



# XXXI JIC

# VII JIDTI



## **XXXI Jornada de Iniciação Científica e VII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**

**10 e 11 de agosto**



*Rio de Janeiro  
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral*

**CETEM** 45  
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL  
**BRASIL**  
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

**PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

Presidente

**MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES**

**Luciana Santos**

Ministra de Estado

**Luis Manuel Rebelo Fernandes**

Secretário Executivo

**Isa Assef dos Santos**

Subsecretária de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

**CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Maurício Moutinho da Silva**

Coordenador de Administração - COADM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Marisa Nascimento**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**XXXI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E  
VII JORNADA DE INICIAÇÃO EM  
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E  
INOVAÇÃO**

31 anos incentivando novos talentos para o setor mineral

Rio de Janeiro, 10 e 11 de agosto de 2023.

Copyright © 2023 CETEM/MCTI

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

## COMISSÃO INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

### Coordenador

Dr. Luiz Carlos Bertolino

### Vice-Coordenadora

Dra. Silvia Egler

### Membros

Elton Souza dos Santos

Renata Queiroz Affonso

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

## COMISSÃO EXTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Dr. Rogério Pinto Ribeiro (USP- São Carlos)

Dr. Eduardo Augusto de Carvalho (NUCLEP)

Dr. Antonio Gutiérrez Merma (PUC-Rio)

Dra. Shirleny Fontes Santos (UERJ)

Dr. Werlen Hollanda (UERJ)

Dra. Kátia Leite Mansur (UFRJ)

## DIGITAÇÃO

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

## EDITORAÇÃO

Valéria Cristina de Souza

## ARTE GRÁFICA

André Luiz Costa Alves

## Informações:

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Homepage: <https://www.gov.br/cetem/pt-br>

## CIP – Catalogação na Publicação

J82

Jornada de Iniciação Científica (31.: 2023: Rio de Janeiro, RJ)  
Anais da XXXI Jornada de Iniciação Científica e VII Jornada de Iniciação em  
Desenvolvimento Tecnológico e Inovação [recurso eletrônico] / Luiz Carlos  
Bertolino (coord.). – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023.

203p.

ISBN 978-65-5919-032-4

1. Ciência e Tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral.  
II. Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (7.: 2023:  
Rio de Janeiro, RJ) III. Bertolino, Luiz Carlos. (coord.). IV. Egler, Silvia  
(vice-coord.). V. Título.

CDD 509.81

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

## **PREFÁCIO**

É com satisfação que apresentamos os Anais da XXXI Jornada de Iniciação Científica e VII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (XXXI JIC & VII JIDTI), promovidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) no dia 10 e 11 de agosto de 2023, foram, realizadas de forma presencial e on-line e transmitidas para o público por meio do canal do CETEM, no YouTube. São 38 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 XXXI JIC & VII JIDTI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas de IC, IT e estagiários no CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 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 Dr. Rogério Pinto Ribeiro (USP – São Carlos), Dr. Eduardo Augusto de Carvalho (NUCLEP), Dr. Antonio Gutiérrez Merma (PUC-Rio), Dra. Shirleny Fontes Santos (UERJ), Dr. Werlen Hollanda (UERJ) e Dra. Kátia Leite Mansur (UFRJ).

Os bolsistas foram oriundos das seguintes instituições de ensino do estado do Rio de Janeiro e do Espírito Santo: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (Cefet/RJ), Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO) e Faculdade Souza Marques (FSM).

Os melhores trabalhos da XXXI JIC & VII JIDTI de acordo com a banca avaliadora foram:

### **DESTAQUE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (FAPERJ)**

<b>BOLSISTA</b>	JÚLIA ALI BALIÚ
<b>TRABALHO</b>	ESTUDO DA DESSORÇÃO DO GLIFOSATO EM Palygorskita organofilizada por meio da complexação e da pirólise.
<b>ORIENTADORES</b>	LUIZ CARLOS BERTOLINO E TAINARA CRISTINA DE ASSIS

## **DESTAQUE ESTAGIÁRIO**

<b>BOLSISTA</b>	GABRIEL DUTRA DE OLIVEIRA
<b>TRABALHO</b>	ESTUDO DE REMOÇÃO DE SILICATOS VISANDO AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE PIROCLORO POR MEIO DA CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA.
<b>ORIENTADORES</b>	HUDSON JEAN BIANQUINI COUTO E STÉPHANIE OLIVEIRA M. SÁ

## **DESTAQUE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC)**

<b>BOLSISTA</b>	MARCELLA MORAES PEREGRINO GELIO
<b>TRABALHO</b>	MINERAIS ESTRATÉGICOS PARA A SEGURANÇA ALIMENTAR: UMA ANÁLISE UTILIZANDO A PLATAFORMA COMEXMIN.
<b>ORIENTADORAS</b>	LÚCIA HELENA XAVIER E LUCIANA MARELLI MOFATI

## **DESTAQUE INICIAÇÃO TECNOLÓGICA (PIBITI)**

<b>BOLSISTA</b>	MATHEUS MOURA BATISTA
<b>TRABALHO</b>	RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO POR UMA COMBINAÇÃO DE PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS E HIDROMETALÚRGICOS.
<b>ORIENTADORES</b>	LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL E ARMANDO C. DA CUNHA

## **DESTAQUES DOS DESTAQUES**

<b>BOLSISTA</b>	MATHEUS MOURA AMORIM
<b>TRABALHO</b>	ECONOMIA CIRCULAR POR MEIO DA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATÉRIA-PRIMA EM MATERIAIS CERÂMICOS.
<b>ORIENTADORAS</b>	MÔNICA C. BORLINI GADIOLI E MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR.

Com a realização da XXXI JIC & VII 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 coordenação dos programas institucionais PIBIC e PIBIT e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Dra. Silvia Cristina Alves França  
Diretora do CETEM

Dr. Luiz Carlos Bertolino  
Coordenador do Programa Institucional PIBIC e PIBITI

# **ANÁLISE PETROGRÁFICA COMO FERRAMENTA PARA DEFINIÇÃO DE CLASSES DE DUREZA DE QUARTZITOS ORNAMENTAIS**

## **PETROGRAPHIC ANALYSIS AS A TOOL TO DEFINE ORNAMENTAL QUARTZITE HARDNESS CLASSES**

**Allan Pavuna da Silva**

Aluno de Graduação da Geologia 9º período, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. PIBITI/CETEM: novembro de 2022 a julho de 2023  
allan.p.silva@edu.ufes.br/allanweker@gmail.com

**Beatriz Carnevalheira Moreira**

Orientadora, Geóloga, M.Sc.  
bmoreira@cetem.gov.br

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Coorientador, Geólogo, D.Sc.  
leolysil@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O uso de ferramentas diamantadas vem se destacando nos últimos anos no setor de rocha ornamental, porém, tal ferramenta carece de estudos sobre sua relação com a microdureza das rochas e o seu desgaste. Diante disto, o presente estudo visa investigar a dureza e as características macroscópicas dos quartzitos e sua relação com o desgaste do fio diamantado. Utilizando o microdurômetro para obter os valores de HK das amostras, juntamente das descrições petrográficas, obteve uma correlação entre os dados de HK, a petrografia macroscópica das rochas como composição mineralógica, textura e estruturas visíveis, velocidade de cala e desgaste do fio diamantado. Através dos resultados obtidos, conclui-se que características como textura, grau de alteração, tipo de acabamento superficial e mineralogia influenciam nos resultados de microdureza dos quartzitos.

**Palavras-chave:** fio diamantado, microdurômetro, dureza, quartzito.

### **ABSTRACT**

The use of diamond tools has been highlighted in recent years in the ornamental rock sector, however, such a tool lacks studies on its relationship with the microhardness of the rocks and their wear. Therefore, the present study aims to investigate the hardness and macroscopic characteristics of quartzites and their relationship with the wear of the diamond wire. Using the microdurometer to obtain the HK values of the samples, simultaneously from the petrographic sequences, an interaction was obtained between the HK data, the macroscopic petrography of the rocks as mineralogical composition, texture and visible structures, shear velocity and wear of the diamond wire. Through the results obtained, it is concluded that characteristics such as texture, degree of alteration, type of surface finish and mineralogy influence the microhardness results of the quartzites.

**Keywords:** diamond wire, microdurometer, hardness, quartzite.

## **1. INTRODUÇÃO**

Ao longo dos anos, a aplicação de ferramentas diamantadas tem se destacado cada vez mais no setor de rocha ornamental. Vidal (1999) afirma que isso se deve ao fato de que essas ferramentas apresentam uma interação superior com a superfície da rocha, além de um desgaste reduzido ao cortar materiais mais resistentes. No entanto, ainda há necessidade de estudos mais aprofundados para compreender a correlação entre a dureza da rocha e o processo de corte utilizando fios diamantados.

A constituição do fio diamantado utilizado nestes processos é feita por um cabo de aço galvanizado de 5 mm de diâmetro que é utilizado com suporte para as pérolas diamantadas que são separadas por molas metálicas ou por material plástico ou borracha, a depender do material a ser cortado. Geralmente, para a montagem do fio diamantado para extração de mármore são utilizados 29 a 35 pérolas/metro, enquanto que para granitos, utilizam-se 39 a 41 pérolas/metro (DIAMANT-BOART, 2005).

O que irá impactar na interação entre o desgaste do fio diamantado e a tribologia envolvida no sistema serão as características das rochas como textura, estrutura e composição química dos minerais constituintes da rocha. Estes são fatores que irão determinar a resistência da rocha aos agentes físicos e mecânicos envolvidos no processo de serragem (RIBEIRO, 2005).

Existem dois tipos de desgastes principais gerados pela utilização do fio diamantado: o desgaste abrasivo, que está ligado diretamente a composição mineralógica da rocha e o mesmo interliga-se com a escala de dureza de Mohs e o desgaste de arranque ou escarificação é ocasionado pela presença de textura, ou seja, arranjo mineral, tamanho dos grãos, e a estrutura, presença de falhas, diques, veios ou lineações minerais na rocha (RIBEIRO, 2005).

Tendo como base Quitete & Kahn (2002), o teste de Dureza Knoop (HK) é definido como uma força aplicada por uma ponta de diamante sobre a superfície da rocha formando um padrão losangular.  $HK_{50}$  refere-se a dureza média das rochas,  $HK_{25}$  está relacionado ao tipo de desgaste das rochas (abrasivo ou de arranque) de acordo com a resistência dos minerais. Por fim, o  $HK_{75}$  indica o desgaste do material mais resistente e sua interação com o corte realizado nas rochas.

Para uma melhor compreensão desta interação foram analisados e feitos teste em 6 amostras de quartzitos a fim de compreender melhor a relação entre o material e a dureza da rocha. Determinar quais das amostras apresentam dureza superior ou inferior e como tais informações podem contribuir para um melhor entendimento da temática da dureza e sua relação com desgaste dos fios.

## **2. OBJETIVO**

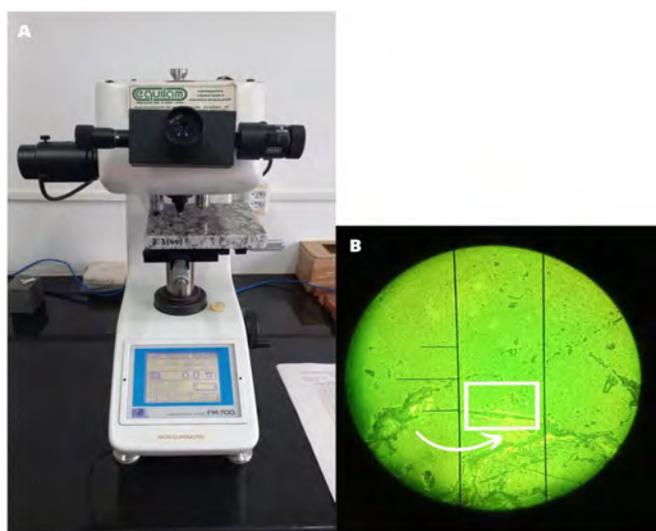
O objetivo deste trabalho é investigar a influência da dureza e das características petrográficas de quartzitos ornamentais no processo de serragem com vista a subsidiar os próximos passos da pesquisa que é revisar as classes de dureza apresentadas pelas fábricas de fios diamantados, bem como validar este método de abordagem para mediação de vida útil de fios diamantados para fins de proposição de garantia de metragem mínima a ser cortada com determinado conjunto de fios.

## **3. METODOLOGIA**

As amostras e os dados de cala foram fornecidos por uma empresa parceira do setor de rochas ornamentais, sendo estas amostras oriundas de seis litotipos, classificados como quartzitos. Os dados de cala é a velocidade com que o fio diamantado adentra a rocha a ser cortada, sendo medida em centímetros por hora (cm/h). Para determinar a mineralogia e características gerais das amostras estudadas foi feito uma análise petrográfica macroscópica tendo como critério aspectos como granulação, mineralogia, textura, estruturas visíveis e classificação das rochas. Foram utilizados materiais auxiliares como lupa de bolso e um microscópio digital com um maior aumento (Noyafa-NF-X4D 1600X câmera microscópio digital).

Tais amostras foram submetidas a uma série de impressões utilizando o microdurômetro, que podem variar entre 20 (para materiais isotrópicos), 40 (para materiais heterogêneos) e 80 (para materiais muito heterogêneos) impressões, isto irá depender da granulação dos minerais das rochas e uma análise subjetiva. A norma BS EN 14205:2003 estabelece que os materiais analisados devem estar devidamente polidos e mantendo uma superfície lisa para que não gere dificuldades na leitura das indentações. Tal procedimento gerará um valor em HK da dureza das impressões realizadas. O HK dos valores pode variar de HK<sub>25</sub>, HK<sub>50</sub> e HK<sub>75</sub> (QUILETE & KAHN, 2002). Para o presente estudo foram feitas séries de 20 e 40 impressões de acordo com as características das rochas e sua granulação.

As impressões foram feitas seguindo a norma BS EN 14205:2003, que tem como parâmetro a utilização de um microdurômetro modelo Future-Tech FM-700 (Figura 1A), equipamento que mede a microdureza dos minerais. Essa ferramenta funciona através de uma carga específica aplicada sobre a superfície do material e avalia a resposta dessa superfície. O microdurômetro foi configurado com uma carga de 200 gramas, sendo exercida no corpo de amostra durante 40 segundos com a utilização de uma ponteira de diamante, desta forma gera-se no material uma microimpressão chamada de indentação, no formato de um losango (Figura 1B).



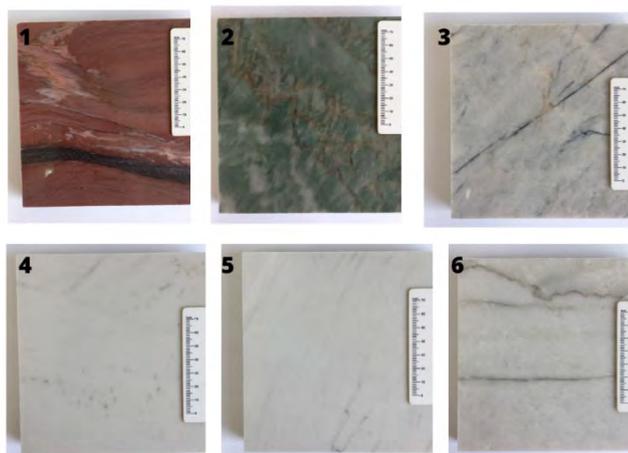
Fonte: Autor.

**Figura 1:** A imagem A representa o microdurômetro sendo utilizado, na imagem B tem-se a representação da indentação feita pelo equipamento em uma amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Descrição Petrográfica

As amostras foram descritas como quartzitos, tendo como principal característica sua mineralogia predominante de quartzo, seguido da presença de plagioclásio, k-feldspato, carbonato, pirita e minerais máficos, de textura hipidioblástica a xenoblástica, estrutura maciça, granulação que varia de fina a grossa. A amostra 1 é marcada pela presença de carbonato e clasto de k-feldspato deformado na sua composição, a amostra 3 marcada pela presença de veios máficos que corta toda amostra e a amostra 6 possui pirita em sua composição.

