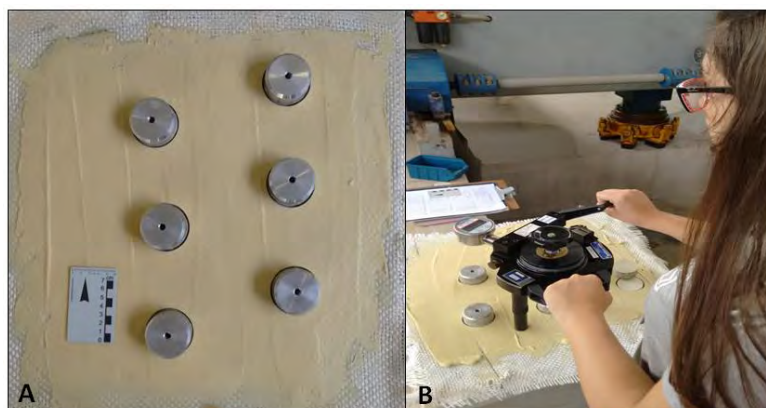
No processo de preparação das amostras foram definidos seis traços a serem trabalhados conforme a Tabela 1. Para a resina de mamona seguiu-se as recomendações do fabricante, que é relação polioliol e pré-polímero 1:1.2. Para a resina epóxi e as cargas minerais adotou-se a proporção utilizada pelos profissionais que realizam o envelopamento na indústria, que é resina e endurente 1:0.5.

**Tabela 1:** Composição dos traços utilizados nessa pesquisa.

Traços	RE (g)	Catalisador (g)	RPMP (g)	RPMP (g)	Talco (g)	Calcário (g)	MFV (camada)
T1	110	55	-	-	-	-	-
T2	110	55	-	-	88	176	-
T3	110	55	-	-	88	176	1
T4	-	-	75	90	-	-	-
T5	-	-	75	90	88	176	-
T6	-	-	75	90	88	176	1

Legenda: RE - Resina epóxi; RPMP – Resina poliuretana de mamona (poliol); RPMP (g) - Resina poliuretana de mamona (pré-polímero); MFV - Manta de fibra de vidro.

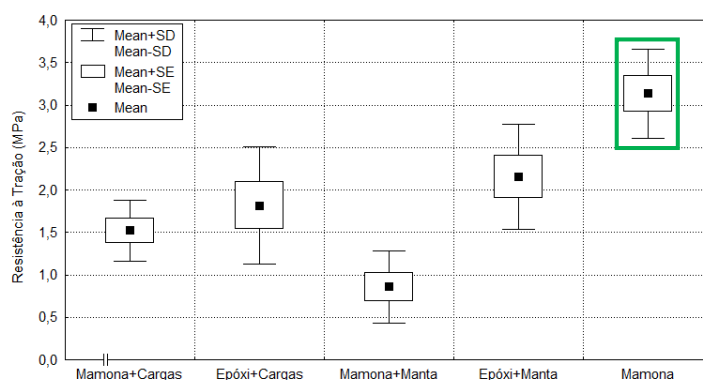
Para a aplicação das resinas, as amostras de rocha foram inicialmente limpas com vista a retirar resíduos a fim de proporcionar uma maior aderência do sistema de reforço na rocha. O tempo de cura para cada traço foi de, no mínimo, 48 horas e a norma utilizada foi a ABNT NBR 13528:2010 - "Revestimento de paredes de argamassas inorgânicas - Determinação da resistência de aderência à tração" (Adaptada). Foram realizados seis furos com 50mm de diâmetro, espaçamento mínimo de 60mm entre cada furo e profundidade de aproximadamente 5mm. Em seguida, as amostras foram novamente limpas para a colagem das pastilhas e após 24 horas de espera para a fixação, efetuou-se o ensaio de resistência à tração com auxílio do equipamento de arrancamento que fornece as cargas de ruptura pelo manômetro digital (Figura 2).



**Figura 2:** Amostra pronta para o ensaio de resistência à tração (A) e ensaio de arrancamento sendo realizado (B).

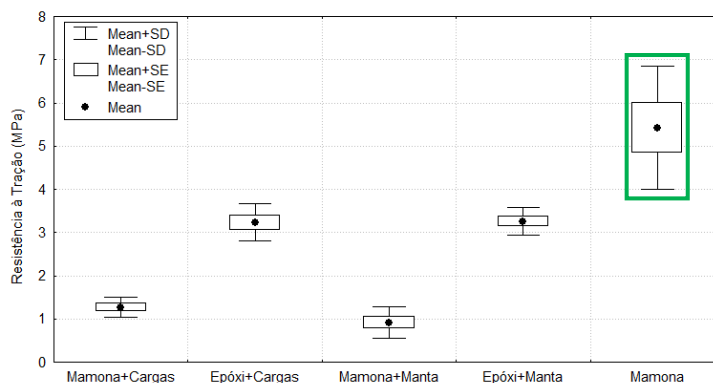
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos a seguir mostram os resultados obtidos nos ensaios de arrancamento realizados para as três rochas ornamentais estudadas. Vale ressaltar que as rochas quando resinadas com epóxi apenas não apresentaram cura total até depois de 30 dias. Por isso que nos gráficos a seguir não apresentam tais resultados. A resina poliuretana de mamona apresentou os melhores resultados de resistência à tração no pegmatito. Além da dispersão dos valores terem ficado em limites similares aos outros, a tensão de ruptura do corpo de prova resinado só com mamona foi novamente superior aos outros grupos (Figura 3).



**Figura 3:** Resultados da resistência à tração do pegmatito *Typhoon Bordeaux*.

É possível notar que para o jaspelito os maiores valores de resistência à tração foram verificados para a amostra resinada só com mamona. Apesar de ter apresentado a maior dispersão dos resultados os valores obtidos para esse grupo foi superior a 1 MPa em relação aos outros (Figura 4).



**Figura 4:** Resultados da resistência à tração do jaspelito *Bronzite*.

Para o quartzito estudado, a dispersão dos resultados referentes ao grupo resinado apenas com mamona foi alta. Embora a média tenha ficado muito próximo ao maior valor obtido (Epóxi+Cargas), essa variação dos dados infere que o risco de não se conseguir a repetibilidade de valores mínimos é alto (Figura 5).

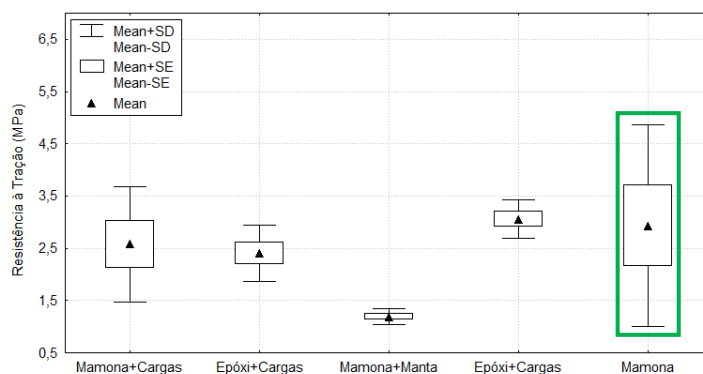


Figura 5: Resultados da resistência à tração do quartzito *Sky Gold*.

#### 4. CONCLUSÕES

Diante do que foi apresentado neste trabalho é possível concluir que a resina poliuretana de mamona mostrou melhor comportamento frente a solicitações trativas, quando comparada com a resina epóxi, em duas das três rochas estudadas. O fato de que os maiores resultados de resistência à tração foram obtidos em amostras resinadas apenas com mamona, sem nenhuma carga ou manta, sugere um estudo pormenorizado quanto a real possibilidade de uso dessa resina para essa finalidade por esse setor industrial. Além desse fato, as rochas escolhidas para essa pesquisa eram de composição silicática e os resultados corroboraram estudos anteriores quanto a valores de resistência à tração nesse tipo de rocha em relação ao epóxi e mamona. Como sugestões para trabalhos futuros pretende-se estudar a viabilidade econômica de aplicação de resina de mamona pura, pesquisar resíduos oriundos do processamento de rochas ornamentais ou de outros setores industriais para verificar sua possível aplicação como cargas, preservando assim o aspecto de sustentabilidade e em consonância aos conceitos de economia circular, bem como comparar tais resinas em um grupo de rochas ornamentais com composição carbonática.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida, aos profissionais do CETEM e IFES e às empresas Decolores e Magban.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Balço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2017**. Disponível em <<http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/03/Informe-01-2018-Balanco-2017.pdf>>. Acesso em 20 de junho de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13528: Revestimento de paredes de argamassas inorgânicas - Determinação da resistência de aderência à tração**. Rio de Janeiro, 2010.

SILVEIRA, L.L.L.; FERREIRA, B.S.; ALMEIDA, P.F. **Application of castor oil polyurethane resin in the dimension stone block infusion reinforcement process**. In: Global Stone Congress 2018, Ilhéus, BA, Brazil.

# DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE CÁLCULO PARA ESTUDO DA INTERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM MINERAIS

## DEVELOPMENT OF CALCULATION METHODOLOGY FOR STUDY OF THE INTERACTION OF ORGANIC COMPOUNDS WITH MINERALS

**Thaís da Silva Lima**

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 5º período,  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ  
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2017 de início a julho de 2018,  
thais.ima@hotmail.com

**Julio César Guedes Correia**

Orientador, Químico Industrial, D.Sc  
jguedes@cetem.gov.br

**Alexandre Nelson Martiniano Carauta**

Co-orientador, Químico, D.Sc  
ancarauta@gmail.com

### RESUMO

A utilização de resinas em rochas ornamentais possui o objetivo de melhorar sua qualidade e a conservação de matéria prima. Modelagem molecular é uma técnica computacional que permite a construção e visualização de determinadas substâncias. Por meio do uso desta técnica, o presente trabalho visa realizar o estudo de três diferentes resinas (cardanol, ácido ricinoleico e epóxi) com o mineral albita, avaliando a eficiência dos campos de força utilizados frente a interação das resinas com o mineral. Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios, indicando que através da modelagem molecular foi possível comprovar que as três resinas analisadas são capazes de interagir com o mineral, garantindo-lhe melhor durabilidade ao longo do tempo. Dentre as três, a resina orgânica epóxi apresentou maior valor para energia de estabilização do sistema,  $-211,3288 \text{ kcal.mol}^{-1}$  contra  $-198,9158 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $-198,3978 \text{ kcal.mol}^{-1}$  das demais resinas. Através da análise destes valores foi possível identificar a ocorrência do processo de adsorção química ou quimissorção.

**Palavras-chave:** resinas, adsorção química, modelagem molecular.

### ABSTRACT

The use of resins in ornamental rocks has the objective of improving the quality of the rock and the conservation of its raw material. Molecular modeling is a computational technique that allows the construction and visualization of certain substances. Making use of this technique, the present work aims to perform the study of three different resins (cardanol, ricinoleic acid and epoxy) with the mineral albite, evaluating the efficiency of the force fields used in the interaction of the resins analyzed with the mineral. The obtained results were satisfactory, indicating that through the molecular modeling it was possible to prove that the three resins analyzed are capable of interacting with the mineral, guaranteeing better durability over time. Among the three, the epoxy resin presented the highest value for the stabilization energy of the system,  $-211.3288 \text{ kcal.mol}^{-1}$  against  $-198.9158 \text{ kcal.mol}^{-1}$  and  $-198.3978 \text{ kcal.mol}^{-1}$  of the other resins. Through the analysis of these values it was possible to identify the occurrence of the chemical adsorption or chemisorption process.

**Keywords:** resin, chemical adsorption, modeling molecular.

## 1. INTRODUÇÃO

Modelagem molecular faz parte de um ramo da química computacional, no qual aborda a previsão de estruturas, espectroscopia, propriedades físico-químicas, dinâmica de reações químicas (MAGALHÃES, 2004). Dentre os métodos utilizados para obtenção destes assuntos estão presentes os métodos de mecânica molecular e dinâmica molecular, provenientes da mecânica clássica e modelos semi-empíricos, com base em química quântica. Através da mecânica molecular é possível realizar uma análise conformacional, com a finalidade de obter a conformação mais estável para o sistema analisado. Esta estrutura é obtida através de uma série de cálculos iterativos, ajustando ângulo de ligação, comprimento de ligação, ângulo diédrico e interações de van der Waals (WILLIANSON & MASTERS, 2005). O somatório destas e outras combinações de deformações configuram um campo de força, que é parametrizado para cada tipo de átomo. Para obter a estrutura de menor energia, também denominada estrutura de mínimo local são utilizados algoritmos matemáticos. Com uso de dinâmica molecular, é possível realizar a varredura do espaço conformacional. Ela descreve cada conformação obtida por determinada estrutura em dado intervalo de tempo, utilizando como coordenadas iniciais a estrutura obtida através da mecânica. Nestes casos, a superfície da energia é explorada pela resolução das leis de movimento de Newton para o sistema analisado. Para isso, faz-se uso de um *ensemble* estatístico, um conjunto de dados que devem permanecer constantes durante a realização da dinâmica e que fornecem o estado do sistema (NAMBA *et al.*, 2008), ou seja, fornece a trajetória realizada pela dinâmica.

O principal problema encontrado nos métodos de mecânica clássica é a incapacidade de utilizá-los em processos nos quais ocorre quebra e formação de ligações, apesar de atualmente já existir um potencial reativo, ReaxFF Force Field, que leva em consideração a ocorrência de ligações químicas. No entanto, de maneira geral, os métodos clássicos não incluem informações sobre elétrons e propriedades eletrônicas. Logo, não é possível, através deste método computacional, obter análises a respeito de energia de ativação, estados de transição, entalpias de formação ou propriedades similares. Esta análise é realizada fazendo uso de cálculos de química quântica, no qual leva em consideração a existência de elétrons e núcleo (PESSOA *et al.*, 2016). Um dos métodos utilizados para tal são os métodos semi-empíricos, onde são levados em consideração os elétrons da camada de valência. É um método quântico que usa aproximações empíricas.

Albita é um mineral que faz parte da família dos feldspatos alcalinos. Epóxi é um grupo de compostos orgânicos caracterizados por sua facilidade de interação. Devido a sua larga aplicação, vários estudos estão sendo realizados sobre seus sistemas (WU & XU, 2006). A resina cardanol é monofenol obtido através do processamento da castanha de caju. Através de reações de hidrogenação, suas ligações são saturadas, levando ao cardanol hidrogenado (SILVA, 2014). Ácido Ricinoleico é um ácido graxo, constituinte majoritário do óleo de mamona. Devido à presença de seu grupo funcional hidroxila, que demonstram uma característica singular suas propriedades físicas, como elevada viscosidade e massa específica (CARDOSO, 2007). A aplicação industrial deste estudo seria no processo de resinagem, que consiste na aplicação de um sistema de resinas sobre a superfície do material polido, proporcionando maior resistência mecânica e física (PAZETO, 2017).

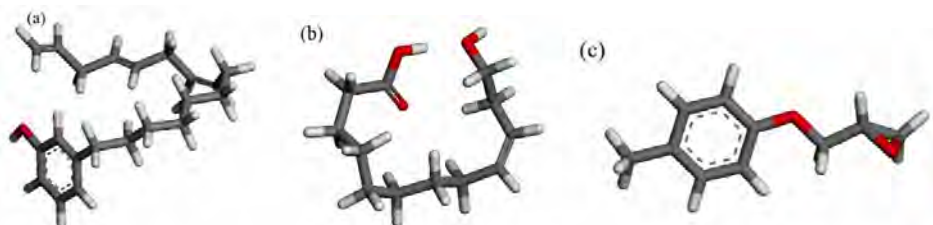
## 2. OBJETIVOS

Estudar a interação entre resinas orgânicas e minerais através de modelagem molecular, verificando a eficiência de campos de força, assim como avaliação de resultados utilizando o método quântico semiempírico.

## 3. METODOLOGIA

A construção das moléculas iniciais foi realizada utilizando o software *Materials Visualiser*, parte do pacote *Materials Studio* versão 4.3.0.0. Em seguida, foi feita a correção destas estruturas por mecânica molecular. O campo de força escolhido para a realização deste cálculo

foi o COMPASS, devido aos seus parâmetros validados para uma série de grupos funcionais orgânicos. A otimização das estruturas iniciais foi realizada em duas etapas. Primeiramente, fez-se uso do algoritmo matemático *Steepest Descent*, método de otimização ligeiramente simples. Em seguida, foi utilizado o método *Conjugate Gradient*, devido a sua maior precisão. O algoritmo *Conjugate Gradient* pode resultar em conformações instáveis quando a molécula em análise encontra-se muito distante de seu ponto de mínimo local, por isso há necessidade da utilização do algoritmo utilizado inicialmente. Na Figura 1, é possível observar as estruturas otimizadas das três resinas estudadas.



**Figura 1:** Estruturas otimizadas: (a) Cardanol; (b) Ácido Ricinoleico; (c) Epóxi.

Após a realização dos cálculos de otimização de geometria, foi realizado o estudo da evolução temporal das moléculas em questão, através de cálculos de dinâmica molecular. Para tal, é necessária a utilização de um *ensemble* estatístico. No projeto em questão foi utilizado o ensemble canônico NVT, no qual temperatura, número de átomos e volume são mantidos constantes, considerado ideal para varredura conformacional. Utilizou-se uma temperatura de 298K, tempo de dinâmica de 1000 ps. Após a varredura conformacional, a evolução energética foi avaliada. Em seguida, foram selecionadas as 10 primeiras estruturas de menor energia, para que fosse dado início aos cálculos quânticos, com uso do Software *Gaussian 09W*. Logo, utilizando o método semi-empírico PM6, foi possível realizar análise de frequências vibracionais, onde frequências negativas são consideradas estados de transição e, portanto descartadas, enquanto frequências positivas são vistas como pontos de mínimo, logo podendo realizar a interação com o mineral.

Montou-se a estrutura periódica de contorno, definida como uma parcela do mineral, que possui as mesmas características físico-químicas. A partir deste foi possível simular a interação do sistema resina-albita. Para a simulação deste sistema, foi fixada uma distância de 4 Angstroms entre a resina e o mineral. A partir disso, a albita permaneceu fixada, com a finalidade de obter uma aproximação condizente com um material cristalino em estado sólido. Com o sistema montado, foi realizado um cálculo de otimização utilizando o método semi-empírico PM6.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fazendo uso dos valores de energia obtidos através do método semi-empírico, foi possível obter a variação de energia de estabilização do sistema, que pode ser encontrada utilizando da equação abaixo:

$$\Delta E = E_{\text{ligado}} - E_{\text{não-ligado}}$$

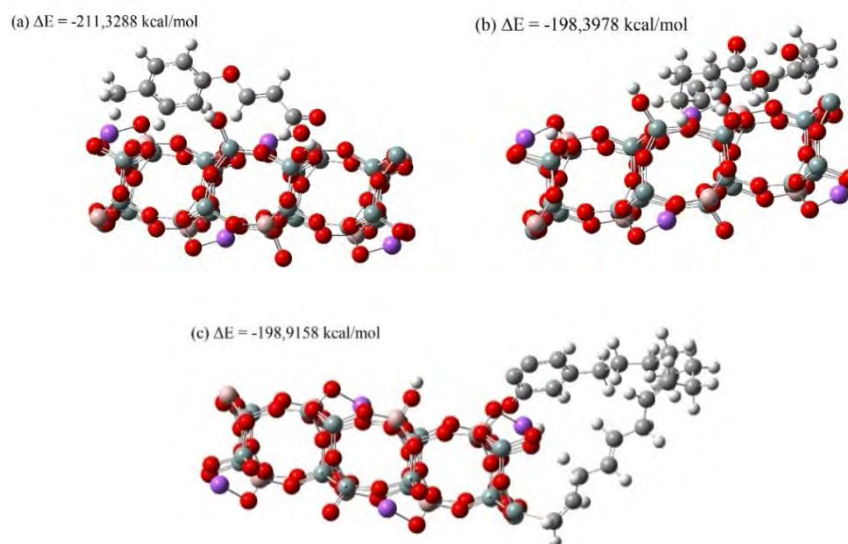
Os valores obtidos para cada interação são mostrados na tabela 1:



**Tabela 1:** Variação de energia de estabilização do sistema.

Sistema	$\Delta E$ (kcal/mol)
Albita – Ricinoleico	-198,3978
Albita – Cardanol	-198,9158
Albita – Epóxi	-211,3288

Os resultados da interação podem ser vistos na Figura 2:



**Figura 2:** Interação dos sistemas resinas – albita com suas respectivas variações de energia de estabilização: (a) sistema albita – epóxi; (b) sistema albita – ácido; (c) sistema albita – cardanol.

A partir da análise das estruturas acima e de suas variações de energia, é possível perceber que as resinas apresentam-se muito próximas, sendo possível observar a ocorrência de uma transferência de prótons entre a resina e a albita. Além disso, foram obtidos valores elevados para a variação de energia do sistema. Estas afirmações podem ser vistas como características do processo de adsorção química, ou quimissorção, no qual moléculas permanecem retidas na superfície de um sólido através de ligações químicas entre as moléculas adsorvidas, que neste caso equivalem as resinas orgânicas, e o adsorvente por meio das valências livres destas moléculas (MELO, 2009). As variações de energia nos permitem perceber que o sistema epóxi – albita é considerado mais estável, seguido dos demais sistemas, cujos valores foram aproximados. No entanto, para resultados com maior precisão, será necessário realizar cálculos que utilizem como base a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que leva em consideração a presença de elétrons da camada interna em seus cálculos.

## 5. CONCLUSÕES

Com base no que foi descrito no seguinte projeto, é possível perceber que através de modelagem é possível obter uma análise eficiente no processo de adsorção de superfícies. Desta forma, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios. No entanto, visando a obtenção de resultados mais precisos, serão realizados cálculos quânticos baseados na teoria do funcional de densidade.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura, aos integrantes do LABMOL, ao Prof. Peter Seidl da Escola de Química (UFRJ) pela concessão do programa *Materials Studio* e em especial a química Kelly Pessoa (UFRJ), pelo apoio concedido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARDOSO, O.R. **Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina**. 2007. 96p. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (Brasil).
- MAGALHÃES, D.R.B. **Cálculos quânticos, modelo SAR e modelo estatístico aplicados à investigação de relações entre fragrância almiscarada e frequências vibracionais no infravermelho**. 2014. 241p. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília (Brasil).
- MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (Brasil).
- NAMBA, A. M.; SILVA, V. B.; SILVA, C. H. T. P. **Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos**. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, out. 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/eq/v33n4/v33n4a02.pdf>> Acesso em: 26 jun. 2018.
- PAZETO, A.A. **Caracterização experimental de soluções de reforço para placas de rochas ornamentais**. 2007. 176p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação e área de concentração em Geotecnia. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).
- PESSOA, K.F. et al. **Estudos da utilização de resina vegetal no beneficiamento de rochas ornamentais por meio de modelagem molecular**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. 28p.
- SILVA, F.C. **Análise do cardanol como substituto renovável do nonilfenol utilizando prospecção tecnológica**. 2014. 76p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- WILLIAMSON, K.L.; MASTERS, K.M. **Macroscale and Microscale Organic Experiments**. 7ed. Boston, MA, USA: Cengage Learning, 2016. 816p.
- WU, C; XU, W. **Atomistic molecular modelling of cross linked epoxyresin**. Hunan University. Hunan. Jul. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106007282?via%3Dihub>> Acesso em: 21 mai. 2018.