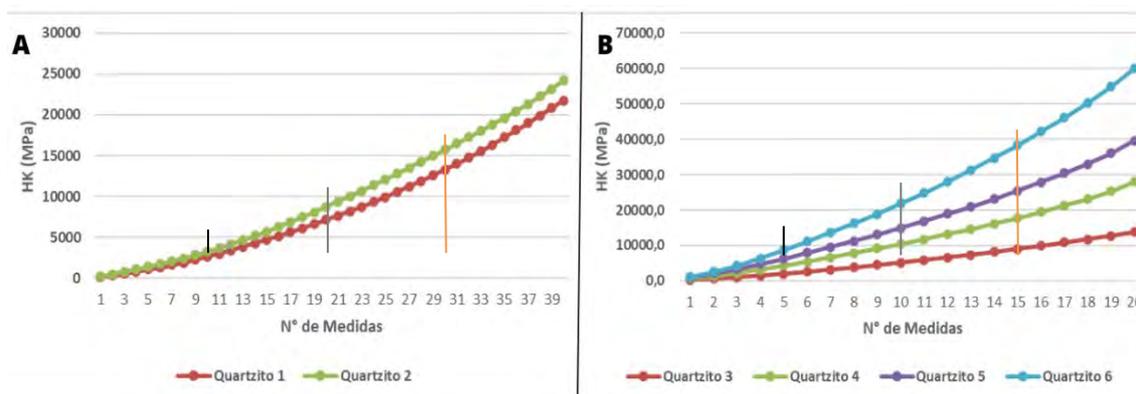


Fonte: Autor.

**Figura 2:** Fotos das amostras de quartzitos, pode ser observado a diferença entre as rochas, como também suas peculiaridades, como presença de clastos, veios e coloração.

#### 4.2. Microdurômetro

Através dos dados coletados no microdurômetro obteve-se as medidas em HK das rochas que compõem o grupo dos quartzitos, isto é, a dureza de cada amostra e sua comparação entre elas em um gráfico de frequência acumulada (Figura 3).



Fonte: Autor.

**Figura 3:** Gráficos de frequência acumulada dos quartzitos agrupados, em “A” tem-se os quartzitos que foram feitas 40 indentações e em “B” tem-se os quartzitos que foram feitas 20 indentações, as linhas pretas representam o  $HK_{25}$ , as linhas cinza o  $HK_{50}$  e as linhas laranjas o  $HK_{75}$ .

A Tabela 1 apresenta os valores de  $HK_{25}$ ,  $HK_{50}$ ,  $HK_{75}$  e o coeficiente de heterogeneidade dado por  $HK_{75}/HK_{25}$ . Os Quartzitos 1 e 2 foram medidas 40 indentações e nos Quartzitos 3, 4, 5 e 6 foram medidas 20 indentações.

**Tabela 1:** Distribuição dos valores de HK (MPa) e da velocidade de cala (cm/h) dos Quartzitos. Em vermelho, destaca-se os menores valores e em azul, os maiores valores.

Amostras	HK <sub>25</sub>	HK <sub>50</sub>	HK <sub>75</sub>	HK <sub>75</sub> /HK <sub>25</sub>	Cala
Quartzito 1	2916,75	7405,00	13464,75	4,62	15
Quartzito 2	3583,00	9051,50	15912,75	4,44	11
Quartzito 3	2479,25	5562,00	9292,75	3,75	11
Quartzito 4	2689,75	5567,00	8882,75	3,30	8
Quartzito 5	2367,00	4799,00	7871,50	3,33	8
Quartzito 6	3033,00	7402,50	13171,25	4,34	9

Observa-se que o Quartzito 1 possui menores valores de HK<sub>25</sub>, HK<sub>50</sub> e HK<sub>75</sub> e apresenta um coeficiente de heterogeneidade mais elevado, quando comparado ao Quartzito 2 que está dentro do mesmo grupo de 40 indentações. Além disso, os dados de cala mostram o maior valor (15 cm/h) entre as amostras, ou seja, a velocidade de descida do fio no processo de serragem do bloco de rocha será mais rápida. Nesse caso, ocorre a correlação com o coeficiente de heterogeneidade devido à presença de carbonatos e clastos de k-feldspato que possuem dureza inferior ao do quartzo na escala de mohs, veio máfico e deformação metamórfica. Esses fatores, resultam no afiamento do fio diamantado utilizado por causa da diferença de dureza dos minerais presentes na rocha. Por outro lado, o Quartzito 2, apesar de ter um número aproximado do coeficiente de heterogeneidade, apresenta valores mais altos de HK<sub>25</sub>, HK<sub>50</sub> e HK<sub>75</sub>, possivelmente devido à menor variabilidade composicional e menor granulação, pois quanto menor a granulação dos minerais, maior será a resistência ao corte e menor será a velocidade de cala.

No caso das amostras que passaram por 20 indentações, os Quartzitos 4 e 5 apresentaram os menores valores de HK<sub>25</sub>, HK<sub>50</sub> e HK<sub>75</sub> em comparação com as outras amostras. Isso pode ser atribuído à sua composição mineralógica homogênea que contribui para o abaulamento das pérolas dos fios diamantados durante o processo de corte e à ausência de estruturas. Esses fatores resultam em coeficientes de heterogeneidade e cala menores em relação a todas as outras rochas.

Por outro lado, no Quartzito 6, foram obtidos valores de HK<sub>25</sub>, HK<sub>50</sub>, HK<sub>75</sub> e coeficiente de heterogeneidade altos comparados as outras amostras de quartzitos. Isso ocorre devido a presença de pirita que possui dureza na escala de mohs entre 6,0 e 6,5, sendo muito próxima do quartzo que é 7,0. Estes fatos, juntamente com a granulação média da amostra, influenciam no desgaste durante o processo de corte e consequentemente na velocidade de cala.

## 5. CONCLUSÕES

O estudo destaca a importância de pesquisas abrangentes na área de dureza das rochas ornamentais para entender seu impacto no desgaste dos fios diamantados. Restrições burocráticas impediram estudos microscópicos e é necessário realizar pesquisas futuras para atualizar as classes de dureza.

No geral, esse trabalho contribui para o aprimoramento das técnicas aplicadas na indústria de rochas ornamentais devido a relação entre a estrutura das rochas, a mineralogia, a granulação e a dureza com a velocidade de cala e o desgaste dos fios diamantados.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela disponibilidade da bolsa, a minha orientadora MSc. Beatriz Carvalheira Moreira pela ajuda ao longo do projeto, ao Dr. Leonardo Luiz Lyrio da Silveira e aos demais integrantes do CETEM e a própria instituição do CETEM pelo apoio e oportunidade de trabalho.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

DIAMANT-BOART (2005). Cabos diamantados para indústria da pedra. 20p. Disponível em: [http://www.diamant-boart.com/pdf/cables\\_PO.pdf](http://www.diamant-boart.com/pdf/cables_PO.pdf). Acesso em 05 jan. de 2023.

QUITETE, E.B.; KAHN, H. Dureza Knoop em rochas para revestimento: correlação com desgaste. In: Anais do III Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, de 26 a 29 de novembro de 2002, Recife. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p.83-87.

RIBEIRO, R.P. (2005). Influência das características petrográficas de granitos no processo industrial de desdobramento de blocos. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. São Paulo. 120p.

VIDAL, F.W.H. (1999). Estudo dos elementos abrasivos de fios diamantados para lavra de granitos do Ceará. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP. 179p.

# BIO-EXTRAÇÃO DE COBRE A PARTIR DO REJEITO DE MINÉRIO INTEMPERIZADO

## COPPER BIOEXTRACTION OUT OF WEATHERED ORE TAILING

**Amandha Gomes Tavares de Miranda**

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 8º período  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ-ZO)  
Período ESTÁGIO/CETEM: maio de 2022 a maio de 2023  
amandhamiranda3@hotmail.com

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.  
lsobral@cetem.gov.br

**Andriela Dutra Norberto de Oliveira**

Coorientadora, Bióloga, mestranda pela EQ/UFRJ  
adoliveira@cetem.gov.br

### RESUMO

Este estudo aborda a extração de cobre, a partir de rejeitos de minérios intemperizados por meio do uso de ácido sulfúrico biogênico gerado pela bio-oxidação de enxofre elementar. No caso específico do minério intemperizado de cobre, que é processado hidrometalurgicamente, há a presença de brocantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) e bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), que são as principais espécies carreadoras de cobre. A partir de ensaios em frascos agitados, foi avaliada a eficácia e a capacidade do processo bio-oxidativo de enxofre em gerar ácido sulfúrico suficiente para solubilizar essas espécies mineralógicas. Os resultados dos testes de bio-extração foram bastante satisfatórios, equiparando-se aos obtidos por meio de simulações de lixiviação ácida convencional em colunas, com diferentes condições operacionais, tais como: (i) lixiviação utilizando o ácido produzido por *A. thiooxidans*, tanto em cultivo puro quanto em associação com *A. ferrooxidans*; (ii) realização dos testes em temperatura controlada de 30°C; (iii) comparação da lixiviação do minério utilizando moinhos de rolos de alta pressão (HPGR); (iv) adição uniforme de diferentes cargas de enxofre no leito mineral; e, por fim, (v) simulação da adição de enxofre elementar apenas na parte superior do leito mineral na coluna. Essas abordagens e condições operacionais podem fornecer informações valiosas sobre os requisitos necessários para a extração eficiente de cobre a partir de rejeitos de minérios intemperizados, possibilitando o desenvolvimento de processos de bio-extração viáveis e sustentáveis.

**Palavras-Chave:** cobre, bio-extração, microrganismos.

### ABSTRACT

This study addresses the extraction of copper from weathered ore tailings using biogenic sulfuric acid generated by the bio-oxidation of elemental sulfur. In the specific case of the weathered copper ore, which is hydrometallurgically processed, there is the presence of brochantite ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) and bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), which are the main copper bearing species. From shaking bottle tests, the effectiveness and ability of the sulphur bio-oxidative process to generate sufficient sulphuric acid to solubilize these mineralogical species were evaluated. The results of the bio-extraction tests can be quite satisfactory, matching those obtained by simulations of conventional acid leaching in columns, with different operational conditions, such as: (i) leaching using the acid produced by *A. thiooxidans*, both in pure culture and in association with *A. ferrooxidans*; (ii) conducting the tests at a controlled temperature of 30°C; (iii) comparison of ore leaching using

high pressure grinding rolls (HPGR); (iv) uniform addition of different sulphur loadings to the mineral bed; and, finally, (v) simulation of adding elemental sulphur only at the top of the mineral bed in the column. These approaches and operating conditions can provide valuable information on the requirements needed for efficient copper extraction from weathered ore tailings, enabling the development of viable and sustainable bio-extraction processes.

**Keywords:** copper, bio-extraction, microorganisms.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde tempos remotos, as sociedades humanas têm se beneficiado da utilização do cobre e de suas propriedades físico-químicas, as quais incluem sua maleabilidade e sua excelente capacidade de condução tanto de eletricidade quanto de calor (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2015). Seguindo os processos de formação e alteração que os depósitos minerais sofrem, os minerais são categorizados como primários, secundários ou intemperizados (também conhecidos como oxidados). A Figura 1 apresenta as transformações possíveis que podem ocorrer nos diferentes estágios de um depósito de cobre.



Fonte: Adaptado de Domic (2001).

**Figura 1:** Ilustração representativa de um depósito de cobre com exposição à intempérie e processos de oxidação.

Os minérios primários de cobre são formados por sulfetos minerais com diferentes características e são encontrados em camadas profundas. Alguns desses minérios são altamente refratários, como a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), enquanto outros são menos refratários, como a covelita ( $\text{CuS}$ ) e a calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Além disso, alguns depósitos de cobre podem conter sulfetos minerais adicionais, como pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e molibdenita

( $\text{MoS}_2$ ) (LUZ, 2004). Os minerais secundários de cobre, como a calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e a bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), são formados por processos oxidativos que ocorrem naturalmente nos minerais primários. Por fim, os minérios intemperizados de cobre resultam de alterações físicas e químicas nas rochas, que envolvem fragmentação e decomposição dos minerais primários por meio de várias reações químicas, como oxidação, hidratação, dissolução, hidrólise e acidólise (DOMIC, 2001).

A extração de cobre a partir de minérios intemperizados é realizada utilizando um leitoestático, conhecido como pilha de lixiviação. Essa tecnologia é preferida devido aos custos inferiores de implantação e operação em comparação com os processos de lixiviação em tanques agitados (CARRETERO, 2010). O processo consiste em depositar grandes quantidades de minério sobre uma base impermeabilizada, formando uma pilha com formato de tronco de pirâmide. A superfície da pilha é irrigada com uma solução ácida, geralmente sulfúrica.

A extração de cobre por meio da bio-extração de minério é precedida por várias etapas e processos unitários. Isso inclui operações convencionais de processamento mineral, como escavação, britagem e moagem, bem como o processo de biolixiviação. Durante a etapa de prospecção, são formadas partículas finas e grossas, que são homogeneizadas em um aglomerador com uma inclinação de aproximadamente 5 graus e com a presença de ácido sulfúrico concentrado. Esse material aglomerado é colocado na pilha e passa por um tempo de cura, geralmente em torno de 24 horas. Em seguida, a pilha é irrigada com solução ácida, que percola o leito mineral, gerando uma lixívia rica em cobre. Essa lixívia é enviada para o processamento posterior de extração por solventes, que tem dois propósitos principais: purificar a lixívia, removendo impurezas metálicas, e concentrar o metal de interesse presente na lixívia. A solução resultante, agora rica no metal de interesse e livre de impurezas, passa para a etapa de eletrólise (ou eletrorecuperação), onde o cobre eletrolítico é obtido com uma pureza mínima de 99,99%. Após o processo de extração por solventes, a solução remanescente, chamada de refinado, é depositada em tanques apropriados. Essa solução, rica em ácido, pode ser reutilizada no processo de lixiviação (PANDA *et al.*, 2012; SOTO *et al.*, 2012; BISWAS; DAVENPORT, 2013).

## **2. OBJETIVO**

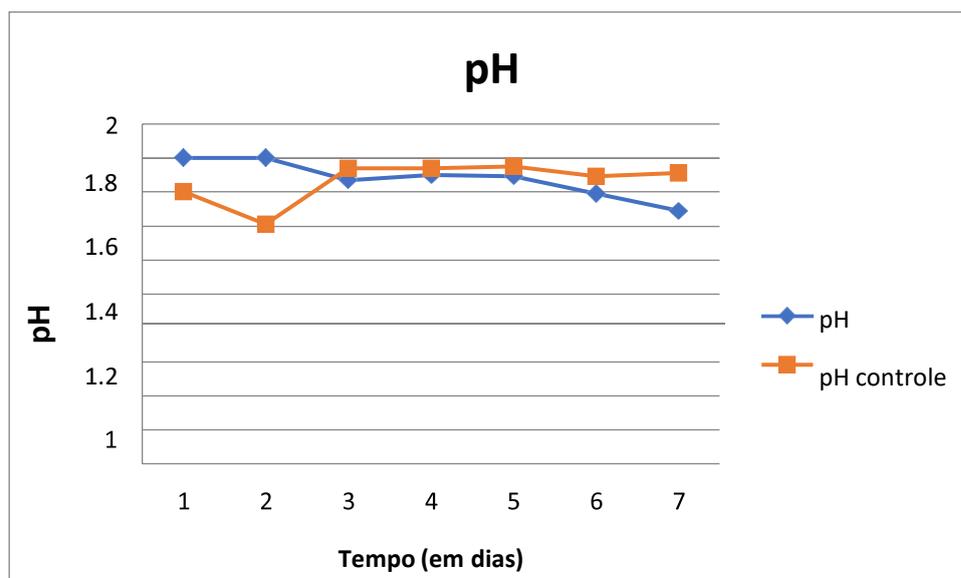
Realizar a bio-extração de cobre a partir de rejeitos de minério intemperizado/oxidado de cobre via produção biogênica de ácido sulfúrico, pela bio-oxidação de enxofre elementar, utilizando o microrganismo *Acidithiobacillus thiooxidans*.

## **3. METODOLOGIA**

A cultura microbiana pura de *A. thiooxidans* (FG01), inicialmente isolada do efluente ácido de uma mina de urânio (Garcia Jr., 1991), foi mantida em agitador orbital a 30°C em meio MKM modificado. Esse meio continha enxofre elementar como fonte de energia (1% p/v) e uma composição adicional, incluindo 0,4g/L de sulfato de amônio, 0,4g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado e 0,04g/L de di-hidrogeno fosfato de potássio. O pH do meio MKM foi ajustado para 2,0 utilizando uma solução de ácido sulfúrico 5M. O número de células microbianas em solução foi determinado por microscopia com contraste de fase utilizando a câmara de Thoma. Em seguida, uma massa de 10g do rejeito em estudo foi adicionada ao volume de solução contendo o meio de cultivo, juntamente com o enxofre elementar. A amostra do rejeito mineral continha 0,64% de cobre, conforme determinado por espectrometria de absorção atômica após digestão ácida de uma amostra combinada (TAYLOR & REISMAN, 2000). O cobre estava presente na forma de brocantita de  $Cu_4SO_4(OH)_6$  e malaquita  $Cu_2CO_3(OH)_2$ , conforme determinado por difração de raios-X (DRX).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os testes de bio-extração de cobre, a partir do rejeito do minério intemperizado, foram concluídos, alcançando a total solubilização do cobre contido. Durante o experimento, foram coletadas amostras em intervalos estabelecidos para avaliar a eficiência da extração. Embora não tenha sido possível realizar análises das amostras retiradas, elas foram armazenadas em frascos de Teflon para análise posterior. Durante o período de experimento, observou-se uma intensificação da coloração da solução, caracterizada pela presença de íons cúpricos ( $Cu^{2+}$ ), conferindo uma tonalidade azulada. Esse fenômeno indica a presença do cobre solubilizado no meio, evidenciando o sucesso do processo de bio-extração. Os resultados obtidos até o momento mostram a continuidade da geração de ácido sulfúrico por meio da bio-oxidação do enxofre elementar adicionado ao meio reacional, como evidenciado pelo monitoramento do pH (Figura 2). Esses resultados promissores indicam a eficiência do processo de bio-extração na solubilização do cobre contido no rejeito do minério intemperizado.