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DE EXTRATANTES  
ORGANOFOSFORADOS COM METAIS DE TERRA RARA (La, Pr, Nd) POR  
TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE**

**COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTION OF  
ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS WITH RARE EARTH METALS  
(La, Pr, Nd) BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

**Thayane Prado Wandermurem**

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 5º período,  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: maio de 2016 a julho de 2018,  
thay.wandermurem@gmail.com

**Julio César Guedes Correia**

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.  
jguedes@cetem.gov.br

**Maurício Tavares de Macedo Cruz**

Co-orientador, Químico Industrial, D.Sc.  
cruzmtmr@gmail.com

**RESUMO**

Os estudos envolvendo a separação e purificação dos elementos de terras raras (ETR's) vêm aumentando consideravelmente. Esses elementos são importantes para a química de materiais avançados. Com o avanço da tecnologia, nota-se a importância cada vez maior de extrair e separar os ETR's de forma eficiente. Compostos organofosforados são bastante usados como extratantes, apresentando alto fator de extração, embora tendam a formar complexos insolúveis em diluentes orgânicos. Uma das saídas para evitar este problema, é a introdução de substituintes volumosos. Sendo assim, fez-se o estudo de dois substituintes volumosos: fenil e ciclohexil, usando como metais os  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . Os complexos com o substituinte fenil, exceto o Pr, apresentaram uma maior energia de estabilização quando comparados aos complexos com ciclohexil. Além disso, observou-se o aumento da interação metal-ligante do metal mais leve para o mais pesado ( $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$ ).

**Palavras chave:** terras raras, extratante, modelagem molecular, organofosforados.

**ABSTRACT**

The studies involving the purification and separation of rare earth metals have been improving considerably. These elements are important to advanced chemical materials. Due to technology development, it is observed more and more the importance to extract and to separate the rare earth the mode more efficient. Organophosphates compounds are quite used as extractants, for example bis(2-ethylhexil)phosphoric acid (DEHPA). Although its has an high extraction factor, the complex formed tends to be insoluble in different organics solvents. One of solutions to avoid to the complex formed be insoluble in different organics solvents, it is abulk substituents addiction. Therefore, two bulky substituents were studied: phenyl and cyclohexyl and the metals used were the  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . The complexes with the substituent phenyl, except the  $\text{Pr}^{3+}$ , presented higher stabilization energy when compared with cyclohexyl complexes. In addition, the increase of interaction between metal-ligant occurred from the lighter metal to the heavier metal ( $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$ ).

**Keywords:** rare earth, extractant, molecular modeling, organophosphates.

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR's) são extremamente importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. O Brasil ocupa uma posição de destaque em relação às reservas naturais desses metais, que em sua ampla maioria apresenta elevado valor agregado (SANTOS et al.,1999).Consequentemente, estudos voltados para separação e purificação destes metais têm aumentado consideravelmente nas últimas décadas (ABREU & MORAIS, 2011, CHANDRASEKAR, 2018, JING et al., 2017). Na maioria dos estudos, ésteres de ácidos fosfóricos e outros organofosforados são os compostos mais utilizados como extratantes. Estudos da relação entre potencial de extração de metais TR's e estrutura molecular dos extratantes têm sido realizados com o objetivo de otimizar o processo de hidrometalurgia (ISHIDA et al. 1995). Embora exista um número razoável de trabalhos direcionados para o entendimento da relação estrutura/performance para diferentes tipos de extratantes frente a diferentes ETR's, tal questão ainda está longe de ser bem definida (JING et al. 2017).

Já é sabido na literatura que o bom potencial de extração de extratantes organofosforados depende diretamente da basicidade do oxigênio do grupo fosfato e da natureza dos substituintes ligados ao átomo de fósforo (CHANDRASEKAR, 2018). Assim, boa parte dos extratantes utilizados atualmente nas separações de ETR's é realizada por solventes organofosforados, como o bisalquil hidrogenofosfato, especialmente o D2HPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico). Embora esses extratantes tenham um excelente fator de separação entre ETR's adjacentes, o complexo do metal extraído está apto a polimerizar, originando um gel que é insolúvel em diluentes orgânicos, com aproximadamente 50% de saturação. Isto limita bastante o uso efetivo desses extratantes. Uma das aproximações para o designer das moléculas de extratantes que não levem à formação do gel pode ser a introdução de substituintes volumosos, os quais odem impedir a aproximação dos complexos de metais pela polimerização (YOSHIZUKA et al. 1995).

## 2. OBJETIVOS

Objetivo Principal: Obter informações relevantes sobre a relação entre a magnitude da interação extratante-TR e parâmetros estruturais e eletrônicos de extratantes organofosforados para contribuir no entendimento do mecanismo de extração de TR's.

Objetivos Específicos: Otimização estrutural, por meio do método computacional DFT, de um grupo de complexos de metais de terra rara M—Ligante (M=lantânio, praseodímio e neodímio) variando características estruturais dos ligantes utilizados. Obtenção de parâmetros de cálculo estruturais, como comprimento e ângulo de ligação M—Ligante; eletrônicos (cargas atômicas e transferências de carga M—Ligante) e energéticos (energias de ligação M—ligante e energias de estabilização) nos complexos otimizados.

## 3. METODOLOGIA

Neste trabalho avaliou-se, em nível da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a interação entre uma unidade molecular (L) do grupamento  $O=PO(OR)_2$  (presente em extratantes comumente usados na extração de TR's) e três diferentes cátions metálicos M ( $M = La^{3+}, Pr^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ ), para R igual a fenil e ciclohexil. Tais estruturas  $M(L)_1$  foram otimizadas com o uso do funcional M06 (ZHAO et al., 2008). Os elétrons dos átomos de carbono e de hidrogênio foram descritos pelo conjunto base D95V (DUNNING JR, 1976), enquanto que dos átomos de fósforo e de oxigênio, pelos conjuntos base 6-31G(d) (HEHRE, DITCHFIELD & POPLE, 1972) e 6-311+G(d) (MCLEAN et al, 1980), respectivamente. Para os íons  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Nd^{3+}$ , os elétrons foram representados pelo conjunto base segmentado do tipo Stuttgart, contendo potencial de caroço efetivo relativístico para os 28 elétrons mais internos (Stuttgart RSC segmented/ECP). Após a obtenção das estruturas de mínimo de energia de  $M(L)_1$ , os processos de transferência eletrônica M—L foram avaliados por meio de cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) (FOSTER & WEINHOLD, 1980). O pacote computacional Gaussian09W (FRISCH et al., 2009) foi utilizado para realização de todos os cálculos e o Gauss View 3.0 para a

visualização das estruturas e dos orbitais NBO. As simulações foram realizadas no Laboratório de Química Computacional do Instituto de Química da UERJ (LQC-UERJ) em conjunto com o laboratório LABMOL/CETEM.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o processo de otimização estrutural para as estruturas  $M(L)_1$ , o cálculo da energia de estabilização indica que a força da ligação  $M-L$  cresce do TR mais leve para o mais pesado, ou seja, do  $La^{3+}$  para o  $Nd^{3+}$ . Este resultado pode ser comprovado observando as energias de estabilização relativa mostradas na Tabela 1. Quando o substituinte R é trocado de fenil para ciclohexil, também pode ser verificado uma diminuição na energia da ligação  $M-L$ , diminuindo assim a estabilidade do complexo formado, com exceção para o complexo de  $Pr^{3+}$ , onde a presença do ciclohexil estabiliza mais o complexo. Sendo assim, o complexo  $Nd(O=PO(OR)_2)$  para R = fenil apresenta a maior energia de estabilização entre todos calculados, sendo cerca de  $47,82 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais estável que o complexo menos estável ( $La(O=PO(OR)_2)$ , R=ciclohexil).

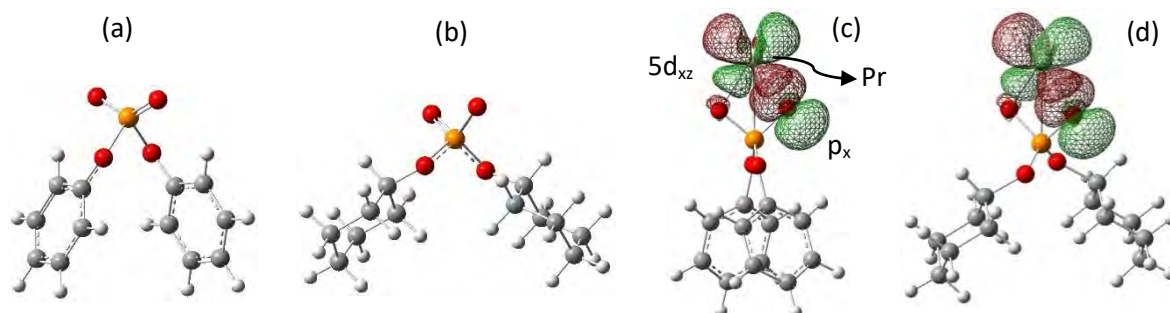
**Tabela 1:** Parâmetros estruturais de distância ( $M-O$  e  $P-O$ , em Å) e ângulo de ligação ( $O-M-O$  e  $O-P-O$ , em °), cargas NBO ( $\bar{e}$ ) sobre o metal M, sobre o átomo de fósforo e sobre os átomos de oxigênio (diretamente coordenados a M) e energia de estabilização e energia envolvida na transferência eletrônica  $M \rightarrow \text{Ligante}$  (em  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) para os complexos otimizados  $ML_1$  (M=La, Pr e Nd e L= Fenil (FEN) e Ciclohexil (CHEX)).

Ligantes	Ligante isolado		M = La		M =Pr		M =Nd	
	FEN	CHEX	FEN	CHEX	FEN	CHEX	FEN	CHEX
M—O			2,184	2,159	2,146	2,119	2,368	2,103
O—M—O			65,033	66,495	66,197	67,726	60,400	68,362
P—O	1,469	1,525	1,570	1,584	1,567	1,587	1,511	1,590
O—P—O	130,466	104,947	97,206	96,673	96,810	96,146	107,878	95,999
$q_M$			+2,529	+2,479	+2,464	+2,414	+1,985	+2,388
$q_{O(1),O(2)}$	-1,096, -1,107	-0,814, -0,814	-1,177, -1,195	-1,199, -1,199	-1,156, -1,157	-1,169, -1,169	-1,188, -1,208	-1,157, -1,157
$q_P$	+2,591	+2,639	+2,724	+2,728	+2,718	+2,723	+2,669	+2,718
$E_{\text{estab(rel)}}$			3,47	0,00	23,72	31,79	47,82	37,16
$E_{\text{NBO}}$			39,69	43,42	45,67	49,82	30,32	48,48

Quanto ao comportamento da carga NBO sobre o metal, observa-se que esta torna-se menos positiva do  $La^{3+}$  para o  $Nd^{3+}$ , um possível indicativo do aumento da transferência eletrônica  $O \rightarrow M$  neste sentido. Tal hipótese é corroborada pelos resultados de energia envolvida na transferência eletrônica por meio da sobreposição dos orbitais naturais de ligação do metal com os átomos de oxigênio diretamente ligados a ele. Esta energia apresenta um aumento do  $La^{3+}$  para o  $Pr^{3+}$  e para o  $Nd^{3+}$  os valores se mantêm bem próximos ao do anterior. Na presença de R=ciclohexil há um aumento na transferência eletrônica  $O \rightarrow M$ , comparado ao fenil. Este fluxo de elétrons  $O \rightarrow M$  parece contribuir para a estabilização dos complexos. No entanto, para o

complexo  $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$  com  $\text{R} = \text{fenil}$ ,  $\text{M}$  apresenta a carga menos positiva de todas (+1,985  $\bar{e}$ ) e uma energia NBO menor que todas as outras, indicando que possivelmente outro fator além da sobreposição de orbital deve estar influenciando na carga e conseqüentemente na sua estabilização. As Figuras 1 (c,d) mostram a sobreposição entre os orbitais envolvidos na transferência  $\text{O}(5d_{xz}) \rightarrow \text{M}(2p_x)$ . As cargas sobre os átomos de oxigênio e fósforo variam menos com a mudança do metal e do ligante, não apresentando uma tendência bem definida, o que pode ser conseqüência de uma compensação eletrônica promovida por um fluxo entre os átomos do ligante. Quando comparados os valores de carga com os ligantes isolados (Figuras 1 (a,b)), observa-se que a carga sobre os oxigênios torna-se mais negativa, sendo esta variação maior em  $\text{R} = \text{ciclohexil}$  e a carga sobre o fósforo torna-se mais positiva. Tal apontamento indica um fluxo de elétrons  $\text{P} \rightarrow \text{O}$ .

Pela análise dos parâmetros estruturais dos complexos formados, verifica-se que a distância  $\text{M}-\text{O}$  diminui do  $\text{La}^{3+}$  para o  $\text{Nd}^{3+}$ , sendo mais um indicativo do aumento da interação  $\text{M}-\text{L}$  do TR mais leve para o mais pesado. Os demais parâmetros, ângulos  $\text{O}-\text{M}-\text{O}$  e  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  e distância  $\text{P}-\text{O}$ , apresentam variações mais suaves, com valores na faixa de  $65-68^\circ$ ,  $96-97^\circ$  e  $1,567-1,590 \text{ \AA}$ . Em relação aos ligantes otimizados isoladamente, observa-se um aumento na distância  $\text{P}-\text{O}$  e uma diminuição no ângulo  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  para os dois substituintes com a presença do metal. Para o complexo  $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$  para  $\text{R} = \text{fenil}$ , entretanto, todos os parâmetros geométricos diferem em relação às tendências verificadas para os demais complexos. Este resultado indica uma distorção maior na sua geometria, o que pode estar relacionado à maior estabilidade deste complexo.



**Figura 1:** Representação molecular para o extratante  $\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2$ , (a)  $\text{R} = \text{fenil}$  e (b)  $= \text{ciclohexil}$ , e orbitais responsáveis pela transferência eletrônica extratante  $\rightarrow \text{M}$  dentro dos complexos  $\text{M}(\text{L})_1$  para (c)  $\text{L} = \text{fenil}$  e (d)  $\text{ciclohexil}$ . Representação dos átomos: hidrogênio = branco; carbono = cinza; oxigênio = vermelho; fósforo = laranja.

## 5. CONCLUSÕES

Por meio do estudo da interação de ligantes organofosforados  $\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2$  ( $\text{R} = \text{fenil}$  ou  $\text{ciclohexil}$ ) com metais de terra rara ( $\text{La}$ ,  $\text{Pr}$  e  $\text{Nd}$ ) foi possível a obtenção de alguns parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos que podem auxiliar no melhor entendimento do processo de extração do metal. Os resultados apontam para um aumento da interação ligante-metal do metal mais leve para o mais pesado ( $\text{La} < \text{Pr} < \text{Nd}$ ), sendo a interação mais forte para o complexo  $\text{Nd}(\text{O}=\text{PO}(\text{OR})_2)$  com  $\text{R} = \text{fenil}$ . Transferências eletrônicas  $\text{O} \rightarrow \text{M}$  contribuem para a estabilização dos complexos. Observa-se que os complexos com  $\text{R} = \text{fenil}$  possuem energia de estabilização maior do que com  $\text{R} = \text{ciclohexil}$ , exceto para  $\text{Pr}^{3+}$ . Estudos complementares estão em andamento para avaliar o efeito do aumento do número de ligantes e de outros grupos substituintes  $\text{R}$ .

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio do professor Mauricio Cruz, UERJ, e a sua aluna de doutorado Leticia Maia. Agradeço também ao CNPQ pela bolsa e ao CETEM pelo espaço.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, R.D.; MORAIS, C.A. Estudo fracionamento de elementos terras raras pesados por extração por solventes com ênfase na separação de térbio. In: ENTMME, 24, 2011, Salvador, Brasil.

ANDRAE, D.; HÄUßERMANN U.; DOLG, M.; STOLL, H.; PREUß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. **Theoretica Chimica Acta**, v.77, p123-141, 1990.

CAO, x.; DOLG, M. Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials. **J. Chem. Phys.**, v.115, p7348, 2001.

CHANDRASEKAR, A.; RAO, B.; SUNDARARAJAN, M.;GHANTY, T.K.; SIVARAMAN N. Remarkable structural effects on the complexation of actinides with h-phosphonates: a combined experimental and quantum chemical study. **Dalton Transactions**, v.47, p3841-3850, 2018.

DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. Modern Theoretical Chemistry. New York: Schaefer III, 1976.

FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, p.7211–7218, 1980.

HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J.A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v.56, p.2257–2261, 1972.

ISHIDA, K.; TAKEDA, S.; TAKAHASHI, T.; SATO, T. Extraction behaviors of rare earth elements in solvent extraction with single and mixed extractant systems. **Shigen-to-sozai**, vol.111, p114-118, 1995.

JING, Y.; CHEN, J.; CHEN, L.;SU, W.; LIU, Y.; LI, D. Extraction behaviors of heavy rare earths with organophosphoric extractants: the contribution of extractant dimer dissociation, acid ionization and complexation. A quantum chemistry study. **The Journal of Physical Chemistry**, v.121, p2531-p2543, 2017

M. FRISCH, G. TRUCKS, H.B. SCHLEGEL et al., Gaussian 09 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2009)

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. **J. Chem. Phys.** 72, 5639 (1980).

SANTOS, K.C.R.; COUTO, R.O.P.; MENZEL, A.R.; SEIDL, P.R. Nova classe de compostos orgânicos capazes de agir como extratantes de metais. In: JIC, 9, 1999, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/CNPq, 1999.

YOSHIZUKA, K.; KOSAKA, H.; SHINOHARA, T.; OHTO, K.; INOUE, K. Structural effect of phosphoric esters having bulky substituents on the extraction of rare earth elements. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.69(3), p589-596, 1996.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06 Functionals and Twelve Other Functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120, 215, 2008.

**PROSPECTION AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF HALLOYSITIC KAOLIN OCCURRENCES FROM RIO BONITO CITY, SOUTHEASTERN BRAZIL**

**PROSPECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE OCORRÊNCIAS DE CAULIM HALLOYSÍTICO NO MUNICÍPIO DE RIO BONITO, SUDESTE DO BRAZIL**

**Victor Matheus Joaquim Salgado Campos**

Aluno de Graduação em Geologia do 10º período,  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM:janeiro de 2014 de início a julho de 2018,  
victorsalgadocampos@hotmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
lcbertolino@cetem.gov.br

**ABSTRACT**

The study aims the prospection and mineralogical characterization of halloysitic kaolin samples from Ro Bonito City, Rio de Janeiro State. There were collected 11 samples, which were dried, homogenized, quartered and granulometrically classified in 20 µm before x-ray diffractometry, scanning electron microscopy and chemical analysis by x-ray fluorescence studies. The samples are composed by less than 20 µm values between 3.55 and 31.38% and are constituted by quartz, muscovite and kaolinite, with feldspar and smectite occurrences in some of the samples. Tubular halloysite was identified in 2 samples with length between 3 and 9 µm and theoretical non-tubular halloysite occur in 5 samples. The chemical analyzes indicate that 4 samples showed SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PPC contents close to those of theoretical kaolinite, indicating kaolinite/halloysite concentration. The occurrence of tubular halloysite would be associated to the high SiO<sub>2</sub> contents and low Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

**Keywords:** Kaolin, Halloysite, Rio Bonito.

**RESUMO**

O estudo teve como objetivo a prospecção e caracterização mineralógica de amostras de caulim halloysítico coletadas no município de Rio Bonito, no Estado do Rio de Janeiro. O trabalho se desenvolveu com 11 amostras, que foram secas, homogeneizadas, quarteadas e classificadas granulométricamente em 20 µm antes de serem analisadas por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise química por fluorescência de raios X. As amostras apresentaram valores de partículas menores que 20 µm entre 3,55 e 31,38% e são compostas por quartzo, muscovita e caulinita, com ocorrência de feldspato e esmectita em algumas amostras. Halloysita tubular ocorre em 2 amostras com comprimento entre 3 e 9 µm e halloysita teórica não tubular em 5 amostras. As análises químicas mostraram que 4 amostras apresentaram teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PPC semelhantes ao da caulinita/halloysita teórica, indicando concentração dos minerais, sendo a ocorrência de halloysita tubular podendo estar associada a elevados teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e baixos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Palavras chave:** Caulim, Halloysita, Rio Bonito.



## 1. INTRODUCTION

Kaolin is a white color fine-grained rock composed mainly by kaolinite, being denominated halloysitic when rich in this mineral. Halloysite is a kaolinite polytype that are different because of its tubular morphology and one more water molecule in its structure. The mineral has been studied since 2005 to applications in nanoscience and nanotechnology, principally in the pharmaceutical and fertilizer industries as active principle carrier and potassium fixer in soils, respectively (Joussein et al. 2005; Churchman et al., 2016).

Just as in kaolin deposits, halloysite deposits are classified as primary, when derived from in situ feldspar alteration in rocks which are rich in this mineral, and as secondary, when from sedimentary origin. Recent studies indicate mineral occurrence of halloysite in the Niterói-Rio Bonito area, Rio de Janeiro Pegmatite Province (Santos, 2017). Because of it, prospection and mineralogical characterization studies of these occurrences should be made in order to understand the characteristics of these possible deposits.

## 2. OBJECTIVES

The study goals are the prospection and mineralogical characterization of kaolin samples from Rio Bonito city (RJ) with focus on the identification of halloysite.

## 3. METHODOLOGY

The work was carried out with 11 samples named 1, 2A, 2B, 3A, 3B, 4, 5A, 5B, 6 e 7. These samples were dried, homogenized, quartered and granulometrically classified in wet conditions in vibratory sieve of 20  $\mu\text{m}$ , being studied by X-ray diffractometry (XRD) (Bruker/Endeavor D4) with  $\text{CoK}\alpha$  radiation (40 kV/ 40 mA), scanning electron microscopy (SEM) (TM3030 Plus/Hitachi) and chemical analysis by X-ray fluorescence (Axios MAX/PANalytical).

## 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

In relation to the granulometric classification in 20  $\mu\text{m}$ , the samples 2A, 2B, 4 and 7 were the positive highlights with 27.23, 31.38, 21.56 and 61.25% of particles less than 20  $\mu\text{m}$ , respectively, and the samples 1B, 1A, 3A e 3B were the negative highlights, with 3.55, 5.41, 11.52 and 13 of particles less than 20  $\mu\text{m}$ , respectively.

**Table 1:** Mass balance after granulometric classification in 20  $\mu\text{m}$ .

Samples	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4	5A	5B	6	7
Less than 20 $\mu\text{m}$ (%)	5.41	3.55	27.23	31.38	11.52	13.00	21.56	18.78	14.33	16.15	61.25

The XRD patterns of the fractions less than 20  $\mu\text{m}$  indicate kaolinite, by the 7.13 and 3.57  $\text{\AA}$  reflections, smectite, by the 15.42  $\text{\AA}$  reflection, muscovite/illite, by the 9.94 and 4.98  $\text{\AA}$  reflections, quartz, by the 4.25 and 3.34  $\text{\AA}$  reflections and feldspar, by the 3.32  $\text{\AA}$  reflection (Figure 1).