**Figura 2:** Variação do pH ao longo do experimento.

## 5. CONCLUSÕES

A realização de um estudo minucioso sobre a bio-extração de metais de base a partir de resíduos minerais é essencial para definir as condições experimentais adequadas e alcançar a máxima extração dos valores metálicos remanescentes. No caso específico do resíduo de cobre, os testes *in vitro* e em colunas semipiloto têm mostrado uma alta eficácia no processo bio-extrativo desse metal, especialmente quando são definidas previamente as condições operacionais para a utilização de enxofre elementar como matéria-prima na produção biogênica de ácido sulfúrico.

Esses resultados promissores indicam que a bio-extração de cobre, a partir de resíduos minerais provenientes de processos prévios de lixiviação em pilha dos minérios intemperizados, pode ser uma abordagem eficiente. No entanto, é fundamental realizar uma análise detalhada das condições experimentais, a fim de otimizar esse processo e obter a máxima extração dos valores metálicos remanescentes.

Com base nesse estudo, é possível definir, com maior precisão, as melhores práticas e condições operacionais para a bio-extração de cobre, utilizando enxofre elementar como matéria-prima na produção biogênica de ácido sulfúrico. Essa abordagem pode ser uma alternativa sustentável e economicamente viável para recuperar metais de base valiosos de resíduos minerais.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura e fomento, aos meus orientadores Dr. Luis Sobral e Andriela Dutra pelos ensinamentos, e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S.K. Detecção de bactérias redutoras de sulfato em efluente e sedimento de mina de urânio. 2005. 93 f. Dissertação (mestrado em ciência e tecnologia das radiações, minerais e materiais) – Centro de desenvolvimento da tecnologia Nuclear CDTN. Belo Horizonte: Comissão Nacional De Energia Nuclear, 2005.

BEEBE, J.L.; UMBREIT, W.W. Extracellular lipid of thiobacillusthiooxidans. *Journal Of Bacteriology*, v. 108, p. 612-614, oct. 1971.

BRIERLEY, J.A.; BRIERLEY, C.L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 233-239, 2001.

BRIERLEY, C.L., BRIERLEY, J.A., 2013. Progress in bioleaching: part b: Applications Of Microbial Processes By The Minerals Industries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 7543-7552.

WEST-SELLS, P.G., BOUFFARD, S.C., TSHILOMBO, A.F., Bruynesteyn, A., 2007.

Acidgeneration by in-situ sulfur biooxidation for copper heap leaching, pp. 323-334 in *Cu 2007*, vol. IV, (Book 1) The John Dutzac International Symposium On Copper Hydrometallurgy, P.A. Riveros, D.G. Dixon, M.J. Collins, eds., Toronto, Canada.

# **CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO ARMADO DO PRÉDIO DO CETEM**

## **CHARACTERIZATION OF THE REINFORCED CONCRETE OF THE CETEM BUILDING**

**Ana Beatriz André da Silva Martins**

Graduação em Engenharia Civil, 7º período, UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2022 a julho de 2023  
anabeatrizmartins@poli.ufrj.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

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

**Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda**

Orientadora, Geóloga, D.Sc.  
geomarccerqueda@gmail.com

### **RESUMO**

O prédio do CETEM, fundado em 1978, localiza-se na Ilha do Fundão e recebe uma influência significativa da maresia da Baía de Guanabara e de dióxido de enxofre emanado das principais vias de circulação da cidade (linhas, vermelha e amarela, além da Av. Brasil). Tais poluentes são carregados com muita facilidade pelos ventos de NE, SE e L e se depositam em regiões específicas do prédio, principalmente na área administrativa. Além disso, o prédio administrativo, por ser maior que os prédios laboratoriais, funciona como barreira e depósito dos poluentes. Tais poluentes encontram-se sob a forma de halita em regiões de acelerado processo de alteração do concreto, indicando que são carregados pelo vento, depositam-se na superfície, dissolvem na umidade do ar, se infiltram na estrutura do concreto e aceleram a oxidação das ferragens. Arelado a isso, o enxofre, depositado nas fachadas sob a forma de sulfato, realiza uma reação de substituição com carbonato da calcita presente no concreto formando pontos frágeis de sulfato de cálcio (gipsita). Dessa forma, esses sais presentes no concreto afetam a dureza, que em um concreto são é da ordem de 600HLD e encontra-se com 330HLD e os valores de densidade aparente são aumentados de 1800 para 2.000 kg.m<sup>-3</sup>, a porosidade é aumentada de 15 para 20% e a absorção de água de 6 para 10%.

**Palavras-chave:** CETEM, alterabilidade, concreto.

### **ABSTRACT**

The CETEM building, founded in 1978, is located on Ilha do Fundão and receives a significant influence from the sea air from Guanabara Bay and sulfur dioxide emanating from the city's main circulation routes (lines, red and yellow, in addition to Av. Brazil). Such pollutants are carried very easily by NE, SE and E winds and are deposited in specific regions of the building, mainly in the administrative area. In addition, the administrative building, being larger than the laboratory buildings, works as a barrier and deposit of pollutants. Such pollutants are found in the form of halite in regions of accelerated concrete alteration process, indicating that they are carried by the wind, deposited on the surface, dissolved in air humidity, infiltrated in the concrete structure and accelerated the oxidation of the hardware. Linked to this, sulfur, deposited on the facades in the form of sulfate, performs a substitution reaction with calcite carbonate present in the concrete, forming fragile points of calcium sulfate (gypsum). In this way, these salts present in the concrete affect the hardness, which in a concrete is of the order of 600HLD and is found with 330HLD and the apparent density values are increased from 1800 to 2000 kg.m<sup>-3</sup>, the porosity is increased from 15 to 20% and water absorption from 6 to 10%

**Keywords:** CETEM, alterability, concrete.

## **1. INTRODUÇÃO**

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM foi inaugurado em 1978 com o propósito de embasar o desenvolvimento do processamento de minérios brasileiros, com intuito de diminuir a dependência do país na importação dos mesmos. Idealizado pelo então Ministro de Minas e Energia à época, Dr. Antônio Dias Leite, o prédio completou 45 anos em 18/04/2023 (LUZ, 2008).

A edificação, construída majoritariamente de concreto armado, vem sofrendo a ação do intemperismo, pois se localiza em uma ilha, recebendo diariamente sais trazidos pela maresia e, devido a sua proximidade com vias expressas, como as linhas Vermelha e Amarela e Av. Brasil também recebe uma carga substancial de poluentes emanados pelos veículos. Tais poluentes concentram-se em pontos específicos do prédio, carregados pela ação dos ventos de Leste, Nordeste e Sudeste, fazendo com que áreas apresentem concretos com perdas de massa causadas pela oxidação das ferragens.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo do trabalho é realizar a caracterização tecnológica do concreto que compõem algumas estruturas do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Levantamento Climatológico**

Realizou-se um levantamento climatológico por meio de cartas sinóticas fornecidas pela base de dados referentes ao *Meteostat* e pela estação meteorológica do aeroporto internacional Antônio Carlos Jobim que se localiza próximo ao CETEM.

### **3.2. Mapeamento de Danos**

Para o mapeamento de danos foram utilizadas como base, as plantas do CETEM já existentes em DWG, utilizando o programa AUTOCAD em associação com o programa Google Earth, os pontos levantados foram identificados a olho nu, e categorizados como são ou alterado segundo a ABNT NBR 13755 (2017).

### **3.3. Avaliação das Amostras de Mão.**

Foram realizadas avaliações em lupa e em microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado (MEV/EDS). de amostras que se desprendiam, que também foram por meio de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX).

### **3.4. Avaliação de Dureza**

Determinou-se a dureza média dos pontos, *in loco*, utilizando a sonda D acoplada ao equipamento *Equotip 550 Leeb* da marca *Proceq* em diversas regiões do CETEM.

### **3.5. Índices Físicos**

A elaboração do ensaio de índices físicos foi realizada a partir da norma ABNT NBR 15.845-2 (2015), na qual determina-se a porosidade, densidade e absorção de água aparente dos corpos de prova das amostras de concreto.

### **3.6. Água de Lavagem**

Realizou-se a lavagem com água destilada e escovas de cerdas macias, realizando um esfregão *in loco*, sendo posteriormente, avaliadas por ICP-plasma e absorção atômica.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Estudo Climatológico

As condições ambientais do local são típicas de clima tropical, com alta umidade relativa do ar, aerossol marinho, grande concentração de poluentes provenientes de veículos de grandes vias como Linha Vermelha, Linha Amarela e Avenida Brasil, além do Aeroporto do Galeão. A circulação dos ventos, grandes carreadores de partículas na região, está indicada na Figura 1 onde se verificam ventos predominantes NE, L e SE. Já na Figura 2 pode-se observar com mais detalhes a orientação preferencial dos ventos na edificação e devido a posição geográfica do prédio verifica-se que o prédio superior da administração (em vermelho) funciona como barreira dos ventos oriundos de leste, concentrando a maior quantidade de sujidades. Também no prédio superior (em vermelho) acentua-se a concentração de sujidades devido à ação efetiva dos ventos de SE. As regiões mais afetadas são nos pontos 3 e 4 devido à ação dos ventos de sudeste, nos pontos 5, 6, 7 e 8 que recebem os poluentes carreados dos três tipos de ventos e nos pontos 15 e 16 que recebem os poluentes de forma excessiva dos ventos de leste.



**Figura 1:** Direção predominante dos ventos.

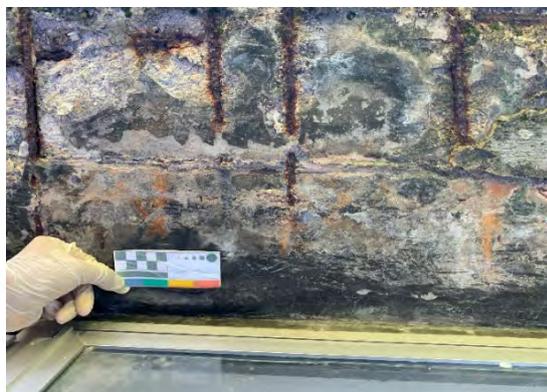
**Figura 2:** Predominância de ventos oriundos SE e NE.

### 4.2. Mapeamento de Danos

Na Figura 3 apresenta-se a planta de uma das fachadas do CETEM, escolhida, pois se encontra exposta com influência direta dos ventos e intempéries, onde se verifica o mapeamento de danos e se verificam: umidade, infiltração, crostas negras, fissuras, fendas, craquelamento, alterações cromáticas, desagregação, lacunas, proliferação biológica, perda de massa e eflorescências. Na Figura 4 pode-se verificar a situação real.



**Figura 3:** Mapa de danos.



**Figura 4:** Fachada apontada no mapeamento.

### 4.3. Água de Lavagem

Os resultados de sujidades estão apresentados na Figura 5 onde se pode verificar que os teores de sódio, cloreto e enxofre total são extremamente elevados, uma vez que a localização na Ilha do Fundão é bastante afetada pela maresia e pela ação dos poluentes emanados pelos veículos. No entanto, nos pontos 3 a 8 e 15 e 16, que servem de barreira de ventos, as concentrações desses elementos ultrapassam 2.500 mg.L<sup>-1</sup>.

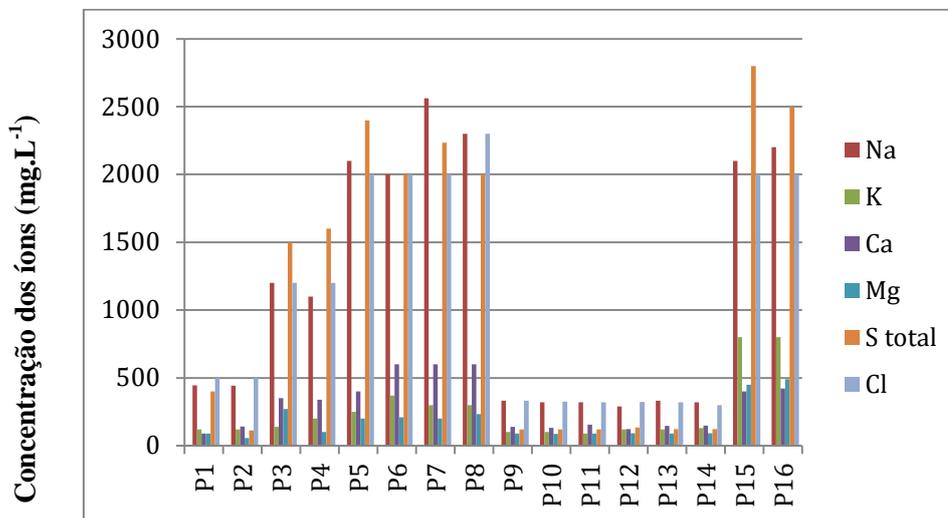


Figura 5: Resultados da água de lavagem (Concentração mg.L<sup>-1</sup> x pontos de análise).

### 4.4. Dureza

Em relação aos resultados de dureza, um concreto não deve apresentar valores de dureza entre 500 a 600 HLD (Brito, 2017). Em muitos pontos do CETEM o concreto apresenta valor de 500 HLD, que decresce para valores em torno de 330 HLD em regiões de acelerado processo de alteração, indicando que os sais carregados se infiltram na estrutura do concreto e aceleram a oxidação das ferragens. Através disso, o enxofre, depositado nas fachadas, sob a forma de sulfato, realiza uma reação de substituição com carbonato da calcita presente no concreto formando pontos frágeis de sulfato de cálcio (gipsita).

### 4.5. Análise em Lupa e MEV

A avaliação das amostras de concreto que se desprenderam das fachadas corroboram os resultados anteriores indicando a presença de cristais de halita e gipsita, que são minerais responsáveis pelas alterações encontradas no concreto.

### 4.6. Índices Físicos

Um concreto não apresenta valores de densidade aparente média de 1800 kg.m<sup>-3</sup>, a porosidade de 15% e a absorção de água de 6%. Em relação aos resultados obtidos nas amostras desprenderadas das fachadas a densidade aparente encontra-se em torno de 2.000±100 kg.m<sup>-3</sup>, a porosidade cerca de 20% e absorção de água cerca de 10%, indicando que o concreto foi afetado pela ação da halita e da gipsita, uma vez que esses minerais percolam o concreto, pois são dissolvidos pela umidade do ar, e como seus ânions cloreto e sulfato são muito volumosos, se infiltram destruindo as estruturas do concreto, causando aumento de porosidade e absorção de água e, conseqüentemente, diminuição da resistência mecânica, como observado nas reduções dos valores de dureza, assim como também verificado por Piancastelli (2016).

#### **4.7. Análises Química (FRX) e mineralógica (DRX)**

A análise química confirma os resultados indica que as amostras de concreto apresentam teores médios de SiO<sub>2</sub> em torno de 50%, CaO em torno de 15%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em torno de 8%, K<sub>2</sub>O em torno de 2%, Na<sub>2</sub>O em torno de 2% e PCC em torno de 15% .

Já a análise mineralógica por DRX indica a presença em maior intensidade de quartzo, seguido pela calcita, além de muscovita, microclina e albita. Como as amostras encontram-se deterioradas, verificam-se, principalmente halita e gipsita, como já apontado anteriormente.

### **5. CONCLUSÕES**

Pôde-se concluir que o prédio do CETEM, localizado na Ilha do Fundão, recebe uma influência significativa da maresia da Baía de Guanabara e de dióxido de enxofre emanado das principais vias de circulação da cidade (linhas, vermelha e amarela, além da Av. Brasil). Tais poluentes são carreados com muita facilidade pelos ventos de NE, SE e L e se depositam em regiões específicas do prédio, principalmente na área administrativa que recebe ventos intensos de SE e também entre o prédio administrativo e os prédios menores de laboratórios, que recebem influência intensa dos ventos de leste. Além disso, o prédio administrativo, por ser maior que os prédios laboratoriais, funciona como barreira e depósito dos poluentes. Tais poluentes encontram-se sob a forma de halita em regiões de acelerado processo de alteração do concreto, indicando que são carreados pelo vento, depositam-se nas estruturas, dissolvem na umidade do ar, se infiltram na estrutura do concreto e aceleram a oxidação das ferragens. Atrelado a isso, o enxofre, depositado nas fachadas sob a forma de sulfato, realiza uma reação de substituição com carbonato da calcita presente no concreto formando pontos frágeis de sulfato de cálcio (gipsita). Dessa forma, esses sais presentes no concreto afetam a dureza, que deveria ser no mínimo 500HLD e encontra-se com 330HLD e os valores de densidade aparente são aumentados de 1800 para 2.000 kg.m<sup>3</sup>, a porosidade aumentou de 15 para 20% e a absorção de água aumentou de 6 para 10%.