Samples	Quartz	Muscovite	Feldspar	Kaolinite	Smectite	Halloysite
1A						
1B						
2A						
2B						
3A						
3B						
4						
5A						
5B						
6						
7						

**Figure 1:** Less than 20  $\mu\text{m}$  fractions mineralogical characterization made by XRD.

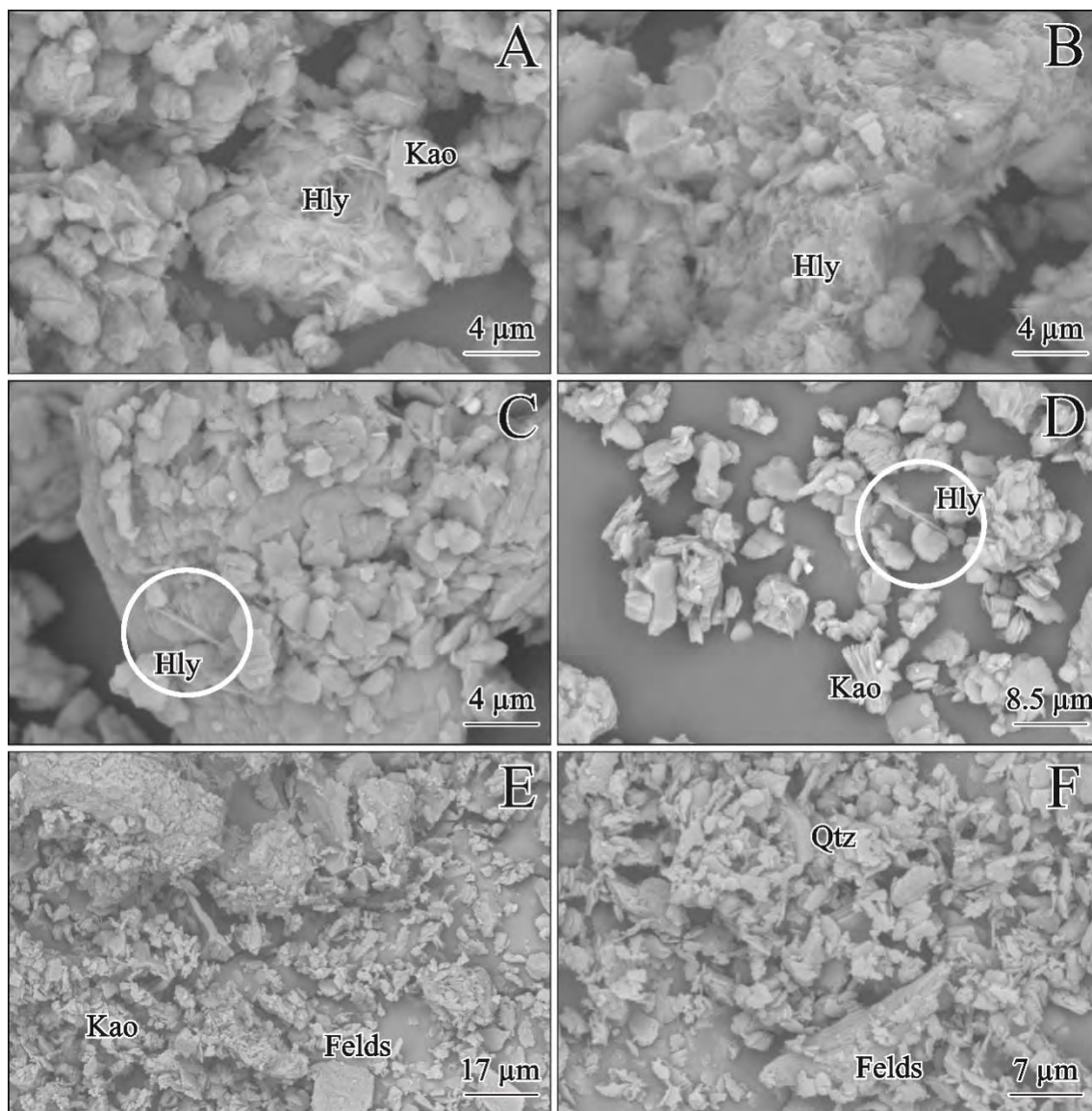
When the ratio between 9.98 Å and 4.98 reflections intensities are bigger than the theoretical value of 2.7, there is identification of halloysite (Papoulis et al., 2004). Because of that, the oretical halloysite was determinated in the fractions 1A, 1B, 4, 5A and 5B less than 20  $\mu\text{m}$  (Figure 1 and Table 2).

**Table 2:** Ratio between 9.94 and 4.98 Å reflections of the XRD patterns of the less than 20  $\mu\text{m}$  fractions.

Samples	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4	5A	5B	6	7
9,94 Å	7.50	12.65	11.27	2.80	2.89	5.02	19.83	39.88	6.66	6.03	2.63
4,98 Å	1.88	2.48	4.83	1.64	2.55	6.80	5.78	12.51	2.41	2.72	1.89
Ratio	3.99	5.10	2.33	1.70	1.13	0.74	3.43	3.19	2.76	2.21	1.39

The images obtained by scanning electron microscopy indicate that kaolinite is subeudric and occur as booklets with thickness of 4  $\mu\text{m}$ , approximately (Figures 2A, D and F). Halloysite is tubular with average length of 3  $\mu\text{m}$  and occur as aggregates in the fraction 4 and is tubular with length between 5 and 9  $\mu\text{m}$  and occur as isolated crystals in the fraction 5B (Figures 2A, B, C and D). Feldspar occur with granulometry between 7 and 18  $\mu\text{m}$  in kaolinization process and quartz is euedric with granulometry of 7  $\mu\text{m}$ , approximately (Figures 2E and F).

Because of the non-occurrence of tubular halloysite and its theoretical identification by x-ray diffraction in the samples 1A, 1B and 5A, halloysite was considered non-tubularin these cases (Table 2).



**Figure 2:** Imagens of the less than 20  $\mu\text{m}$  fractions obtained by SEM. A, B) Agglomerated tubular halloysites with kaolinite in the fraction 4. C, D) Tubular and isolated halloysite crystals with kaolinite in the fraction 5A. E, F) Kaolinite, feldspar and quartz identified in the fractions 1A and 2A.

### Chemical analyzes by x-ray fluorescence

The chemical analyzes showed that the  $\text{SiO}_2$  content is between 45.70 and 69.40%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is between 17.7 and 38%, loss on ignition is between 5.7 and 15.7% and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  between 0.57 and 4.6%. The  $\text{Na}_2\text{O}$  content is between 0 and 3.4%,  $\text{MgO}$  content is between 0.37 and 1.2% and  $\text{CaO}$  is between 0 and 0.66% (Table 3).

The fractions 3, 5A and 5B showed  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and LOI contents close to those of theoretical kaolinite/halloysite, indicating mineral concentration. The fractions 1A and 1B showed elevated contaminations of  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , indicating smectite presence. The fractions 4 and 5B showed the higher values of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content and the lower values  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content, which would be the main cause of tubular halloysite.

**Table 3:** Chemical analyzes (wt%) of the less than 20  $\mu\text{m}$  fractions. LOI – Loss on ignition.

Samples	1A	1B	2A	2B	3A	3B	4	5A	5B	6	7
SiO <sub>2</sub>	57	57	53.3	69.4	62.2	51.1	45.7	48.3	47.6	46.4	56.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.2	23.6	30.1	17.7	23.5	27.1	38	36.2	37.1	35.4	30.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	3.2	3.8	2.9	1.2	4.6	0.57	0.95	1.3	1.3	1.1
Na <sub>2</sub> O	3.2	2.9	0	0	3.4	0.16	0	0	0	0	0
MgO	0.61	1.2	0.58	0.95	0.96	1.3	0.37	0.53	0.25	0.63	0.53
CaO	0.24	0.66	0	0	0.32	0.16	0	0	0	0	0.0
LOI	8	8.4	8.9	5.7	6.8	11.6	14.2	12.7	11.7	15.7	9.2

## 5. CONCLUSION

The samples showed values of particles less than 20  $\mu\text{m}$  between 3.55 and 31.38%, with positive highlights to the samples 2A, 2B, 4 and 7, with 27.23, 31.38, 21.56 and 61.25%, respectively, the negative highlights were the samples 1B, 1A, 3A e 3B, with values of 3.55, 5.41, 11.52 and 13% of particles less than 20  $\mu\text{m}$ , respectively.

The mineralogical characterization was responsible for the identification of quartz, muscovite and kaolinite, with occurrences of feldspar restrict to the samples 1A, 1B, 3A, 3B, 4, 5A and 5B and smectite restrict to the samples 1A, 1B, 3A, 3B, 4, 5A e 5B and 6.

Tubular halloysite occur in the samples 4 and 5A with length between 3 and 9  $\mu\text{m}$ . Theoretical non-tubular halloysite occur in the samples 1A, 1B and 5A. The occurrence of tubular halloysite would be related to the higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents and lower Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

## 6. ACKNOWLEDGMENT

I would like to thank to the CETEM by technical support, to the UERJ by academic formation, to the CNPq by financial support (Grant number: 122013/2017-4) and to my academic advisor Luiz Carlos Bertolino for the orientation.

## 7. REFERENCES

- JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite clay minerals – a review. *Clay Minerals*, v. 40, p. 383-426, 2005.
- CHURCHMAN, G.J.; PASBAKHSH, P.; HILLIER, S. The rise and rise of halloysite. *Clay Minerals*, v. 51, p. 303-308, 2016.
- DOS SANTOS, H.A.B.J. **Caracterização mineralógica do caulim proveniente de pegmatitos da região de Rio Bonito – RJ visando a identificação de halloysita**. 2017. 68p. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Geociências, Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- PAPOULIS, D.; TSOLIS-KATAGAS, P.; LATAGAS, C. Progressive stages in the formation of kaolin minerals of different morphologies in the weathering of plagioclase. *Clay and Clay Minerals*, v. 52 (3), p. 275-286, 2004.

# CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE ELEMENTOS ABRASIVOS PARA INCORPORAÇÃO EM REBOLOS NO POLIMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS

## MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ABRASIVE ELEMENTS FOR INCORPORATION IN DIMENSION STONE POLISHING FICKERTS

**Victor Moza Ponciano**

Aluno de Graduação em Engenharia de Minas, 10º período, IFES  
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2018  
victor.moza@gmail.com

**Leonardo Luiz Lyrrio da Silveira**

Orientador, Geólogo, D.Sc.  
leolysil@cetem.gov.br

### RESUMO

A compreensão do mecanismo do polimento de rochas ornamentais através da análise tribológica se mostra necessária uma vez que os parâmetros usados na indústria foram desenvolvidos de forma empírica e dependem ainda da qualidade da mão-de-obra e dos insumos empregados. Dessa forma, diversos estudos vêm simulando o processo em laboratório com o objetivo de elucidar as variáveis e o comportamento da interação entre rocha, abrasivos e condições operacionais. Um ramo dessa linha de pesquisa desenvolvida pelo CETEM compreende um rebolo de origem vegetal que se mostra como uma alternativa ecológica aos usados atualmente pelo setor. Porém, ainda há questões que necessitam de maior detalhamento, como é o caso da influência da morfologia dos elementos de corte no desgaste abrasivo, sabendo-se que partículas mais angulosas exercem maior poder de corte. Dessa forma, este trabalho busca caracterizar e entender a contribuição da forma dessas partículas no rendimento da ferramenta de polimento. Assim, dois parâmetros muito utilizados para descrição de forma foram utilizados para análise da esfericidade e alongação dos elementos cortantes. A análise de forma das partículas foi realizada pelo CAMSIZER XT e foi possível notar uma variação na angulosidade das substâncias de acordo com a granulometria.