### **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela bolsa, a COAMI e ao LACON.

### **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BRITO, T.F. (2017) Análise de Manifestações Patológicas na Construção Civil pelo Método GUT: estudo de caso em uma instituição pública de ensino superior. PB.

PIANCASTELLI, E.M. (2016) Patologias do concreto: Das manifestações às causas, as patologias do concreto exigem análise cuidadosa antes da escolha do tratamento ideal. Minas Gerais.

LUZ, A.B. (2008) CETEM 30 Anos - A História Contada por Seus Fundadores, ISBN 978-85-61121-22-8, Rio de Janeiro - RJ.

# **GEOTURISMO URBANO: CONHECENDO AS ROCHAS DAS IGREJAS DO BAIRRO DA TIJUCA, NO RIO DE JANEIRO.**

## **URBAN GEOTOURISM: GETTING TO KNOW THE ROCKS OF THE CHURCHES OF THE TIJUCA NEIGHBORHOOD, IN RIO DE JANEIRO.**

**Ana Rafaela Soalheiro Varella Pitta Ribeiro**

Aluna de Graduação em Geologia, 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2022 a julho de 2023  
anarafaesoalheiro@outlook.com

**Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda**  
Orientadora, Geóloga, D.Sc.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**  
Coorientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

**Rosana Elisa Coppedê Silva**  
Coorientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.

### **RESUMO**

O geoturismo em igrejas, também conhecido como geoturismo eclesiástico, é considerado atualmente como uma área do geoturismo urbano, visto que nas construções de igrejas católicas foram utilizadas uma grande variedade e beleza de rochas de revestimentos. O patrimônio geológico construído e a divulgação geocientífica sobre os tipos litológicos encontrados também pode revelar informações sobre a história, arquitetura e cultura desses espaços. Em função disso, o presente estudo teve como objetivo descrever a litologia presente em algumas igrejas do bairro da Tijuca, na cidade do Rio de Janeiro, criando uma proposta para um roteiro de geoturismo eclesiástico. Desta forma, foram feitas pesquisas bibliográficas, prospecção nos revestimentos pétreos das igrejas selecionadas, a identificação de seu estado de conservação e teste de cor e brilho nas rochas que apresentaram alteração. A partir da prospecção e descrição das rochas, foi possível identificar 41 litotipos e percebeu-se que os revestimentos, em geral, estavam muito bem conservados, tendo apenas a fachada do Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos apresentado alteração em sua coloração. Assim, o presente projeto promove o acesso da população ao conhecimento geológico e permite uma visão dos templos sob outra perspectiva.

**Palavras-chave:** geoturismo, Tijuca, igrejas.

### **ABSTRACT**

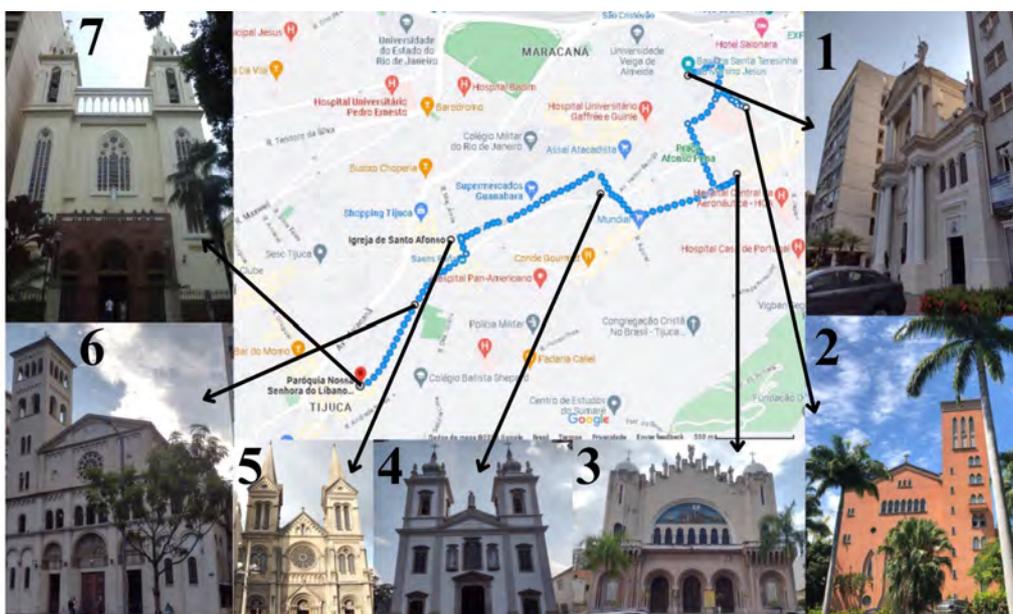
Geotourism in churches, also known as ecclesiastical geotourism, is currently considered a subset of urban geotourism, as a wide variety of beautiful rock coverings were used in the construction of Catholic churches. The built geological heritage and geoscientific dissemination of the lithological types found can also reveal information about the history, architecture, and culture of these spaces. As a result, the objective of this study was to describe the lithology present in some churches in the Tijuca neighborhood, in the city of Rio de Janeiro, creating a proposal for an ecclesiastical geotourism itinerary. To achieve this, bibliographic research was conducted, prospecting was carried out on the stone coverings of selected churches, their state of conservation was identified, and color and shine tests were performed on rocks showing alterations. Through the prospecting and description of the rocks, it was possible to identify 41 lithotypes, and it was observed that the coverings, in general, were very well-preserved, with only the façade of the Basilica Sanctuary of São Sebastião dos Frades Capuchinhos showing changes in its coloration. Thus, this project promotes public access to geological knowledge and provides a different perspective on the temples.

**Keywords:** geotourism, Tijuca, churches.

## 1. INTRODUÇÃO

O bairro da Tijuca, localizado na zona norte da cidade do Rio de Janeiro, é um dos bairros mais antigos e tradicionais da cidade. Ele abriga uma grande quantidade de igrejas católicas, que são repletas de história, cultura e revestimentos pétreos exuberantes e diversos. Além do benefício de serem gratuitas, pelo local onde estão localizadas possuem fácil acesso: há 4 estações de metrô e diversos pontos de ônibus no bairro. Deste modo, a elaboração de um roteiro de geoturismo eclesiástico no bairro da Tijuca difundirá os conhecimentos geológico, histórico e cultural a uma maior quantidade e variedade de pessoas (CARVALHO, 2009).

Para o roteiro foram selecionadas 7 igrejas (Figura 1), sendo elas: Basílica Santa Teresinha do Menino Jesus, Santuário Nossa Senhora das Graças da Medalha Milagrosa, Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos, Paróquia de São Francisco Xavier do Engenho Velho, Paróquia de Santo Afonso, Paróquia dos Sagrados Corações de Jesus e Maria e Paróquia de Nossa Senhora do Líbano.



**Figura 1:** Localização das igrejas do roteiro: (1) Basílica Santa Teresinha do Menino Jesus; 2) Santuário Nossa Senhora das Graças da Medalha Milagrosa; 3) Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos; 4) Paróquia de São Francisco Xavier do Engenho Velho; 5) Paróquia de Santo Afonso; 6) Paróquia dos Sagrados Corações de Jesus e Maria; e 7) Paróquia de Nossa Senhora do Líbano.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a descrição e identificação do estado de conservação das rochas presentes em algumas igrejas do bairro da Tijuca, no Rio de Janeiro, elaborando uma proposta para um roteiro de geoturismo eclesiástico.

## 3. METODOLOGIA

Foram escolhidas as igrejas do roteiro, com base na importância histórica, na proximidade entre elas e na facilidade de acesso. Foram feitas pesquisas bibliográficas acerca da história de cada igreja, consultando Carvalho (2009) e os sites da Eparquia Maronita do Brasil e da Companhia das Filhas da Caridade de São Vicente de Paulo. Posteriormente, em visitas, foi identificado o estado de conservação das rochas presentes nos templos selecionados e, quando detectada alguma alteração, foi realizado o teste de cor e brilho. Além disso, foi feita a quantificação percentual e em metros quadrados dos litotipos que revestem as igrejas.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise *in loco* dos templos revelou a existência de 41 litotipos (Tabela 1), sendo eles 21 rochas metamórficas, 6 ígneas e 14 sedimentares, estando quase todos muito bem preservados.

**Tabela 1:** Litologias presentes nas igrejas, com suas respectivas origens, proveniências, designações comerciais e pontos onde foram identificadas.

Litologia	Origem	Proveniência	Designação Comercial	Pontos
Mármore	Metamórfica	Itália	Mármore Carrara	1, 2, 4, 5 e 7
Mármore	Metamórfica	Brasil	Pele de Onça	1, 4 e 6
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Branco Cachoeiro	1
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Nacional	2 e 7
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Sete Lagoas	1, 2
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Nacional Rosa	3
Mármore	Metamórfica	Brasil	Vermelho Esperança	3
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Chocolate	4 e 6
Mármore	Metamórfica	Brasil	Verde Jaspe	4
Mármore	Metamórfica	Itália	Calacata	6
Mármore	Metamórfica	Brasil	Aurora Veiado	7
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Verde	7
Mármore	Metamórfica	Turquia	Ônix	1, 3 e 6
Serpentinito	Metamórfica	Itália	Verde Alpi	1, 3 e 6
Leptinito	Metamórfica	Brasil	Leptinito	2
Gnaisse	Metamórfica	Brasil	Verde Ubatuba	5
Gnaisse	Metamórfica	Brasil	Jacarandá	7
Brecha	Metamórfica	Itália	Brecha Seravezza	3
Brecha	Metamórfica	Portugal	Brecha de Arrábida	4
Brecha	Metamórfica	Brasil	Brecha Serpentinito	4
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Cinza	2
Granito	Ígnea	Brasil	Granito	4, 5 e 7
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Vermelho	6 e 7
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Amarelo Capri	7
Quartzo-Diorito	Ígnea	Brasil	Preto Tijuca	2
Norito	Ígnea	Brasil	Preto Aracruz	4
Calcário	Sedimentar	Portugal	Lioz	1, 3, 4, 6 e 7
Calcário	Sedimentar	Portugal	Amarelo de Negrais	3
Calcário	Sedimentar	Portugal	Encarnadão	3
Calcário	Sedimentar	França	Rouge du Languedoc	3
Calcário	Sedimentar	Portugal	Mármore Cinza	3

**Tabela 1:** Litologias presentes nas igrejas, com suas respectivas origens, proveniências, designações comerciais e pontos onde foram identificadas.

				Continuação
Litologia	Origem	Proveniência	Designação Comercial	Pontos
Calcário	Sedimentar	Itália	Rosso Levanto	3
Calcário	Sedimentar	Itália	Giallo Verona	3
Calcário	Sedimentar	Itália	Giallo Siena	3
Calcário	Sedimentar	Espanha	Brocatello	3
Calcário	Sedimentar	Itália	Lumachella	3
Calcário	Sedimentar	Itália	Botticino	3
Calcário	Sedimentar	Brasil	Bege Bahia	4, 6 e 7
Calcário	Sedimentar	Itália	Rosso Verona	6
Calcário	Sedimentar	Itália	Nero Portoro	6

**Legenda:** Pontos - 1) S. Teresinha do Menino Jesus; 2) N. Sa das Graças da Medalha Milagrosa; 3) Basílica S. Sebastião; 4) S. Francisco Xavier ; 5) Santo Afonso; 6) Sagrados Corações de Jesus e Maria; e 7) Nossa Senhora do Líbano.

#### 4.1. Quantificação dos Revestimentos das Igrejas

Na Tabela 2 estão apresentadas as quantificações das rochas encontradas nas igrejas. O único templo que não apresentou revestimentos pétreos no chão ou nas paredes foi a Paróquia de Santo Afonso, pois nela só há rochas em ornamentações.

**Tabela 2:** Quantificação (m<sup>2</sup>) dos litotipos utilizados nos revestimentos das igrejas.

Igreja	Litotipo	Quantidade (m <sup>2</sup> )
Basílica Santa Teresinha do Menino Jesus	Gnaisse Facoidal	12
	Pele de Onça	1
Santuário de Nossa Senhora das Graças da Medalha Milagrosa	Preto Tijuca	184
	Mármore Nacional	223
	Mármore Sete Lagoas	347
Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos	Verde Alpi	290
	Brecha Seravezza	72
	Vermelho Esperança	225
Paróquia de São Francisco Xavier do Engenho Velho	Verde Jaspe	88
	Preto Aracruz	190
	Mármore Branco Nacional	190
Paróquia dos Sagrados Corações de Jesus e Maria	Mármore Chocolate	537
	Bege Bahia	76
	Mármore Nacional	230
	Mármore Chocolate	222

**Tabela 2.** Quantificação (m<sup>2</sup>) dos litotipos utilizados nos revestimentos das igrejas.

Igreja	Litotipo	Quantidade (m <sup>2</sup> )
Paróquia de Nossa Senhora do Líbano	Aurora Veiado	480
	Jacarandá	86
	Mármore Verde	120
	Bege Bahia	9
	Granito Vermelho	81

#### 4.2. Alteração na Fachada do Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos

O Mármore Vermelho Esperança da fachada do ponto 3 apresentou uma alteração em sua coloração quando comparado ao mesmo revestimento pétreo presente em um banco na frente do templo (Figura 2). Por esta razão foi realizado teste de cor e brilho. O resultado obtido (Tabela 3) mostrou que os bancos possuem coloração mais escura e tendem às cores vermelha e amarela. Enquanto a fachada apresentou tons amarelados levemente mais fracos e amarelados um pouco mais fortes que o banco, diferenciando-se, de fato, pela coloração mais clara.



**Figura 2:** Mármore Vermelho Esperança com alteração de coloração no Santuário Basílica São Sebastião dos Frades Capuchinhos - **a)** Banco com coloração avermelhada; **b)** Comparação de tons do banco e da fachada; **c)** Fachada com revestimento esbranquiçado.

**Tabela 3:** Resultado do teste de cor e brilho.

CIELab	Medições	L	a*	b*	G	Cor RGB
IC_V_ESQ_1	10	40,3	7,4	5,4	<b>6,6</b>	
IC_V_ESQ_2	10	41,3	6,8	5,1	<b>10,9</b>	
IC_B_ESQ_1	10	61,9	5,5	6,2	0,7	
IC_B_ESQ_2	10	62,7	5,0	6,7	0,8	
IC_V_DIR_1	10	39,2	5,2	5,0	<b>6,6</b>	
IC_V_DIR_2	10	39,3	6,3	5,6	<b>8,0</b>	
IC_B_DIR_1	10	63,6	5,7	6,0	0,9	
IC_B_DIR_2	10	59,9	5,4	5,2	0,8	

**Legenda:** V - Avermelhado; B - Esbranquiçado; ESQ - Lado esquerdo; DIR - Lado direito.

## **5. CONCLUSÕES**

Conclui-se que é possível a criação de um geoturismo eclesiástico no bairro da Tijuca no Rio de Janeiro devido a proximidade das igrejas e da grande riqueza e variedade litológica, além da grande preservação de seus revestimentos..

## **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa e a todas as igrejas do roteiro.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CARVALHO, O.J. (2009). Templos Católicos do Rio de Janeiro – Manual. ozes, 640 p.

COMPANHIA DAS FILHAS DA CARIDADE DE SÃO VICENTE DE PAULO. Santuário da Medalha Milagrosa. Disponível em: <<https://filhasdacaridaderej.org.br/santuario/>>. Acesso em: 25 mai. 2023.

EPARQUIA MARONITA DO BRASIL. N.Sa. do Líbano no Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://www.igrejamaronita.org.br/conteudos/?eFh4fDEyNQ=>>>. Acesso em: 25 mai. 2023.

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ALGUMAS VARIÁVEIS NA  
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE ROCHAS  
ORNAMENTAIS PARA O PROJETO DE NORMA INTERNACIONAL.**

**STUDY ON THE INFLUENCE OF SOME VARIABLES ON DETERMINING  
THE PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL STONES FOR THE  
INTERNATIONAL STANDARD PROJECT.**

**Andrew Christian Oliveira dos Santos**

Aluno de Graduação em Geologia, 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBITI/CETEM: outubro de 2022 a agosto de 2023  
andrew-santos@live.com

**Nuria Fernández Castro**

Orientadora, Eng. de Minas, M.Sc.  
ncaastro@cetem.gov.br

**RESUMO**

O método de ensaio para a determinação de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de rochas ornamentais é um ensaio bem estabelecido nas normas de muitos países, motivo pelo qual está sendo desenvolvida uma norma internacional, dentro do Comitê ISO TC327, no qual o CETEM participa. Para auxiliar o desenvolvimento dessa norma, que busca simplificar alguns requisitos de forma agilizar o fluxo de trabalho nos laboratórios, neste estudo, foram executados consecutivos ensaios para determinar a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água em sete tipos de rochas comercializadas pelo Brasil alterando a temperatura de secagem e o tempo de saturação a cada teste. As diferenças encontradas nos valores obtidos não apresentam significância estatística, com o qual, a confirmação dos resultados aqui alcançados permitiria a flexibilização do período necessário para a saturação das amostras e a manutenção da temperatura de secagem em vigor em muitos países, 70° C, sem necessidade de reduzi-la para se evitar possíveis alterações na pedra por causa da temperatura. No entanto as rochas utilizadas apresentam baixa porosidade e pode haver alterações que, pela sensibilidade do método, não sejam detectadas, sugerindo-se ampliar o estudo.

**Palavras-chave:** rochas ornamentais, caracterização, propriedades físicas.

**ABSTRACT**

The test method for determining the apparent density, apparent porosity and water absorption of dimension stones is well-established in the standards of many countries. Therefore, the ISO TC327 Committee, where CETEM participates, is developing an international standard for that test method. Supporting the development of this standard, which seeks to simplify some requirements in order to streamline the workflow in the laboratories, in this study, consecutive tests were performed to determine the apparent density, apparent porosity and water absorption in seven types of rocks commercialized in Brazil, changing drying temperature and saturation time for each test. The differences found in the values obtained do not present statistical significance. That means that the confirmation of the results achieved here would allow the flexibility of the period necessary for the saturation of the samples and the maintenance of the drying temperature specified in many countries, 70° C, without the need to reduce it to avoid possible changes in the stone due to temperature. However, the rocks used have low porosity, and there may be alterations that are not detected due to the method's sensitivity. It is suggested then the continuance of the study including more stones variety.

**Keywords:** natural stones, characterization, physical properties.

## 1. INTRODUÇÃO

As rochas ornamentais são rochas extraídas dos maciços, cortadas e trabalhadas para servirem de elementos de construção e ornamentação. De acordo à NBR 15012 (ABNT, 2013), rocha ornamental é "material pétreo natural, utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária". Essa definição abrange todas as rochas naturais utilizadas na arquitetura, urbanismo, escultura, mobiliário e decoração, em qualquer função.

O mercado de rochas ornamentais é principalmente regido pela estética de seus produtos. No entanto, esses materiais de construção devem se adequar a exigências de qualidade com o fim de garantir segurança e durabilidade em sua utilização. A competitividade das rochas brasileiras depende, dentre outras coisas, da existência de avaliação da conformidade de acordo à procedimentos de caracterização de seus produtos estabelecidos em normativas. Com esse intuito, em 2012 e com financiamento do projeto ABNT-ROCHAS da FINEP, foi criada a Comissão Especial de Estudo de Rochas Ornamentais da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT-CEE 187, que vem desenvolvendo e publicando normas para o setor desde então, com participação ativa do CETEM.

O CETEM é o representante da área técnica brasileira dentro do comitê ISO TC327 de rochas ornamentais que iniciou seus trabalhos com as normas de “Terminologia” e de “Método de ensaio para a determinação de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água”. Este último é um ensaio bem estabelecido nas normas de diversos países, incluindo o Brasil, que orienta na determinação das propriedades acima pelo método gravimétrico, mediante saturação das amostras em água por 48h e secagem por 24h a 70° (ABNT, 2015). Com o intuito de simplificar ainda alguns requisitos da norma de forma agilizar o fluxo de trabalho nos laboratórios, decidiu-se, em reunião do grupo de trabalho de métodos de ensaio, avaliar a possibilidade de se estender o tempo de saturação para mais de 48h, o que permitiria que a saturação fosse completada durante finais de semana. Outra variável que se decidiu estudar foi a influência da temperatura de secagem, pois para alguns materiais, a definida no ensaio poderia alterar os parâmetros sendo determinados. Para isso, deveria ser realizada uma bateria de ensaios com diferentes tipos de rochas.

## 2. OBJETIVO

Comparar os valores de densidade e porosidade aparentes e absorção de água de rochas ornamentais, obtidos de acordo aos procedimentos da proposta de norma ISO TC327, variando o tempo de saturação e a temperatura de secagem e dos corpos de prova.

## 3. METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios foram fornecidos pelo CETEM seis corpos de prova cúbicos, de 5 a 7 cm de lado de sete rochas distintas (Figura 1): dois mármores (575-MAR: calcita dolomita mármore, coloração branca acinzentada com bandas acinzentadas e granulometria de fina à grossa; e 644-MAR: quartzo calcita dolomita mármore, coloração branca com linhas pretas e granulometria fina), dois quartzitos (577-QTZ: coloração cinza com fraturas e granulometria fina; e 580-QTZ: coloração branca e granulometria fina), um calcário (579-CAL: coloração branca com bioclastos e granulação fina), um metarenito (581-MET: coloração marrom e granulometria fina e um biotita-gnaïsse, descritos a seguir.; dois quartzitos: ; um calcário ; um metarenito:581) e um biotita-gnaïsse (696-GNS: coloração cinza com bandas de biotita e veios de quartzo). Foram realizados seis ensaios para cada tipo de amostra, de acordo com os métodos propostos na NBR 15845-2, Rochas para revestimento – Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção d'água (ABNT, 2015); quatro correspondentes a tempo de saturação de acordo à norma (48h) e temperaturas de secagem de 40°C, 50°C, 60°C e 70°C e dois com tempo de saturação de 72h e 96h para a temperatura de secagem de 40° C. Os ensaios foram executados sucessivamente em todos os seis corpos de prova de cada tipo de rocha.

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente, buscando diferenças entre os grupos correspondentes a cada amostra, por meio de análise de variâncias, ANOVA (KIM, 2014).



**Figura 1:** Amostra utilizadas, com a numeração correspondente.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1. Pode-se observar que não há diferença entre os resultados utilizando-se diferentes tempos de saturação e temperatura de secagem para as amostras analisadas. A análise estatística comprovou que não há diferença significativa, pois para todos os materiais analisados, a variação dentro dos grupos é maior que a variação entre os grupos, ou seja, a variabilidade natural das rochas afeta mais os resultados que as modificações da temperatura e tempo de saturação.

A maioria das rochas estudadas são compactas e apresentam baixa porosidade, com valores inferiores a 1%, com o qual poderia haver diferenças nos resultados não percebidas, ficando dentro da margem de erro do método e equipamentos utilizados (balança de resolução 0,01g). Por exemplo, valores de porosidade e absorção medidos no Núcleo Regional do Espírito Santo do CETEM, nos mesmos, materiais apresentam diferenças maiores do que as observadas neste trabalho (Figura 2). Outra observação sobre o procedimento de ensaio, apesar de não ser significativa estatisticamente, foi a redução, na maioria dos casos, da porosidade aparente e absorção de água com o aumento do tempo de saturação. Em casos de rochas de baixa porosidade, para poder se verificar esse efeito, a resolução do equipamento de pesagem deveria ser maior, o que na prática, implicaria em menor capacidade de carga e, em consequência a redução do tamanho das amostras. Porém, não se percebe nenhuma vantagem prática nessa mudança, já que se trata de um ensaio de rotina, exigido para as rochas ornamentais e cujo resultado serve para garantir uma qualidade mínima desse material de construção e orientar o consumidor quanto ao melhor uso da pedra. Mesmo assim, para fins acadêmicos, foi dado início a um novo estudo com amostras menores e equipamento de maior resolução.

Para resultados mais abrangentes sugere-se continuar a pesquisa com outros litotipos de características variadas, principalmente rochas que possuem porosidade e absorção d'água mais elevadas e fazer mais testes em função do tempo de saturação.

#### 5. CONCLUSÕES

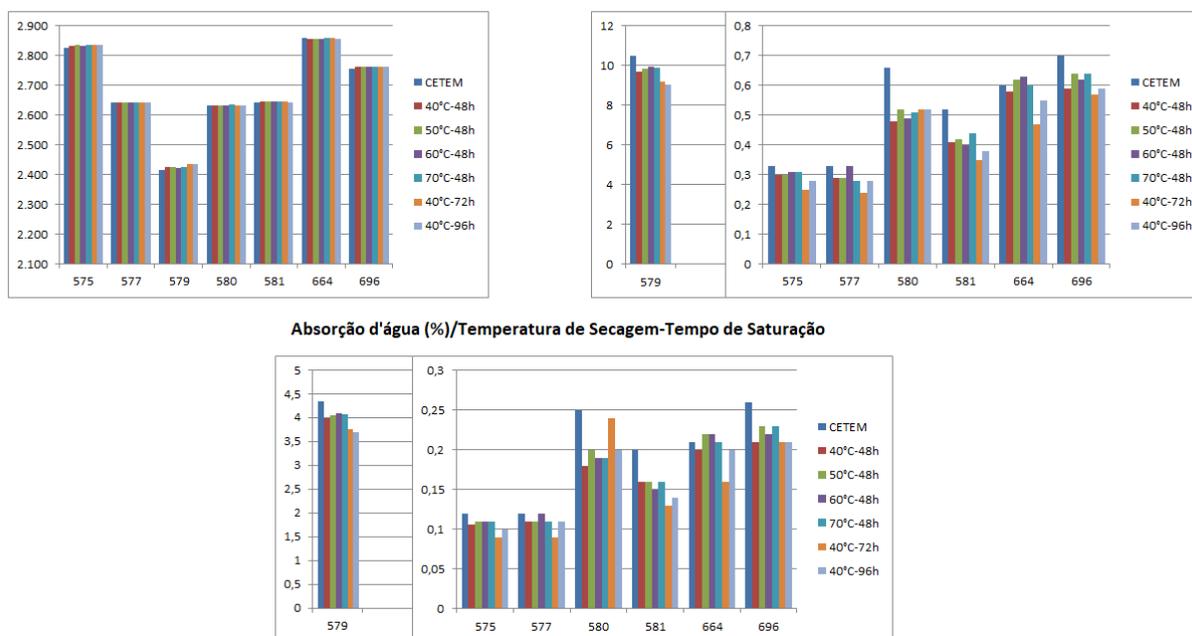
Neste trabalho, diferentes tempos de saturação e a temperaturas de secagem do ensaio de determinação de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água foram utilizados em seis tipos de rochas ornamentais comerciais brasileiras com a finalidade de observar sua influência nos resultados das determinações. Estatisticamente, não se pode afirmar que houve diferenças entre os valores obtidos.

**Tabela 1:** Resultados obtidos das análises dos índices físicos ( $\rho_a$  - Densidade aparente,  $\eta_a$  - Porosidade aparente, a.a. -Absorção d'água).

<b>Amostra</b> <b>Propriedades</b>	<b>40-48h</b>	<b>40-72h</b>	<b>40-96h</b>	<b>50-48h</b>	<b>60-48h</b>	<b>70-48h</b>
<b>575 – QTZ</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.829 ± 13	2.831 ± 13	2.829 ± 14	2.830 ± 13	2.829 ± 13	2.831 ± 14
$\eta_a$ (%)	0,29 ± 0,05	0,25 ± 0,01	0,29 ± 0,04	0,30 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,32 ± 0,04
a.a. (%)	0,10 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02
<b>577 – QTZ</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.642 ± 5	2.644 ± 4	2.643 ± 4	2.642 ± 5	2.642 ± 4	2.644 ± 5
$\eta_a$ (%)	0,30 ± 0,10	0,26 ± 0,07	0,27 ± 0,07	0,31 ± 0,11	0,32 ± 0,08	0,28 ± 0,07
a.a. (%)	0,11 ± 0,04	0,10 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,12 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,11 ± 0,03
<b>579-CAL</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.421 ± 16	2.429 ± 19	2.428 ± 17	2.420 ± 17	2.418 ± 17	2.420 ± 17
$\eta_a$ (%)	9,89 ± 0,60	9,40 ± 0,83	9,37 ± 0,78	9,99 ± 0,62	10,08 ± 0,65	10,08 ± 0,66
a.a. (%)	4,09 ± 0,28	3,87 ± 0,37	3,86 ± 0,35	4,13 ± 0,29	4,17 ± 0,30	4,17 ± 0,30
<b>580-QTZ</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.633 ± 3	2.631 ± 3	2.632 ± 3	2.632 ± 3	2.633 ± 4	2.633 ± 3
$\eta_a$ (%)	0,53 ± 0,09	0,60 ± 0,08	0,55 ± 0,10	0,58 ± 0,10	0,54 ± 0,11	0,57 ± 0,09
a.a. (%)	0,20 ± 0,04	0,23 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,21 ± 0,04	0,22 ± 0,03
<b>581-MET</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.645 ± 5	2.644 ± 25	2.644 ± 4	2.645 ± 5	2.644 ± 5	2.667 ± 46
$\eta_a$ (%)	0,41 ± 0,02	0,37 ± 0,04	0,37 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,40 ± 0,02	0,42 ± 0,03
a.a. (%)	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01
<b>644-MAR</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.836 ± 47	2.857 ± 5	2.827 ± 70	2.854 ± 7	2.838 ± 43	2.856 ± 7
$\eta_a$ (%)	0,57 ± 0,08	0,47 ± 0,10	0,53 ± 0,09	0,60 ± 0,06	0,60 ± 0,09	0,59 ± 0,11
a.a. (%)	0,20 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,21 ± 0,02	0,21 ± 0,03	0,21 ± 0,04
<b>696-GNS</b>						
$\rho_a$ (kg/cm <sup>3</sup> )	2.754 ± 26	2.755 ± 26	2.753 ± 27	2.754 ± 26	2.754 ± 26	2.756 ± 26
$\eta_a$ (%)	0,58 ± 0,02	0,55 ± 0,04	0,60 ± 0,05	0,63 ± 0,05	0,65 ± 0,04	0,64 ± 0,04
a.a. (%)	0,21 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,22 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,23 ± 0,02

Densidade Aparente (kg/m<sup>3</sup>)/Temperatura de Secagem-Tempo de Saturação

Porosidade Aparente (%) / Temperatura de Secagem-Tempo de Saturação



**Figura 2:** Gráficos dos índices físicos dos conjuntos das amostras de acordo com a temperatura e o tempo de saturação.

No entanto, tendo em vista que as rochas testadas possuem baixa porosidade, o método utilizado pode ter tido uma baixa sensibilidade para perceber pequenas alterações; sabendo que os índices físicos são obtidos, de forma indireta, através das massas seca, saturada e úmida das rochas, a resolução da balança de pesagem pode ser insuficiente para verificar essa suposição. Este resultado indica que há a possibilidade de flexibilizar os ensaios de índices físicos das rochas em relação ao tempo de saturação sem correr o risco de comprometer as análises e quanto à temperatura de secagem, nas amostras analisadas os valores obtidos não apresentaram alterações, com o qual não seria necessário reduzir a temperatura de secagem. Porém trata -se, em sua maioria de rochas de baixa porosidade, para confirmar este resultado seria necessário ampliar o estudo com outros tipos de rochas de porosidade mais alta.

## 6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e aos integrantes do LACON, em especial ao Técnico Bruno Piacese e à orientadora, pela parceira neste estudo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15012:2013**. Rochas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro.

\_\_\_\_\_ - ABNT. NBR 15485-2:2015. Rochas para revestimento – Métodos de Ensaio. Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Rio de Janeiro.

KIM,H.Y;2014. Analysis of variance (ANOVA) comparing means of more than two groups, Restorative Dentistry & Endodontics 2014; 39(1): 74-77. Disponível em: <https://rde.ac/DOIX.php?id=10.5395/rde.2014.39.1.74>

# **AVALIAÇÃO DE POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS SECUNDÁRIOS A PARTIR DE VEÍCULOS EM FINAL DE VIDA ÚTIL**

## **EVALUATION OF THE RECOVERY POTENTIAL OF SECONDARY MATERIALS FROM END-OF-LIFE VEHICLES**

**Anna Fátima Freitas Valente**

Graduação da Engenharia Ambiental 3º período, UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: junho a agosto de 2023  
valente.anna.20221@poli.ufrj.br

**Lúcia Helena Xavier**

Orientador, Bióloga, D.Sc.  
lxavier@cetem.gov.br

**Luciana Contador**

Coorientador, Bióloga, D.Sc.  
lucianacontador@gmail.com

### **RESUMO**

A recuperação de materiais secundários através da mineração urbana em reservas antropogênicas é fundamental para tornar a economia cada vez mais circular, reduzindo o acúmulo de resíduos sólidos e minimizando perdas (energia e matéria) e emissões (incluindo de gases de efeito estufa). Em comparação com a extração primária de minerais, a produção secundária de minerais ou mineração urbana representam menores emissões de gases de efeito estufa e consumo energético. No Brasil, a mineração secundária é ainda pouco explorada, mas a regulamentação crescente dos sistemas de logística reversa no país e a tendência mundial de transição para a circularidade são incentivos para o desenvolvimento da mineração urbana. A pesquisa consiste em estudo bibliográfico sobre a recuperação de materiais secundários a partir de veículos que se encontram em final de vida útil.