**Palavras chave:** abrasivo, camsizer, morfologia.

### ABSTRACT

The understanding of the mechanism of dimension stone polishing through tribological analysis is necessary since the parameters used in the industry have been empirically developed and also depend on the quality of the workmanship and the inputs used. Thus, several studies have simulated the process in the laboratory with the objective of elucidating the variables and behavior of the interaction between rock, abrasives and operating conditions. One branch of this line of research developed by CETEM comprises an vegetable fickert that is an ecological alternative to those currently used by the sector. However, there are still issues that need to be further detailed, such as the influence of the morphology of the cutting elements on abrasive wear, knowing that more angular particles exert more cutting power. Therefore, this work seeks to characterize and understand the contribution of the shape of these particles in the performance of the polishing tool. Thus, two parameters widely used for shape description were used for analysis of the sphericity and elongation of the cutting elements. The particle shape analysis was performed by CAMSIZER XT and it was possible to observe a variation in the angularity of the substances according to the granulometry.

**Keywords:** abrasive, camsizer, morphology.

## 1. INTRODUÇÃO

O Centro de Tecnologia Mineral, especificamente o Núcleo Regional do Espírito Santo, vem desenvolvendo pesquisas que objetivam o aprimoramento do conhecimento científico sobre o processamento de rochas ornamentais e a otimização desta etapa produtiva, pois, apesar de possuírem um alto valor agregado, a cadeia produtiva ainda é baseada no empirismo. Para o beneficiamento secundário, que compreende o polimento das chapas, diferentes simulações laboratoriais são realizadas e avaliadas quantitativamente através de parâmetros de rugosidade e brilho resultantes na superfície da chapa (CAMARGO, 2013). A partir dessa análise é possível inferir se o processo de polimento foi adequado e se atende às necessidades técnicas do material. Contudo, existem ainda outros parâmetros que necessitam de investigação para que se possa entender melhor esse sistema tribológico, compreendido pela interação entre a rocha, o abrasivo e as condições operacionais.

Uma ramificação dessa linha de pesquisa estuda a aplicação de um rebolo abrasivo de origem vegetal como alternativa aos já usados no setor. Tal ferramenta é composta de uma matriz ligante e o elemento abrasivo (elemento de corte). A matriz é formada por uma resina poliuretana de mamona com a adição de cargas como o carбето de silício (SiC) preto e sílica oriunda da cinza da casca do arroz (SCA) na granulometria 1200 *mesh*. Como elementos de corte é usado o diamante sintético ou o SiC verde com granulometria variada de acordo com a linha de polimento (24, 36, 60, 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1200 *mesh*). O SiC verde é usado como elemento de corte, pois, devido sua pureza, é mais duro que o preto (9,5 a 9,75 na escala de Mohs). O rebolo abrasivo ecológico já foi patentado (INPI Nº 1020120321572, de 17/12/2012) e se mostra como uma alternativa econômica e sustentável, uma vez que se trata de um produto com toxicidade zero, diferente dos rebolos resinóides que contém as substâncias Bisfenol A e Epícloridrina em sua composição, elementos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, segundo Beserra *et al.* (2012). O polimento das rochas ornamentais em si acontece com o atrito gerado pelos rebolos girando em altas velocidades, sob pressão, sobre a superfície da chapa, com o uso da água no processo para arrefecimento e carreamento de resíduos. A redução na rugosidade da superfície da chapa se dá pela remoção de material rochoso ocasionado pelo corte realizado por elementos abrasivos. Cada partícula de SiC ou diamante é responsável por remover uma porção de rocha. Estas vão sendo afiadas durante o processo, promovendo uma maior e mais agressiva remoção. Para isso, a matriz deve ser menos dura que o elemento abrasivo, pois assim permitirá que este cumpra sua função com mais eficiência até se soltar da peça e dar lugar a outras partículas sobrejacentes. Em estudos anteriores utilizando o carбето de silício verde como elemento abrasivo, viu-se a necessidade de alteração da matriz, uma vez que esta se mostrou mais dura que o elemento de corte provocando o cegamento da peça (PONCIANO, 2017).

O tamanho e a morfologia dos grãos de corte tem influência direta sobre a taxa de remoção da rocha a ser polida. Em teoria, quanto maior e mais angulosa for uma partícula, maior será seu poder de corte. Dessa forma, alguns estudos mostraram diferentes parâmetros de forma que reafirmam, em laboratório, a relação da forma da partícula com o seu poder de desgaste (VERSPUI *et al.*, 1996; STACHOWIAK *et al.*, 2005). Compreender tais parâmetros pode nortear os estudos de aperfeiçoamento dos rebolos abrasivos ecológicos, e uma caracterização morfológica se mostra como uma importante base para o entendimento do fenômeno de desgaste abrasivo. Portanto, viu-se a necessidade de analisar parâmetros de forma, como a razão de aspecto e a esfericidade, para se entender melhor o mecanismo do desgaste no polimento de rochas.

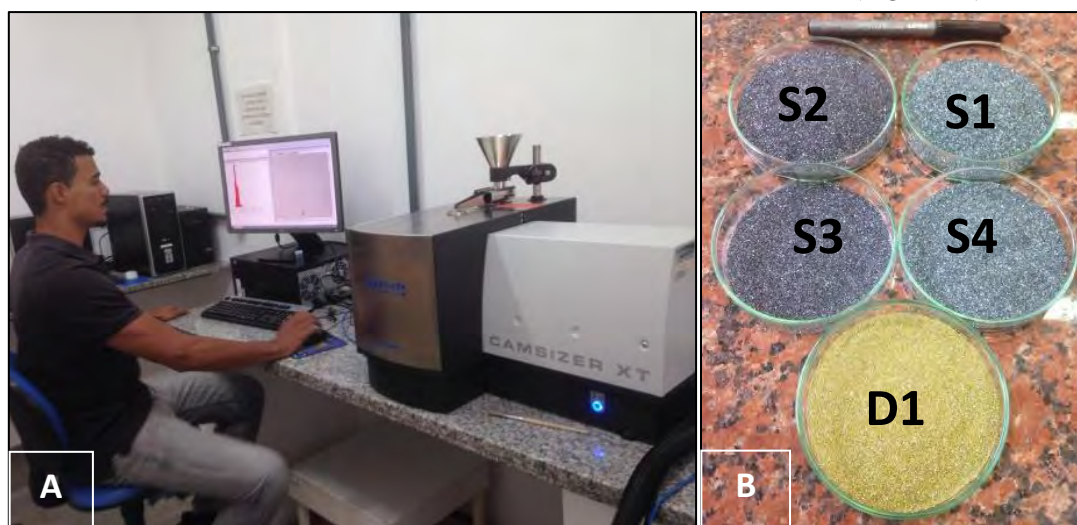
O Fator de Esfericidade ( $SPHT = 4\pi \text{Área}/\text{Perímetro}^2$ ) é um método comum para a caracterização da forma de partículas. Esse fator correlaciona a razão da área projetada de uma partícula com a área de um círculo projetado com o mesmo perímetro da partícula. Para um círculo perfeito o valor de SPHT é 1 (WOJNAR, 1999). Outro parâmetro aqui utilizado é a Razão de Aspecto  $b/l$ , a qual apresenta a razão entre o diâmetro máximo e o ortogonal a este. Este permite análise da alongação da partícula.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é caracterizar morfologicamente o carvão de silício e diamante sintético usados como elementos de corte em rebolos abrasivos no polimento de rochas ornamentais. Este se dará a partir da análise de dois parâmetros de forma, razão de aspecto e esfericidade, obtidos a partir da determinação com auxílio do equipamento CAMSIZER XT.

## 3. METODOLOGIA

Foram separadas 5 diferentes amostras para a caracterização: 4 delas de carvão de silício (2 verdes e 2 pretos) e um diamante sintético (Figura 1a). As amostras de SiC, que se encontravam em grandes quantidades foram reduzidas em um quarteador tipo *Jhones* até se chegar em porções de 100 gramas, aproximadamente. Caracterizou-se as amostras 36, 60, 120 e 220 *mesh* de SiC e diamante, correspondentes ao desbaste inicial do processo de polimento. O equipamento usado para obtenção dos parâmetros foi o CAMSIZER XT da Horiba, pertencente ao laboratório de caracterização de rochas do CETEM-NRES (Figura 1b).

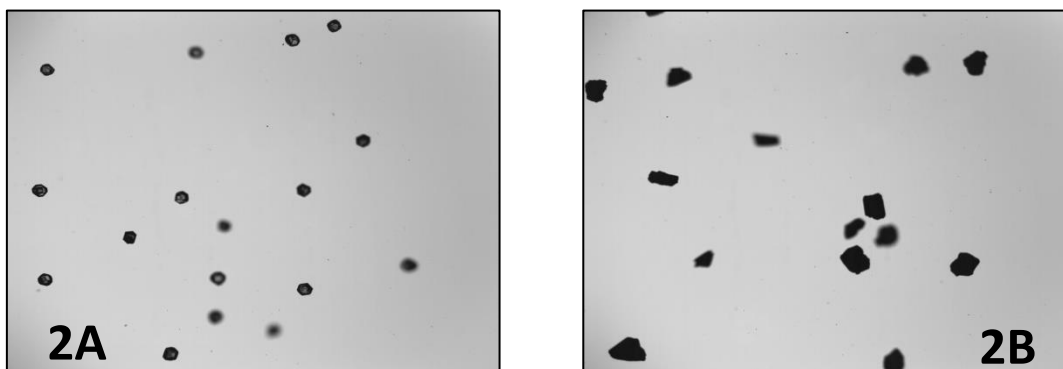


**Figura 1:** Camsizer XT (A) e amostras de 36 *mesh* (B).

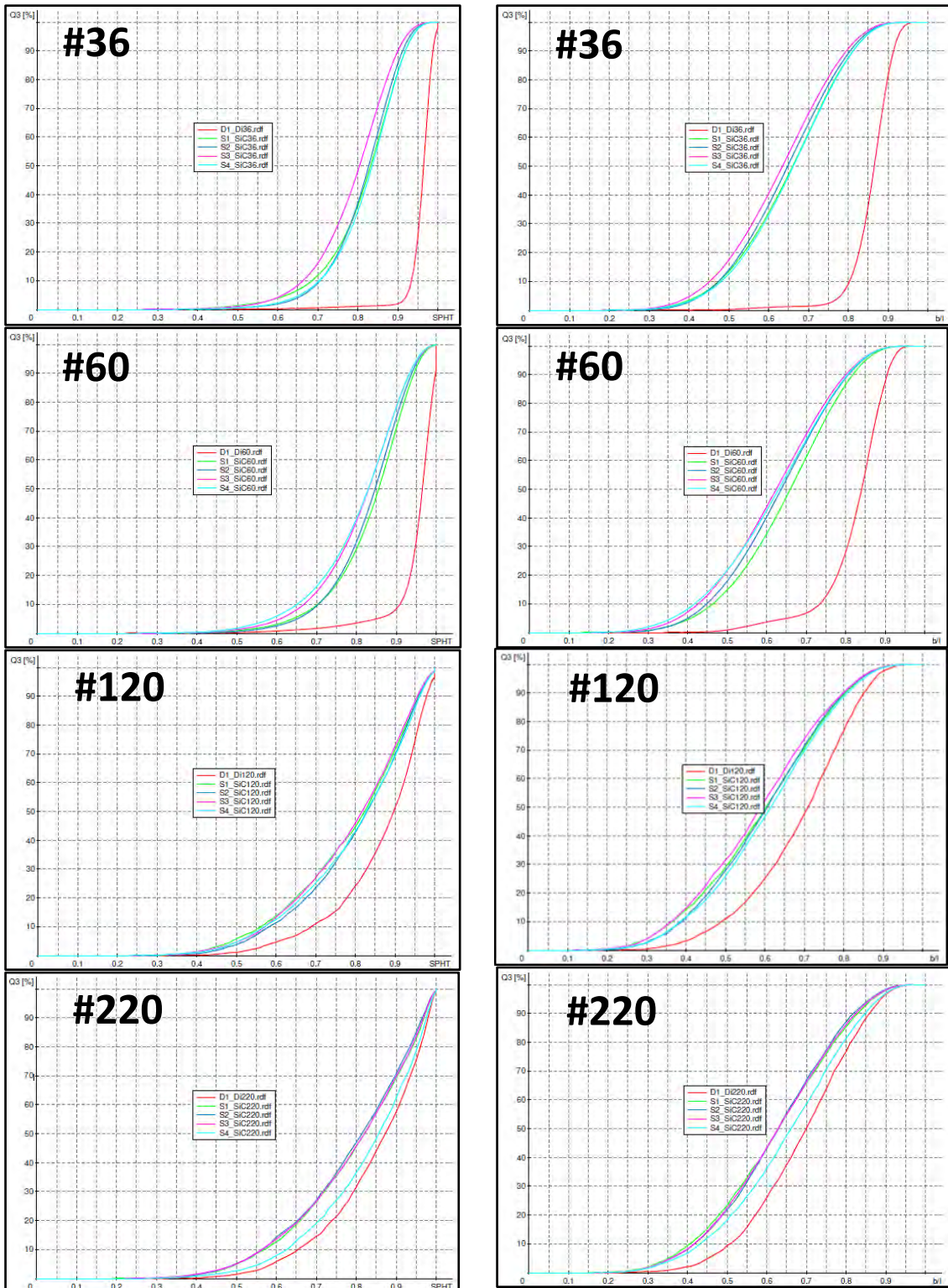
O processo de análise da forma da partícula no equipamento se dá através do registro em alta resolução da imagem de cada uma e, a partir dessas, o *software* realiza os cálculos dos parâmetros pré-determinados. Neste trabalho foi dada atenção à concentração granulométrica, razão de aspecto e a esfericidade e para a obtenção de resultados confiáveis, mais de 1.000.000 (um milhão) de partículas foram analisadas em cada amostra. Após o fim do ensaio, ainda foi necessário um trabalho de filtragem das informações para interpretação dos dados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 2A e 2B representam as imagens referentes as imagens da câmera de zoom do Camsizer das amostras de diamante e carvão de silício, respectivamente. Os resultados obtidos podem ser observados nos gráficos da Figura 3.