**Palavras-chave:** veículos em final de vida, Brasil, material secundário.

### **ABSTRACT**

The recovery of secondary materials through urban mining in anthropogenic reserves is essential to make the economy increasingly circular, reducing the accumulation of solid waste and minimizing losses (energy and matter) and emissions (including greenhouse gases). Compared to primary mineral extraction, secondary mineral production or urban mining represents greenhouse gas emissions and energy consumption. In Brazil, secondary mining is still little explored, but the growing regulation of reverse logistics systems in the country and the world trend of transition towards circularity are incentives for the development of urban mining. This study is a bibliographical analysis about the possibility of recovering secondary materials from vehicles that are at the end of their useful life.

**Keywords:** end-of-life vehicles, Brazil, secondary material.

## 1. INTRODUÇÃO

Os veículos em final de vida útil (VfV) compreendem uma grande proporção de resíduos sólidos gerados pela atividade humana no mundo. Os veículos atingem o final de vida útil devido à obsolescência, acidentes ou por decisão do consumidor (DE SOUZA et al, 2022; VERMEULEN et al., 2011). Os VfVs são potencialmente perigosos por possuírem compostos e materiais, como a bateria que, devido ao tempo e a certas condições de uso, pode oferecer risco de explosão e, caso seja descartada em aterros sanitários, o chumbo-ácido pode vazar e contaminar o solo. Por outro lado, os VfV possuem partes e peças que podem ser reutilizadas e remanufaturadas e materiais que podem ser recuperados a partir da reciclagem (Figura 1).



**Figura 1:** Partes do carro compostas por diferentes tipos de materiais.

A mineração urbana consiste em conjunto de processos que viabilizem a recuperação de materiais secundários a partir de reservas antropogênicas. Esta prática, em conjunto com a logística reversa é fundamental para tornar a economia cada vez mais circular, reduzindo o acúmulo de resíduos sólidos e minimizando perdas de recursos energéticos ou materiais, como também a redução da geração de emissões (incluindo de gases de efeito estufa). A mineração urbana contribui consideravelmente para a redução das emissões de gases de efeito estufa e do consumo energético em análise comparativa com a extração primária de minerais.

O processamento de VfV consistem em uma importante fonte de recuperação de materiais secundários, mitigando impactos potenciais da destinação inadequada e atendendo aos requisitos globais para a economia circular. No entanto, o potencial do país sobre a recuperação de materiais secundários a partir de VfV ainda não encontra-se bem estabelecido.

## 2. OBJETIVO

O objetivo principal da pesquisa foi o levantamento bibliográfico sobre a recuperação de materiais secundários possíveis de serem recuperados a partir de veículos que se encontram em final de vida útil e do processo o qual esses veículos são submetidos para que esses materiais possam vir a ser utilizados novamente.

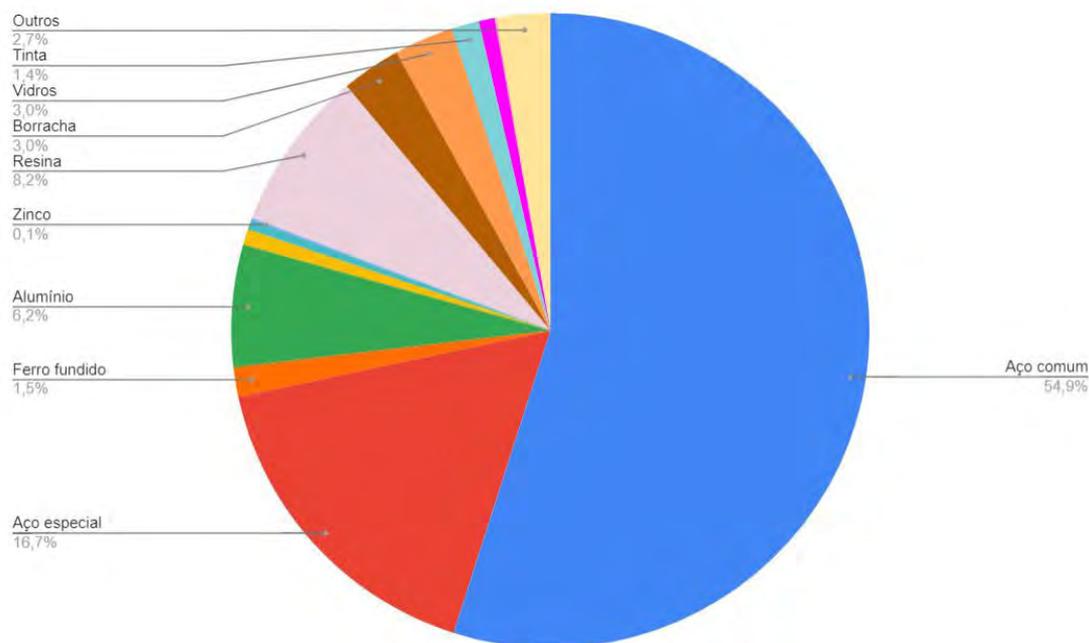
### 3. METODOLOGIA

O procedimento metodológico considerou o levantamento bibliográfico e análise preliminar de artigos científicos, regulamentação principal e dados estatísticos relacionados a geração de veículos em final de vida útil e potenciais fontes de recuperação de materiais secundários. Para tanto, foram utilizados os seguintes termos de busca: *recycl\** AND "end-of-life vehicles" AND Brazil; *recycl\** AND "end-of-life vehicles"; *recicl\** AND "veículos inservíveis"; *recicl\** AND "veículos inservíveis" AND Brasil; *recicl\** AND veículos em "final de vida"; *recicl\** AND veículos em "final de vida" AND Brasil. Foram utilizadas as plataformas de pesquisa Science Direct; Google Acadêmico e Google.

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

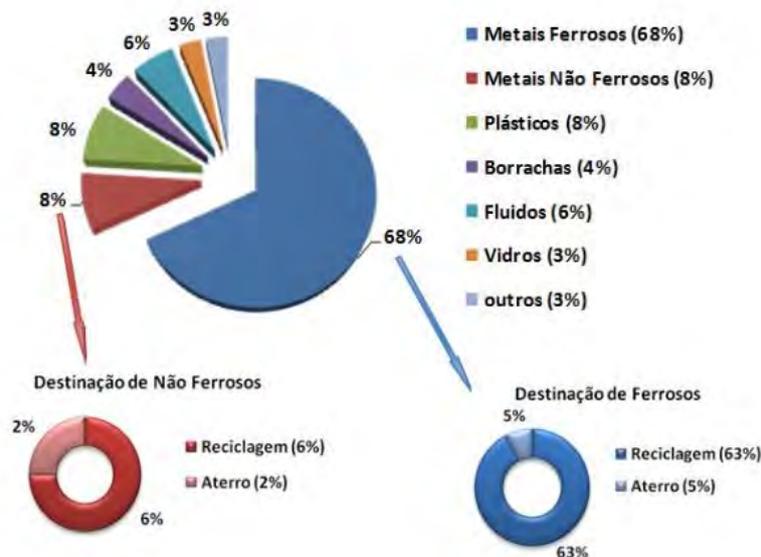
Os veículos possuem em sua composição diversos materiais que podem ser reciclados (Figura 2). A composição dos veículos tem variado ao longo do tempo, com a substituição de materiais em aprimoramento tecnológico, buscando a eficiência energética, melhor performance e atendimento à requisitos de segurança.

Os materiais ferrosos (ferro e aço) representam a maior fração do peso dos VFVs (68%) e possuem altas taxas de reciclagem, com apenas 5% dessa fração sendo destinada a aterros (Figura 3) (COIMBRA, 2017).



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 2:** Porcentagem média ocupada por cada tipo de material nos veículos.



Fonte: Coimbra, 2017.

**Figura 3:** Porcentagem média ocupada por cada tipo de material nos veículos.

Metais não ferrosos como alumínio e platina também podem ser recuperados de VFV porém representam uma fração menor do peso do carro. Outros componentes como plástico, borrachas, fluidos e vidros apresentam maiores desafios para a separação de materiais, com baixa taxa de reciclagem, sendo usualmente encaminhados para valorização energética ou para aterros (COIMBRA, 2017).

A desmontagem, reutilização, remanufatura, reciclagem e recuperação de VFV não somente contribuem para o uso econômico e sustentável de recursos, como são estratégias que incorporam a responsabilidade social e demais aspectos para a sustentabilidade do setor industrial automotivo (ZHOU et al., 2018; XIAO et al., 2019). De acordo com o levantamento anual realizado pelo Sindipeças, em 2022 a frota circulante de automóveis, comerciais leves, caminhões e ônibus no Brasil foi de 46,9 milhões de unidades. A idade média dos veículos foi de 10 anos e 7 meses, o envelhecimento da frota tem sido observado desde 2014. A frota envelhecida aumentará o número de veículos inservíveis em pátios do DETRAN em todo o país.

No Brasil a reciclagem de automóveis foi regulamentada pela Lei 12977/2014 e pela Resolução CONTRAN N° 611 DE 24/05/2016 que disciplinam a atividade de desmontagem de veículos automotores terrestres (Brasil, 2014; Contran, 2016). De acordo com a legislação, o descarte de VFVs é mediado pelos DETRANs, que emitem laudo de vistoria e atestam o recolhimento das placas e o recorte do chassi. A desmontagem dos veículos deverá ser realizada em Centros de Reciclagem Veicular (CRVs) registrados pelos DETRANs. Os órgãos executivos de trânsito dos Estados e do Distrito Federal (DETRAN) também são responsáveis pelo fornecimento de informações para o banco de dados. Nos CRVs, os veículos recolhidos passarão por quatro etapas: pré-tratamento, desmontagem, picotamento e tratamento pós shredder, a partir das quais os materiais e componentes separados serão destinados às usinas de reciclagem ou tratamento.

Os componentes ambientalmente perigosos, como combustível, fluidos e gás refrigerante do ar-condicionado são retirados na etapa de pré-tratamento. Durante a desmontagem, são separadas as peças e componentes que podem ser reutilizados ou remanufaturados. Após essas etapas, o VFV é triturado e a fração metálica reciclável é separada da fração não reciclável denominada como “shredder fluff”. Enquanto a fração reciclável é enviada para as usinas de reciclagem, o “shredder fluff” é geralmente incinerado para geração de energia ou aterrado.

Na Europa, desde 2015 a legislação determina que no mínimo 85% por cento do peso de um VFV seja reciclado ou reutilizado. Em 2020, a taxa de reutilização e reciclagem de veículos em fim de vida na UE alcançou 89,1%, quinze Estados-Membros da UE relataram taxas de reutilização e reciclagem de 90,0% ou mais em 2020, com outros nove relatando taxas na faixa de 85,0% a 89,9%. Um total de 5,4 milhões de automóveis de passageiros, vans e comerciais leves foram desmontados na UE em 2020, o equivalente a 6,2 milhões de toneladas; 94,6% das peças e materiais foram reutilizados e recuperados, enquanto 89,1% foram reutilizados e reciclados (Eurostat).

No Brasil, grande parte das baterias de chumbo ácido são recicladas, um caso de sucesso de sistema de logística reversa (SLR) determinado pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS Lei nº 12.305/2010). Outras cadeias produtivas que compõem o setor automotivo e possuem diretrizes de SLR regulamentadas óleos lubrificantes e pneus. No entanto, atualmente o Brasil recicla apenas 1,5% dos VFVs e precisa investir em políticas públicas que aumentem a eficiência na gestão de resíduos automotivos (DE SOUZA et al, 2022).

## **5. CONCLUSÕES**

São realizados leilões com os VFVs localizados nos pátios dos DETRANs por todo o território brasileiro, onde esses veículos ficam disponíveis para serem arrematados por aqueles que cumprem os requisitos estabelecidos pelo próprio DETRAN. De acordo com resultados divulgados pelo próprio órgão público, muitos VFVs são destinados a partir do leilão para siderurgias onde o aço, material que compõem a maior parte dos veículos, é recuperado através da rota secundária de produção dele, emitindo menos gases do efeito estufa e com alta taxa de eficiência energética em comparação com a rota primária de produção do aço. Portanto, os pátios podem ser considerados minas urbanas para recuperação de material secundário a partir da reciclagem de VFVs. São necessários mais estudos sobre o tamanho da mina urbana de VFVs e sobre as cadeias de recuperação dos materiais reciclados a partir dos VFVs, devido à escassez de resultados e informações desses leilões.

## **6. AGRADECIMENTOS**

As autoras agradecem a bolsa concedida pelo CNPq para o desenvolvimento da pesquisa (Processo 115819/2023-1).

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

SINDIPEÇAS 2019. Relatório frota circulante. Disponível em: [https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante\\_Maio\\_2019.pdf](https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante_Maio_2019.pdf)

BRASIL. Lei 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos.

BRASIL. Lei 12.977 de 20 de maio de 2014. Regula e disciplina a atividade de desmontagem de veículos automotores terrestres; altera o art. 126 da Lei no 9.503, de 23 de setembro de 1997 - Código de Trânsito Brasileiro; e dá outras providências (federal). Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2014/lei-12977-20-maio-2014-778772-publicacaooriginal-144170-pl.html>.

CONTRAN. Resolução CONTRAN Nº 611 DE 24/05/2016. Regulamenta a Lei nº 12.977, de 20 de maio de 2014, que regula e disciplina a atividade de desmontagem de veículos automotores terrestres, altera o § 4º do art. 1º da Resolução CONTRAN nº 11, de 23 de janeiro de 1998, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/transito/conteudo-contran/resolucoes/resolucao6112016.pdf>.

COIMBRA, N. Sistema de reciclagem de veículos em final de vida: uma proposta ambientalmente mais sustentável para o cenário brasileiro. 2017. 102p. Dissertação (Pós-Graduação Mestrado Profissional em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil).

BAUM, V. Análise comparativa dos impactos ambientais associados às rotas primária e secundária da produção de aço em uma usina siderúrgica : estudo de caso baseado na avaliação do ciclo de vida da estrutura. 2021. 74p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil).

**MINERALOGIA E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE UM  
POTENCIAL DEPÓSITO DE HALLOYSITA HOSPEDADO EM PEGMATITO  
NO MUNICÍPIO DE PARAÍBA DO SUL, NORTE DO ESTADO DO RIO DE  
JANEIRO**

**MINERALOGY AND TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF A  
POTENCIAL HALLOYSITE DEPOSIT HOSTED IN A PEGMATITE FROM  
PARAÍBA DO SUL, NORTHERN RIO DE JANEIRO**

**Beatriz Vieira Coelho**

Aluna de Graduação da Geofísica 7º período Universidade Federal Fluminense  
Período como BIC: novembro de 2022 a agosto de 2023  
becoelho@id.uff.br

**Luiz Carlos Bertolino**

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

**Victor Matheus Joaquim Salgado Campos**

Coorientador, Geólogo, D.Sc.  
vsalgado@id.uff.br

**Ernesto Adler Licursi**

Coorientador, Geólogo, M.Sc.  
ernesto.adler@outlook.com

**RESUMO**

O termo caulim é utilizado para descrever uma rocha de granulometria fina composta essencialmente por caulinita, sendo encontrada geralmente na cor branca. A halloysita é um polítipo da caulinita e suas principais aplicações se encontram nos segmentos de fármacos e agricultura, além do ramo da nanotecnologia, que vem crescendo nos últimos anos. O objetivo do estudo é caracterizar o caulim de um pegmatito localizado no município de Paraíba do Sul, visando a identificação da halloysita e suas aplicações industriais. A partir dessa perspectiva, foram coletadas quatro amostras de caulim nesse pegmatito. Tais amostras foram direcionadas a caracterização por meio da difratometria de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram uma mistura de caulinita e halloysita através de imagens de microscopia. O trabalho traz contribuições ao estudo de possíveis depósitos de halloysita no estado do Rio de Janeiro, o que pode trazer benefícios para o desenvolvimento da atividade minerária para o estado.