**Figura 2:** Imagens da câmera de zoom do Camsizer de amostras de diamante (2A) e SiC (2B).



**Figura 3:** Esfericidade na sequência da esquerda e Razão de aspecto à direita.

Nota-se a diferença tanto na razão de aspecto quanto na esfericidade das partículas entre as amostras de SiC e diamante, sendo as de SiC muito mais angulosas na granulometria mais grosseira. Contudo, essa diferença é menor para os grãos finos, ou seja, o diamante é mais anguloso e menos esférico em granulometrias menores.



## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho é uma primeira tentativa de se considerar a contribuição das variáveis referentes a forma da partícula abrasiva no tribossistema que ocorre no processo de polimento de rochas ornamentais. Faz-se necessário uma visão integrada desses aspectos aqui apresentados com o rol de variáveis desse sistema de desgaste para a sua efetiva melhor compreensão. Os resultados aqui obtidos mostraram a importância da percepção das características morfológicas das partículas abrasivas empregadas nos rebolos abrasivos para polimento de rochas ornamentais. As partículas foram caracterizadas e percebeu-se a diferença de angulosidade entre elas. Conclui-se que essa diferença entre a esfericidade das substâncias é devido à diferentes métodos de cominuição empregados nos processos produtivos do SiC. Tal diferença certamente influenciará nas taxas de desgastes provocadas na superfície da rocha e, portanto, no rendimento da peça abrasiva. Sugere-se que em trabalhos futuros possam ser conduzidos ensaios de polimento para se comparar o rendimento de rebolos com mesma matriz e elementos de corte diferentes.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Leonardo da Silveira pela dedicação, a toda equipe do CETEM pelo apoio e trabalho conjunto, ao CNPq pela bolsa concedida e aos meus pais pelo incentivo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BESERRA, M.R.; SCHIAVINI, J.A.; RODRIGUES, W.C.; PEREIRA, C.S.S.P. Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. **Revista Eletrônica TECCEN**. Vassouras, v. 5, n. 1 p. 37-46. 2012.

CAMARGO, J.L. **Estudo da influência das propriedades petrográficas na qualidade do polimento de rochas ornamentais em politriz semi-automática**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2013.

PONCIANO, V.M. **Utilização do carbetto de silício verde como elemento de corte em rebolos abrasivos de matriz vegetal para polimento de rochas ornamentais**. Trabalho de conclusão de curso. Coordenadoria de Engenharia de Minas. IFES. Cachoeiro de Itapemirim, ES, 2017.

STACHOWIAK, G.W., STACHOWIAK, G.B., PELLEGRIN, D. De. e PODSIADLO, P. **Characterization and Classification of Abrasive Particles and Surfaces**. *Wear*, p. 339-365, 2005.

VERSPUI, MA; VELDEN, P van der; WITH, G de; SLIKKERVEER, P.J. **Angularity determination of abrasive powders**. *Wear*, V. 199, pp. 122-126. 1996.

WOJNAR, L., **Image Analysis: Applications in Materials Engineering**. CRC Press LLC, Boca Raton. 1999.

# TEORES DE TÂNTALO E NIÓBIO E VARIAÇÕES NOS PARÂMETROS DE CELA EM MINERAIS DO SUBGRUPO DA COLUMBITA

## TANTALUM AND NIOBIUM CONTENT AND CELL PARAMETER VARIATIONS IN COLUMBITE GROUP MINERALS

**Vivian Fernandes Moutinho**

Aluna de Graduação em Geologia, 9º período, UFRJ

Período PIBIC: agosto de 2015 a julho de 2018

vivianfmoutinho@gmail.com

**Reiner Neumann**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

**Felipe Emerson André Alves**

Orientador, Geólogo, M.Sc.

fealves@cetem.gov.br

### RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e os parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita. O objetivo final é encontrar uma equação que permita o refinamento da substituição isomórfica de Nb por Ta na estrutura destes minerais, pelo método de Rietveld. Foram utilizadas sete amostras de minerais do subgrupo da columbita: cinco grãos monominerálicos e dois concentrados de minerais pesados. Nos concentrados de minerais pesados, os minerais de interesse foram coletados manualmente em estereomicroscópio óptico. Cada uma das amostras foi subdividida em três alíquotas, para análise por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS), difratometria de raios X (DRX) e espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). As análises por FRX indicaram a presença dos membros tantalita-(Mn) e columbita-(Fe), pertencentes ao subgrupo da columbita. Os teores de Ta variam entre 0,17 e 1,01 *apfu* e de Nb entre 0,97 e 1,82 *apfu*. Variações no tamanho dos eixos cristalográficos *a* (14,19-14,34 Å), *b* (5,72-5,75 Å) e *c* (5,08-5,12 Å) foram obtidas a partir do refinamento dos difratogramas obtidos por DRX. As composições químicas medidas por FRX e os parâmetros de cela refinados para os minerais do subgrupo da columbita foram plotados em gráficos de dispersão. A melhor relação encontrada ( $R^2 = 0,88$ ) se deu entre os tamanhos do eixo *a* e o número de átomos de Ta e é descrita pela seguinte equação linear:  $nTa = 5.5148a - 78.133$ .

**Palavras chave:** subgrupo da columbita, Ta-Nb, difração de raios X.

### ABSTRACT

This work aims to establish a relation between Ta and Nb contents and cell parameters of columbite subgroup minerals, in order to refine, by Rietveld method, the isomorphic substitution of Nb and Ta in these minerals structure. Seven samples were used: five monomineralic grains and two heavy mineral concentrates, in which columbite group minerals were manually collected in a stereomicroscope. Each sample was divided in three aliquots, to be analyzed by scanning electron microscopy and X-ray fluorescence microanalysis (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). Members of the columbite subgroup minerals were identified as tantalite-(Mn) and columbite-(Fe) by XRF analysis. The data acquired by XRF showed Ta contents between 0.17 and 1.01 *apfu* and Nb between 0.97 and 1.82 *apfu*. Refinement of X-ray diffraction patterns showed size ranges for the crystallographic axis *a* (14,19-14,34 Å), *b* (5,72-5,75 Å) and *c* (5,08-5,12 Å). Scatterplots of Ta content versus crystallographic axis dimensions revealed that higher levels of Ta in columbite group minerals cause increase on their cell parameters. Linear trend lines were adjusted to each scatterplot, and the best relationship was observed between axis *a* dimensions and Ta contents, described in the following equation:  $nTa = 5.5148a - 78.133$ .

**Keywords:** columbite group minerals, Ta-Nb, X-ray diffraction.

## 1. INTRODUÇÃO

O subgrupo da columbita compreende os minerais mais importantes de tântalo, assim como minérios relevantes na produção comercial de nióbio. Apresenta fórmula geral  $AB_2O_6$  e seus membros são classificados de acordo com a ocupação dos sítios A e B. Esses minerais possuem estrutura cristalográfica ortorrômbica e são estimados parâmetros de cela aproximados de  $a \approx 14.27$ ,  $b \approx 5.73$ ,  $c \approx 5.06$  Å e  $V = 412.8$  Å<sup>3</sup>. Sítios de coordenação octaédrica (B) são ocupados principalmente por  $Ta^{5+}$  e  $Nb^{5+}$ , e camadas duplas de octaedros de  $BO_6$  se unem pelas arestas paralelamente ao eixo  $b$ . Octaedros de  $AO_6$ , coordenados predominantemente por  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , são empilhados, ao longo do eixo  $a$ , a camadas duplas de  $BO_6$ , conectando-se a partir dos vértices (Balassone *et al.*, 2015).

A substituição de Nb por Ta resulta em uma expansão dos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$  (Ercit, 1995). A variação dos parâmetros de cela pode ser explicada pela diferença de tamanho do raio iônico destes elementos em coordenação octaédrica ( $Nb^{5+} = 0,62$  Å e  $Ta^{5+} = 0,78$  Å) (Shannon, 1976). Como esses elementos apresentam raios iônicos muito diferentes, a variação de seus teores na estrutura dos minerais do subgrupo da columbita provoca contrações no retículo cristalino, que levam a variações nas dimensões dos seus parâmetros de cela.

A determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e dimensões dos parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita pode viabilizar a elaboração de um método de quantificação destes elementos nesses minerais, em uma rotina de quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld. Procedimentos similares já foram implementados e testados com sucesso por Neumann *et al.* (2014) e Santos *et al.* (2017) para substituições isomórficas em outros minerais.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a determinação de uma relação entre os teores de Ta e Nb e dimensões dos parâmetros de cela em minerais do subgrupo da columbita. O objetivo final é refinar, pelo método de Rietveld, a substituição isomórfica de Nb por Ta na estrutura destes minerais.

## 3. METODOLOGIA

Foram utilizadas sete amostras de minerais do subgrupo da columbita, sendo cinco grãos monominerálicos e dois concentrados de minerais pesados, nos quais grãos de minerais do subgrupo da columbita foram manualmente coletados em estereomicroscópio Zeiss. Cada amostra foi então dividida em três alíquotas, para análise por MEV/EDS, DRX e FRX.

Os fragmentos e grãos destinados à análise por difração de raios X foram reduzidos abaixo de 10 µm em um moinho micronizador McCrone, em jarro plástico com meio moedor de ágata e adição de 15 ml de água deionizada. As amostras moídas foram secas em estufa a 40°C, desagregadas e homogeneizadas em grau de ágata, para serem preparadas em suporte *backloadou* suporte de silício clivado (*zero background*), de acordo com o volume de amostra disponível. As análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 Endeavour e os difratogramas obtidos foram interpretados em software Bruker Diffrac. EVA 4.1. Os difratogramas interpretados foram refinados pelo método de Rietveld em software Topas versão 5.0.

As alíquotas destinadas à análise por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) foram embutidas em resina epóxi, polidas e recobertas por carbono. As seções polidas foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5.