**Palavras-chave:** halloysita; pegmatitos; Paraíba do Sul.

**ABSTRACT**

The term kaolin is used to describe a fine-grained rock composed essentially of kaolinite, commonly found in white color. Halloysite is a polymorph of kaolinite, and its main applications are found in the pharmaceutical and agriculture sectors, as well as in the field of nanotechnology, which has been growing in recent years. The objective of the study is to characterize the kaolin from a pegmatite located in the municipality of Paraíba do Sul, aiming to identify the presence of halloysite and explore its industrial applications. From this perspective, four kaolin samples were collected from this pegmatite. These samples underwent X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results indicated a mixture of kaolinite and halloysite through microscopy images. This study contributes to the investigation of potential halloysite deposits in Rio de Janeiro, which could bring benefits to the development of mining activities in the state.

**Keywords:** halloysite; pegmatite; Paraíba do Sul.

## 1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha de granulometria fina e coloração branca. Sua composição é predominantemente formada por caulinita, acompanhada por minerais como quartzo, feldspato e micas (PRASAD et al., 1991). No contexto mineralógico, o grupo da caulinita compreende a própria caulinita, halloysita, dickita e nacrita (MURRAY e KELLER, 1993).

A halloysita é descrita como um argilomineral dioctaédrico do tipo 1:1. A distinção encontra-se no teor de água na composição e sua morfologia, na qual a halloysita possui uma molécula a mais de água em sua estrutura e se diferencia principalmente pelo seu formato prismático/tubular. Essa característica confere ao mineral maior área de contato, o que resulta em aplicações industriais mais sofisticadas (JOUSSEIN et al., 2005). A halloysita ocorre na natureza em duas formas: uma hidratada, que possui um espaçamento basal de 10Å e uma camada de moléculas de água entre suas camadas, como também uma desidratada, com espaçamento interplanar de aproximadamente 7 Å. Assim, sendo nomeadas, respectivamente, como halloysita 10Å e halloysita 7Å (MURRAY, 2007). As partículas de halloysita apresentam quatro tipos de morfologia: esferoidal, placóide, prismática e tubular, sendo essa a mais recorrente. A aplicação deste mineral está relacionada à sua morfologia tubular, a qual permite ser utilizada na fabricação de papel, na de medicamentos, uma vez que atua como carreadora de princípios ativos, e no de produtos agrícolas, já que contribui para a fixação de potássio em solos (CHURCHMAN et al., 2016). Além disso, os nanotubos da halloysita são considerados seguros para o meio ambiente e ser humano, possibilitando o uso desses no setor da nanotecnologia de forma ecológica (KAMBLE et al., 2012).

Estudos prévios evidenciaram a existência de potenciais depósitos de halloysita na Província Pegmatítica do Rio de Janeiro (PPRJ) (MENEZES, 1997; SALGADO-CAMPOS et al., 2020, 2021). Na área de Paraíba do Sul, o caulim halloysítico é encontrado em pegmatitos encaixados em gnaisses laminados. As rochas nessa região estão alteradas e caulinizadas, no entanto, ainda é possível identificar a presença de grãos de quartzo, resquícios de feldspato potássico, algumas placas de muscovita e biotita.

## 2. OBJETIVO

O principal objetivo da pesquisa é ampliar a detecção do argilomineral halloysita no caulim encontrado em um pegmatito da região de Paraíba do Sul. Além disso, busca-se realizar seu beneficiamento e a caracterização mineralógica, com o intuito de concentrar a halloysita para sua aplicação na indústria.

## 3. METODOLOGIA

Foram coletadas quatro amostras de caulim, designadas como PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D, por meio de amostragem de canal horizontal (0,5 metros cada). Essas amostras foram retiradas de um ponto de uma antiga lavra de caulim no município de Paraíba do Sul (RJ).

No Laboratório de Argilas Aplicadas do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), as amostras foram pesadas e submetidas a um processo de secagem em estufa de 60° C. Em seguida, as amostras foram processadas utilizando um britador de mandíbula para reduzir o tamanho das partículas para menor que 2 µm. Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas por meio do método de pilhas cônicas e longitudinais e quarteadas em alíquotas de 500g. Uma alíquota foi separada para análise mineralógica total (fração bruta). A partir disso, as amostras passaram por um processo de classificação granulométrica à úmido em 20 µm. Após a etapa de classificação, as amostras com tamanho de partícula inferior a 20 µm e dispersas em água foram encaminhadas ao processo de separação magnética utilizando o equipamento Boxmag Rapid (14.000 Gauss). Como resultado, foram obtidas duas frações: magnética e não magnética e secas em estufa a 60°. A fração magnética foi desconsiderada do estudo, enquanto a não magnética foi usada para análise. Parte da fração de 20 µm não magnética foi separada e feita uma concentração da fração argila pelo método da suspensão, que tem como princípio a Lei de Stokes. Nesse processo, valores entre 4,8 e 5g de amostra são colocados em provetas de 100 ml

de água destilada, onde é gerada uma turbulência com um bastão de vidro. Após algumas horas, o material mais fino, conseqüentemente suspenso, é recolhido por sifonação e transferido para placas de Petri de teflon e seco em estufa durante 24 horas. O resultado desse processo foi uma fração menor que 2 micras.

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada utilizando técnicas como difratometria de raios X (DRX) (Bruker-AXS D8 Advanced Eco) com radiação Cu Ka (40 kV/25mA), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) (Zeiss Sigma 300 VP), XRF (PANalytical Epsilon 1) aplicadas em todas as amostras. As análises químicas foram executadas com a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) no Centro de Tecnologia Mineral e no Laboratório de Sedimentologia vinculado ao Grupo de Interpretação Exploratória e Caracterização de Reservatórios da Universidade Federal Fluminense (UFF).

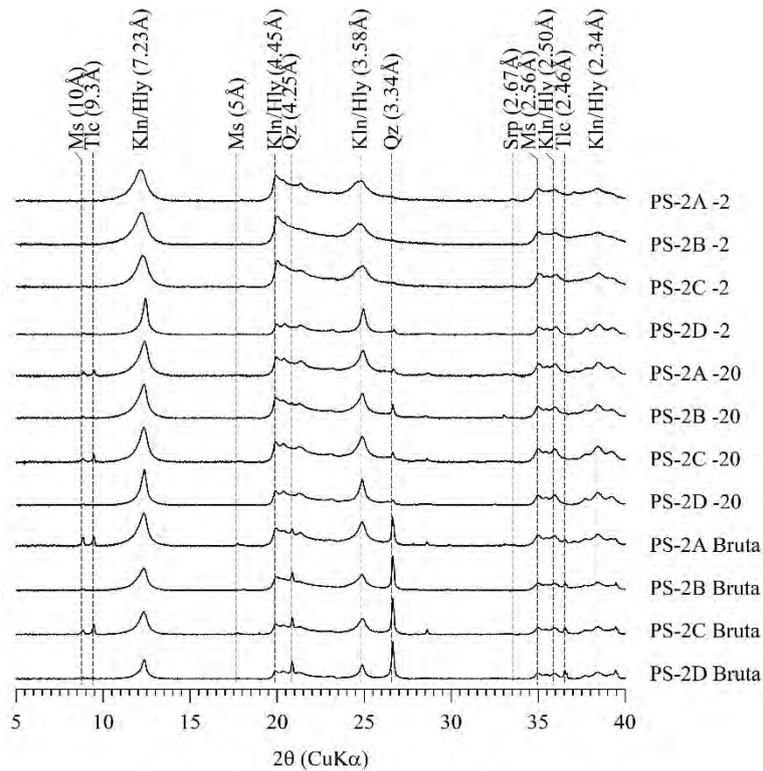
#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Fazendo o uso da Escala de cores de Munsell, foram identificados nas amostras PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D, respectivamente, os códigos de cor 10R 7/4, 5R 8/2, 5Y 8/4 e 5RP 8/2.

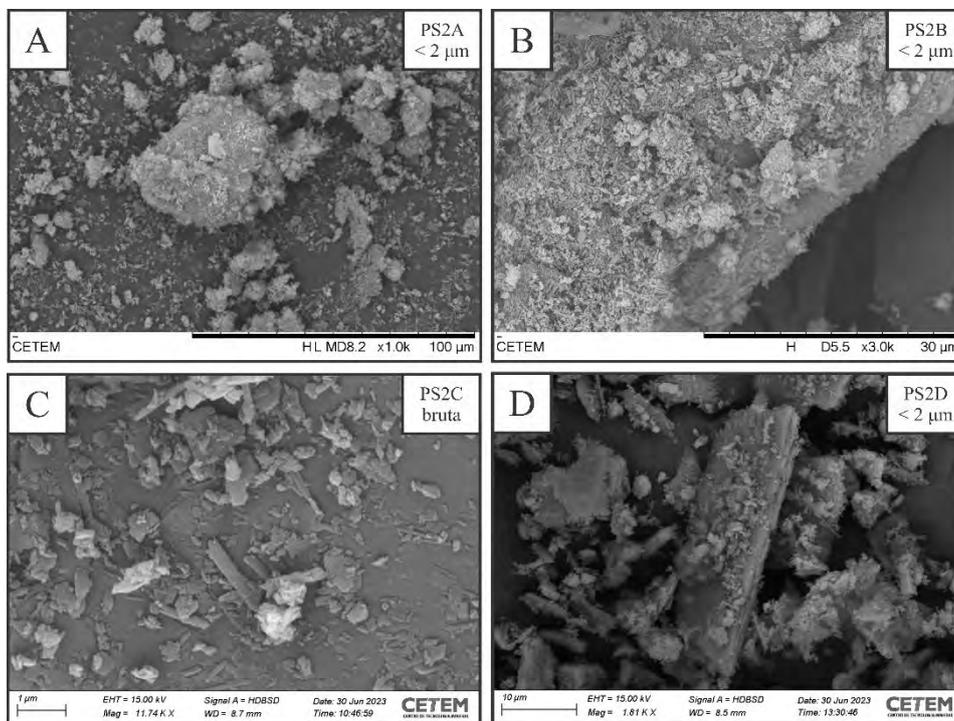
De acordo com o resultado do DRX, nas frações brutas e menores que 20  $\mu\text{m}$  de cada amostra foi identificado quartzo com seu pico principal em 3,34Å, sendo exibido também no pico 4,25Å. Foram identificadas a caulinita e/ou halloysita com seus picos principais em 7,23Å em todas as amostras e nos três tipos de fração trabalhadas, sendo a maior concentração presente nas frações menor que 2 micras. Também foi detectado talco nas amostras PS-2A e PS-2C em suas frações bruta e menor que 20 micras, com seu pico em 2,46Å.

As análises de FRX foram realizadas nas amostras com o objetivo de avaliar a qualidade do material estudado em seus termos químicos. Foram detectados  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em todas as frações, assim como uma quantidade considerável de MgO, o que fundamenta a presença de talco.

Foram realizadas análises de MEV-EDS com o objetivo de identificar a presença de halloysita e também obter uma descrição da textura desse mineral. Segundo os resultados obtidos, foi constatado que as amostras analisadas são compostas por caulinita e halloysita, na qual essa se apresenta em um hábito tubular. O talco foi encontrado nas amostras com um hábito lamelar.



**Figura 1:** Difratomogramas de raios X das amostras PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D subdivididas em frações menor que 2 micras, menor que 20 micras e bruta. Ms: muscovita; Tlc: talco; Kln: caulinita; Hly: halloysita; Qtz: quartzo; Srp: serpentina.



**Figura 2:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura. A)Aglomerado de caulinita e halloysita na fração PS-2A <2μm. B)Aglomerado de caulinita e halloysita na fração PS-2B <2μm. C)Halloysita tubular na fração PS-2C bruta. D)Talco na fração PS2D <2μm.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados adquiridos com o DRX e MEV revelaram a presença de halloysita-7Å em associação à caulinita, assim como também seu hábito tubular. Nesse contexto, pretende-se prosseguir com a pesquisa em questão, considerando a ampla gama de aplicações da halloysita de acordo com a morfologia analisada neste projeto.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Victor Matheus Joaquim Salgado Campos e Ernesto Adler Licursi, pelos conhecimentos adquiridos, orientação e suporte durante toda a pesquisa. Também aos funcionários do Centro de Tecnologia Mineral pela assistência sempre que solicitada. Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHURCHMAN, G. J., PASBAKSH, P. & HILLIER, S. The rise and rise of halloysite. *Clay Minerals*, vol.51(3): p.303-308, 2016.

JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., THENG, B., RIGHI, D., DELVAUX, B. Halloysite - A Review. *Clay Minerals*, vol. 40, n. 4, p. 383-426, 2005.

KAMBLE, R.; CHAG, M.; GAIKAWALD, S.; PANDA, B.K. Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*. vol.3(2). p.25-29. 2012.

MENEZES, S.O. 1997. Principais Pegmatitos do Estado do Rio de Janeiro. *In: SCHOBENHAUS, C; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds.). Principais depósitos minerais do Brasil v.4b. DNPM/CPRM*, p. 405-414.

MURRAY, H.H. – Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. *Developments in Clay Science 2*, 2007. 179p.

MURRAY, H.H., KELLER, W.D. Kaolin Genesis and Utilization (A Collection of Papers presented at the Keller '90 Kaolin Symposium), 1993.

PRASAD, M.S., REID, K.J. & MURRAY, H.H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*, 6(2): 87-119, 1991.

SALGADO CAMPOS, V.M.J., BERTOLINO, L.C., DA SILVA, F.J., MENDES J.C. Mineralogical characterization of clay mineral assemblages from Rio de Janeiro pegmatites to identify kaolinite and/or halloysite deposits. *Cerâmica*, 66: 483-495, 2020.

SALGADO CAMPOS, V.M.J., BERTOLINO, L.C., DA SILVA, F.J., MENDES J.C., NEUMANN, R. Mineralogy and chemistry of a new halloysite deposit from the Rio de Janeiro pegmatite province, south-eastern Brazil. *Clay Minerals* (2021), 1-15.

# **APLICAÇÃO DA REDE SIMPLEX NA PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS COM RESÍDUOS DE QUARTZITO E RESINA EPÓXI**

## **APPLICATION OF THE SIMPLEX NETWORK IN THE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONE WITH QUARTZITE WASTE AND EPOXY RESIN**

**Bruno Mardegan**

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 6º período,  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Período PIBITI/CETEM: Setembro de 2022 a julho de 2023  
bruno.mardegann@hotmail.com

**Mônica Castoldi Borlini Gadioli**

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

**Mariane Costalonga de Aguiar**

Coorientadora, Química, D.Sc.  
maguiar@cetem.gov.br

### **RESUMO**

A grande procura de rochas ornamentais no mercado internacional, gera uma grande demanda de produção de rochas ornamentais no Brasil, acarretando em uma geração de resíduos proveniente pela extração e beneficiamento. Esses resíduos são um grande problema nos dias atuais pois não apresentam uma destinação correta e acabam sendo depositados em aterros. Dessa forma, é fundamental encontrar alternativas que minimizam o descarte desses materiais. Assim, esses resíduos que seriam descartados, são aproveitados para a fabricação de novos materiais, mantendo a economia circular ativa. Um exemplo de aplicação dos resíduos é na produção de rochas aglomeradas, uma vez que elas são formadas de agregado natural juntamente com uma resina polimérica. O objetivo do trabalho foi utilizar o planejamento estatístico Simplex-Lattice para encontrar a melhor composição da utilização de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de rochas aglomeradas. As rochas aglomeradas foram produzidas utilizando o resíduo da extração e do beneficiamento das rochas ornamentais e resina epóxi. Os resíduos foram moídos, peneirados e divididos em três faixas granulométricas, denominado de grosso, médio e fino. Para a análise da densidade aparente e absorção de água utilizou-se a norma europeia EN 14617-1. Por meio da utilização do Simplex-Lattice, observou-se que a melhor combinação obtida foi de 66,66% de partículas grossas, 16,66% de partículas média e 16,66% de partículas fina, obtendo a maior densidade aparente e a menor absorção de água. A utilização dos resíduos para a fabricação de rochas aglomeradas se torna uma alternativa ecológica, sustentável, além de, agregar valor ao resíduo e contribuir para a economia circular.

**Palavras-chave:** rochas aglomeradas, resíduos, índices físicos, simplex.

### **ABSTRACT**

The great demand for ornamental stones in the international market, generates a great demand for the production of ornamental stones in Brazil, resulting in a generation of waste by extraction and processing. These waste are a big problem nowadays, because they do not have a correct destination and end up being deposited in landfills. Thus, it is essential to find alternatives that minimize the disposal of these materials. Thus, the waste that has been discarded is used to manufacture new materials, maintaining an active circular economy. An example of waste application is in the production of agglomerated stones, since they are formed from natural aggregate together with a polymeric resin. The objective of this work was to use the Simplex-Lattice statistical planning to find the best composition for the use of dimension stone waste in

the manufacture of agglomerated stones. The agglomerated stones were produced using the waste from the extraction and processing of ornamental stones and epoxy resin. The waste were ground, sieved and divided into three granulometric ranges, called coarse, medium and fine. For the analysis of apparent density and water absorption, the European standard EN 14617-1 was used. Through the use of the Simplex-Lattice, it was observed that the best combined combination was 66.66% of coarse particles, 16.66% of medium particles and 16.66% of fine particles, obtaining the highest apparent density and the lowest water absorption. The use of waste for the manufacture of agglomerated stones becomes an ecological, sustainable alternative, in addition to adding value to the waste and contributing to the circular economy.