As análises químicas semiquantitativas de amostras bulk foram realizadas utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo *standardless*. A preparação das amostras envolveu mistura com fundente Maxxflux D (em uma proporção de 1 g de amostra para 6,25 g de fundente) e esta mistura foi, posteriormente, fundida em um equipamento Fluxana-Vulcan.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise por estereomicroscópio óptico, foram coletados aproximadamente 0,5g de minerais do subgrupo da columbita nos concentrados de minerais pesados, e nos grãos monominerálicos foram observados minerais de alteração e incrustação de minerais da matriz pegmatítica, como quartzo, muscovita e pirocloro.

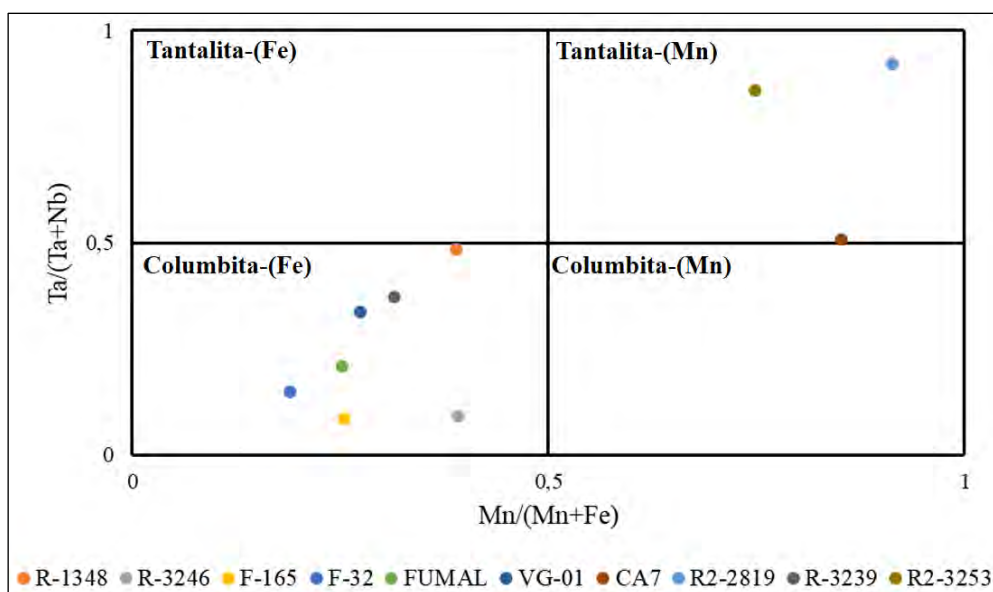
Em MEV/EDS foram reconhecidos grãos homogêneos na imagem de elétrons retroespalhados, sem variações relevantes na composição química, representativos da maioria das amostras, e grãos heterogêneos e zonados, com variações expressivas nos teores de Fe, Mn, Nb e Ta e grande número de inclusões. Também foi observada a presença de Ti, Y, W, Sn, Sr e Yb como elementos traço, ocorrendo de forma relativamente constante em diferentes segmentos da mesma amostra, porém em proporções muito distintas entre as diversas amostras.

Nas análises por FRX foram quantificados os elementos que definem os membros tantalita-(Mn) e columbita-(Fe) do subgrupo da columbita (Figura 1), e foi observada a presença de elementos traço, assim como elementos pertencentes a inclusões e minerais de alteração, corroborando as análises pontuais obtidas em MEV/EDS. Como as análises obtidas em MEV/EDS apresentam maior variação composicional, por serem análises pontuais, foram utilizados os dados obtidos em FRX (Tabela 1) para determinar a composição química média das amostras, visto que neste método é possível obter análises químicas de amostras *bulk*.

A interpretação qualitativa dos difratogramas de raios X das diferentes amostras mostrou que os minerais do subgrupo da columbita predominam, enquanto quartzo, biotita, muscovita, zircão, caulinita, rutilo e microlita ocorrem em teores menores.

**Tabela 1:** Análises químicas obtidas por FRX, em porcentagem de massa de óxidos.

	R-1348	R-3246	F-165	F-32	FUMAL	VG-01	CA7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,12	0,14	0,42	0,19	0,50	0,37
CaO	0,00	0,06	0,13	0,00	0,17	0,17	0,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,91	12,82	15,72	17,27	15,82	14,73	2,67
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,53	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	6,18	7,33	4,78	3,60	4,72	4,93	13,60
Na <sub>2</sub> O	1,45	0,00	4,24	0,37	0,00	0,00	1,13
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,04	60,10	55,29	55,36	50,45	39,47	29,01
PbO	0,17	0,07	0,00	0,00	0,12	0,25	0,22
SiO <sub>2</sub>	4,67	2,90	5,52	3,62	1,54	3,35	1,18
SnO <sub>2</sub>	0,50	0,00	0,12	0,19	1,70	0,41	0,59
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,97	10,26	8,83	16,20	22,56	33,66	50,16
TiO <sub>2</sub>	0,16	2,90	1,19	1,43	0,56	0,79	0,49
U	0,00	0,27	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00
WO <sub>3</sub>	0,69	0,87	0,87	0,85	0,55	0,57	0,77
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,71	0,78	0,29	0,28	0,24	0,11
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,08	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03	0,03
ZrO <sub>2</sub>	0,12	0,50	0,45	0,28	0,18	0,13	0,14
<b>Soma</b>	<b>99,42</b>	<b>99,51</b>	<b>98,37</b>	<b>100,22</b>	<b>98,91</b>	<b>99,24</b>	<b>101,11</b>



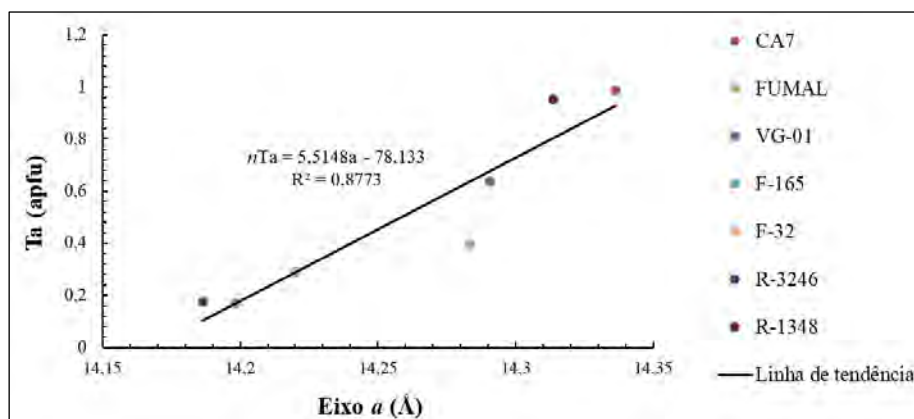
**Figura 1:** Classificação das amostras de minerais do subgrupo da columbita, a partir dos dados obtidos por FRX, calculados para números de átomos por unidade de fórmula (*apfu*).

A composição química média de cada uma das amostras obtida por FRX foi convertida para números de átomos em uma base de seis átomos de O, e estes valores foram utilizados para estabelecer a correlação entre teores de Ta e Nb e dimensões dos eixos cristalográficos (Tabela 2), obtidos a partir do refinamento por Rietveld dos difratogramas obtidos por DRX. O eixo *a* varia entre 14,19 e 14,34 Å, enquanto o eixo *b* apresentou menores variações (5,72-5,75 Å) e *c* possui dimensões oscilando entre 5,08 e 5,12 Å.

**Tabela 2:** Composição química dos minerais do subgrupo da columbita (FRX) e dimensões dos seus parâmetros de cela (refinamento pelo método de Rietveld).

	R-1348	R-3246	F-165	F-32	FUMAL	VG-01	CA7
Óxidos (wt%)							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,91	12,82	15,72	17,27	15,82	14,73	2,67
MnO	6,18	7,33	4,78	3,60	4,72	4,93	13,60
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,04	60,10	55,29	55,36	50,45	39,47	29,01
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,97	10,26	8,83	16,20	22,56	33,66	50,16
TiO <sub>2</sub>	0,16	2,90	1,19	1,43	0,56	0,79	0,49
UO <sub>2</sub>	0,00	0,27	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00
WO <sub>3</sub>	0,69	0,87	0,87	0,85	0,55	0,57	0,77
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,71	0,78	0,29	0,28	0,24	0,11
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00
Átomos por unidade de fórmula (com base de 6 átomos de O)							
Fe	0,69	0,66	0,89	0,92	0,87	0,86	0,16
Mn	0,39	0,38	0,27	0,19	0,26	0,29	0,84
Nb	0,99	1,67	1,69	1,59	1,50	1,25	0,96
Ta	0,94	0,17	0,16	0,28	0,40	0,64	1,00
Ti	0,01	0,13	0,06	0,07	0,03	0,04	0,03
U	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Y	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00
Yb	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Dimensões dos parâmetros de cela							
<i>a</i> (Å)	14,31	14,19	14,2	14,22	14,28	14,29	14,34
<i>b</i> (Å)	5,74	5,72	5,73	5,73	5,74	5,74	5,75
<i>c</i> (Å)	5,08	5,11	5,12	5,1	5,08	5,08	5,12
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	417,27	414,76	416,59	415,55	416,39	416,69	422,17

Foram construídos gráficos de dispersão correlacionando os teores de Ta e Nb de cada amostra e suas respectivas dimensões para os eixos cristalográficos *a*, *b* e *c*. Para cada gráfico foi ajustada uma linha de tendência linear, na qual é possível obter o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que permite a avaliação da qualidade do ajuste da reta, indicando o grau de correspondência entre os dados correlacionados. Foi observado um coeficiente de determinação muito baixo para o eixo *c* ( $R^2 = 0,06$ ) e relativamente alto para o eixo *b* ( $R^2 = 0,86$ ), como previsto por Ercit (1995). A melhor relação encontrada ( $R^2 = 0,88$ ), no entanto, se deu entre os teores de Ta e as dimensões do eixo cristalográfico *a* (Figura 4), e é descrita pela equação  $nTa = 5,5148a - 78,133$ .



**Figura 4:** Gráfico de dispersão correlacionando as dimensões de eixo *a* e os teores de Ta das amostras analisadas, para o qual foi ajustada uma linha de tendência linear.

## 5. CONCLUSÕES

Os dados obtidos comprovaram a existência de uma relação linear entre os teores de Ta e Nb e as dimensões dos eixos cristalográficos *a* e *b*, e a melhor relação encontrada se deu entre o eixo *a* e os teores de Ta, com  $R^2 = 0,88$  e descrita pela equação  $nTa = 5,5148a - 78,133$ .

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Aos meus orientadores Reiner Neumann e Felipe Alves pelos conhecimentos, entusiasmo e tempo dedicado. Ao CETEM pela excelente infraestrutura e aos técnicos e colegas do SCT pela convivência e assistência oferecida em diversas etapas do trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALASSONE, Giuseppina; DANISI, Rosa Micaela; ARMBRUSTER, Thomas; *et al.* An insight into crystal chemistry and cation order of columbite-(Fe) and columbite-(Mn) from worldwide occurrences. **Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen**, p. 275–287, 2015.

SANTOS, Héllisson Nascimento dos; NEUMANN, Reiner; ÁVILA, Ciro Alexandre. Mineral Quantification with Simultaneous Refinement of Ca-Mg Carbonates Non-Stoichiometry by X-ray Diffraction, Rietveld Method. **Minerals**, v. 7, n. 9, p. 164, 2017.

ERCIT, T. Scott; WISE, Michael A.; CERNY, Petr. Compositional and structural systematics of the columbite group. **American Mineralogist**, v. 80, n. 5–6, p. 613–619, 1995.

NEUMANN, Reiner; AVELAR, Angela Nair; DA COSTA, Geraldo Magela. 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.

SHANNON, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.