**Keywords:** agglomerated stone, waste, physical indices, simplex.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil faturou US\$ 223,8 milhões com um volume de 364,3 mil toneladas de exportações de rochas ornamentais no 1º trimestre de 2023, o que o coloca o país como o 7º maior exportador do mundo (ABIROCHAS, 2023).

A produção de rochas ornamentais envolve duas etapas específicas: a primeira ocorre na lavra, com o corte das bancadas do maciço rochoso em quadros que são desdobrados em blocos, e a segunda pelo beneficiamento no qual ocorre desde a serragem dos blocos até o polimento das chapas. Essa cadeia produtiva gera uma grande quantidade de resíduos, classificados em grosseiros que são os casqueiros, provenientes da extração e os resíduos finos, oriundos da serragem e do polimento. (GADIOLI, et. al., 2021)

A grande geração de resíduo se torna um grande problema do setor de mineração uma vez que os depósitos não conseguem resolver satisfatoriamente os problemas ambientais desses resíduos gerados. Uma solução visando um modelo produtivo é a economia circular. Na economia circular, os materiais são reutilizados, recuperados e reciclados objetivando um ciclo fechado e resíduo zero, minimizando o depósito no meio ambiente e, evitando efeitos ambientais negativos. (FOSTER, et. al., 2016)

A utilização desses rejeitos na fabricação das rochas aglomeradas é uma forma de atribuir um destino a esses materiais. Uma vez que as rochas aglomeradas são compostas por sua maioria de agregados naturais com uma pequena porcentagem de resina polimérica. Um dos seus benefícios é que podem ser produzidas com diferentes formas, cores e tamanhos, podendo ser aplicadas em piso, bancada e pias. (PAZETO, et. al., 2020). Dessa forma, os resíduos podem ser utilizados como agregados naturais na produção das rochas aglomeradas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi utilizar o planejamento estatístico Simplex-Lattice para determinar a melhor proporção da utilização de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de rochas aglomeradas.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Material Utilizado

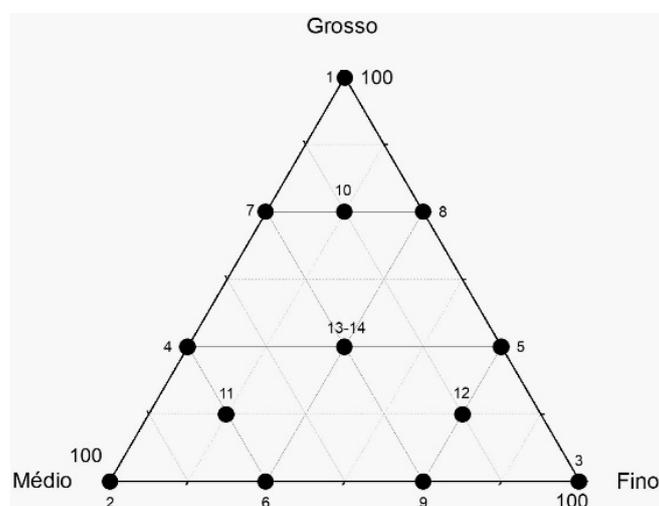
Os resíduos coletados provenientes da extração e do beneficiamento de rochas ornamentais, denominado como quartzito, foi coletado em uma empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES. Os resíduos oriundos da extração foram cominuídos em um britador de mandíbulas e moídos em um moinho de rolos afim de diminuir a sua granulometria. Já os resíduos do beneficiamento foram retirados do multífio. Utilizou-se 3 faixas granulométricas para a produção das placas: grosso (2,38 a 0,707 mm), médio (0,707 a 0,063 mm) e fino (< 0,063 mm), sendo as partículas finas provenientes do tear multífio e as partículas grossas e médias provenientes do casqueiro.

### 3.2. Produção das Rochas Aglomeradas

Foi utilizado um planejamento simplex para encontrar a melhor proporção da mistura dos diferentes tamanhos de resíduos: finos, médios e grossos. Foram analisadas 14 combinações granulométricas, entre grosso, médio e fino, obedecendo o planejamento Simplex-Lattice, conforme apresentado na Tabela 1 e Figura 1.

**Tabela 1:** Planejamento Simplex.

	Grosso (g)	Médio (g)	Fino (g)
1	1100,00	0,00	0,00
2	0,00	1100,00	0,00
3	0,00	0,00	1100,00
4	366,67	733,33	0,00
5	366,67	0,00	733,33
6	0,00	366,67	733,33
7	733,33	366,67	0,00
8	733,33	0,00	366,67
9	0,00	733,33	366,67
10	733,33	183,33	183,33
11	183,33	733,33	183,33
12	183,33	183,33	733,33
13	366,67	366,67	366,67
14	366,67	366,67	366,67



**Figura 1:** Representação do planejamento Simplex.

Para a fabricação das rochas aglomeradas, os resíduos foram misturados com a resina epóxi. Foi utilizado de resina 10% do peso dos resíduos. A mistura foi inserida em um molde, destinado a uma prensa, onde foi feita uma prensagem a 33,3 MPa, a uma temperatura de 90°C, com vácuo e vibração, durante 20 min. Após a produção das rochas foi feita a pós cura em uma estufa a 60°C durante 5h.

Cada rocha produzida tem dimensões de 200 x 200 mm e espessura de 15mm. Em cada rocha, foram retirados 6 corpos de prova com dimensões de 50 x 50 mm para o ensaio de índices físicos.

### 3.3. Ensaio de Índices Físicos

A execução dos ensaios de índices físicos, foram seguidos pela norma europeia EN 14617-1, para determinar a sua densidade e absorção de água. Os corpos de prova foram secos em uma estufa a uma temperatura de 70°C durante 24 h, e posteriormente pesados para a obtenção da massa seca (Msec), em seguida, foram submersos em água destilada para obtenção da massa saturada (Msat), em que consiste o corpo de prova com seus poros vazios preenchidos de água, durante 48 h, e por fim, foram pesados para obter a massa submersa (Msub) e a massa saturada. A densidade Aparente ( $\rho_a$ ) e a absorção de água (aa) foi calculada por meio das Equações 1 e 2, respectivamente.

$$\rho_a = \frac{M_{sec} \times \rho_{H_2O}}{(M_{sat} - M_{sub})} \quad (1)$$

$$aa = \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{M_{sec}} \times 100 \quad (2)$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de índices físicos das rochas produzidas utilizando o planejamento Simplex-Lattice. Com base nos resultados, observou-se que a rocha 10 com composição de 66,66% grosso, 16,66% médio e 16,66% de fino produzida com resina epóxi, obteve melhor resultado de densidade aparente e absorção de água, de 2164±44,54 Kg/m<sup>3</sup> e 0,25±0,02 %, respectivamente. Mostrando o melhor fator de empacotamento para a produção da rocha utilizando a resina epóxi.

**Tabela 2:** Valores obtidos de nos ensaios de densidade aparente e absorção de água.

	Grosso (g)	Médio (g)	Fino (g)	Densidade Aparente (Kg/m <sup>3</sup> )	Absorção de água (%)
1	1100,00	0,00	0,00	1867±30,97	4,14±0,40
2	0,00	1100,00	0,00	1703±39,16	1,02±0,26
3	0,00	0,00	1100,00	1541±28,86	4,21±1,49
4	366,67	733,33	0,00	1807±21,88	1,96±0,30
5	366,67	0,00	733,33	1839±42,50	1,43±0,18
6	0,00	366,67	733,33	1857±24,26	5,13±1,33
7	733,33	366,67	0,00	1907±17,05	1,78±0,23
8	733,33	0,00	366,67	2073±35,10	0,38±0,04
9	0,00	733,33	366,67	1983±28,52	0,68±0,16
10	733,33	183,33	183,33	2164±44,54	0,25±0,02
11	183,33	733,33	183,33	1982±38,06	0,65±0,10
12	183,33	183,33	733,33	1834±39,52	7,01±1,33
13	366,67	366,67	366,67	2061±53,38	0,59±0,12
14	366,67	366,67	366,67	2050±48,59	0,51±0,10

Os resultados são compatíveis com as rochas aglomeradas produzidas por Agrizzi et al. (2020). Os autores utilizaram do planejamento Simplex para a produção de rochas aglomeradas. Mesmo utilizando na produção a resina poliuretana vegetal, Agrizzi et al. (2020) também encontraram que, a melhor combinação foi de 66,66% grosso, 16,66% médio e 16,66% de fino, obtendo resultados de densidade aparente e absorção de água, de 2220 ± 0,04 Kg/m<sup>3</sup> e 0,14 ± 0,06 %

respectivamente, para as rochas produzidas. Observa-se também que os resultados de densidade aparente e absorção de água das rochas aglomeradas produzidas com epóxi foram semelhantes com as rochas aglomeradas produzidas com resina poliuretana vegetal.

Guidoni (2020) apresenta que suas rochas aglomeradas comerciais, fabricadas a base de quartzo, apresentam densidade 2100-2400 Kg/m<sup>3</sup>. Isso demonstra que a densidade da rocha produzida pela combinação 10 (Tabela 2) é compatível com os comerciais. Entretanto, em relação a absorção de água, as rochas comerciais apresentam valores de 0,05-0,07%, valor inferior ao 0,25% encontrando neste trabalho.

Até o momento não existem normas que indicam os parâmetros tecnológicos aceitáveis para aplicação de rochas aglomeradas. Chiodi Filho e Rodrigues (2009) sugerem alguns valores de parâmetros tecnológicos que as rochas naturais siliciosas devem ter para serem aplicadas para baixo, médio e alto tráfego. Segundo os autores, para essa aplicação, a absorção de água das rochas devem ser  $\leq 0,4\%$ , ou seja, a rocha aglomerada produzida com a combinação de 66,66% grosso, 16,66% médio e 16,66% de fino, atendem as especificações.

## **5. CONCLUSÕES**

A partir dos resultados do ensaio de índices físicos, a rocha de composição 10, que apresenta a composição granulométrica de 66,66% grosso, 16,66% médio e 16,66% de fino, obteve os melhores resultados, maior densidade e menor absorção de água. Destaca-se que essa combinação granulométrica atende aos requisitos tecnológicos sugeridos para aplicação em baixo, médio e alto tráfego. Dessa forma a rocha aglomerada produzida, apresenta-se como opção para material de revestimento em ambientes com maior umidade, como banheiros e cozinhas.

A utilização de resíduos para a fabricação de rochas aglomeradas se torna uma alternativa ecológica e sustentável, além de, colaborar com o setor produtivo de rochas ornamentais e com o setor de construção civil, onde poderão ser inseridos novos produtos com a utilização dos resíduos de rochas ornamentais (eco produtos) e redução de consumo de matérias-primas naturais e consequentemente, diminuição do impacto ambiental.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq (processo nº 149243/2022-7) pela bolsa concedida, as minhas orientadoras Monica Castoldi Borlini Gadioli e Mariane Costalonga de Aguiar. Aos pesquisadores Rondinelli Moulin Lima e Alan Dutra Pedruzzi pela colaboração no trabalho.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas no 1º trimestre de 2023. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/balancos>> Acesso em jun. 2023.

AENOR – ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

AGRIZZI, C.P. Produção e caracterização de rocha artificial com resíduos da lavra e beneficiamento de quartzito. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2020

FILHO, C.C.; RODRIGUES, E. de P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. Projeto Bula. São Paulo: Abirochas, 2009.

FOSTER, A.; ROBERTO, S.S.; IGARI, A.T. Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica. Encontro internacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, São Paulo, 2016.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.D.; GIORI, A.J.N.; PAZETO, A. de A.; & FERNANDES, M.C.S. (2021). Rochas aglomeradas: uma alternativa tecnológica e ambiental para a utilização dos resíduos de rochas ornamentais.

GUIDONE – Ficha Técnica – Versão 001 – Junho-2020 (Alt). Disponível em: <<https://www.guidoni.com.br/storage/2022/11/Ficha-Tecnica-Versao-001-%E2%80%93-Junho-2020.pdf>>. Acesso em: 10 de jul. 2023.

PAZETO, A. de A.; SOUZA, T.C.B.; FAITANIN, B.X. Estudo comparativo entre propriedades tecnológicas de rochas aglomeradas e rochas naturais. Geosciences= Geociências, vol. 39, n. 4, p. 1167-1183, 2020.

# ESTUDOS DE FLOTAÇÃO DIRETA EM AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO

## DIRECT FLOTATION STUDIES ON IRON ORE SAMPLES

**Caio Henrique Santos de Albuquerque**

Aluno de Graduação da Química Industrial, 2º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2023 a julho de 2023  
caio2006oiac@eq.ufrj.br

**Elves Matiolo**

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.  
ematiolo@cetem.gov.br

**Thais Oliveira de Siqueira**

Coorientadora, Engenheira Química, B.Sc.  
tsiqueira@cetem.gov.br

### RESUMO

O Brasil é o segundo maior produtor de Ferro do mundo, só no ano de 2021 exportou US\$ 37 bilhões do metal, o que representa 15,3% de toda exportação brasileira. Junto ao carvão, o ferro é manufaturado como aço, que é amplamente empregado em diversas áreas, tais como nuclear, mecânica, hidrelétrica, dentre outras. Este trabalho teve por objetivo avaliar a flotação direta com o uso de sabão de ácido graxo como coletor (sem depressor) em uma amostra de minério de ferro com a finalidade de produzir um concentrado que atenda as especificações químicas para produção de *pellet feed*. De acordo com os resultados, verificou-se que o teste realizado sob a configuração *rougher/cleaner* com a dosagem de coletor de 264 g/t apresentou o melhor desempenho em relação ao teor de ferro, 67,1% e recuperação metalúrgica de 19,4%. Os resultados obtidos mostram que apesar do concentrado gerado atender as especificações químicas para produção de *pellet feed*, a recuperação metalúrgica de Fe é muito inferior ao atual processo utilizado de flotação catiônica reversa.

**Palavras-chave:** ferro, coletor, circuitos

### ABSTRACT

Brazil is the second largest producer of iron in the world, in 2021 alone it exported US\$ 37 billion of the metal, which represents 15.3% of all Brazilian exports. Along with coal, iron is manufactured as steel, which is widely used in several areas, such as nuclear, mechanical, hydroelectric, among others. This work aimed to evaluate the direct flotation with the use of fatty acid soap as collector (without depressor) in a sample of iron ore in order to produce a concentrate that meets the chemical specifications for pellet feed production. According to the results, it was found that the test carried out under the rougher/cleaner configuration with the collector dosage of 264 g/t presented the best performance in relation to the iron content, 67.1% and metallurgical recovery of 19.4%. The results obtained show that although the concentrate generated meets the chemical specifications for pellet feed production, the metallurgical recovery of Fe is much lower than the current process used for reverse cation flotation.

**Keywords:** iron, collector, circuits.

## 1. INTRODUÇÃO

O ferro é um dos elementos químicos mais abundantes encontrados na natureza, contudo a maioria das jazidas que contém esse recurso mineral concentra-se em alguns países, tais como Brasil, Austrália, China, Índia, Ucrânia, Rússia, Estados Unidos, Canadá e África do Sul, sendo o Brasil o segundo maior produtor de Ferro, responsável por 19% de toda produção mundial. (CARVALHO, 2017).

A hematita é o principal mineral utilizado na produção de concentrados de minério de ferro, que é composta por aproximadamente 70% de ferro. “Seus principais locais de extração no Brasil são: Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, Serra dos Carajás, no Pará e Maciço do Urucum, no Mato Grosso do Sul.” (MOREIRA, 2019).

A flotação é uma das principais tecnologias aplicadas nas etapas de concentração de ferro. O processo de flotação fundamenta-se em diferenças nas propriedades superficiais dos minerais. As características hidrofóbicas e hidrofílicas são os fatores que permitem a separação e a concentração do minério de interesse. Desde 1977, o método mais amplamente empregado para concentrar os minérios é a flotação catiônica reversa, no qual os minerais portadores de ferro são deprimidos com o uso de amidos gelatinizados e os minerais silicatados, em especial o quartzo é flotado (AGUIAR, 2017).

Nos processos de flotação é comum o uso de coletores e depressores, sendo o coletor definido como “uma substância capaz de se adsorver na superfície do mineral e torná-la hidrofóbica” e depressor como “substância auxiliar que aumenta e proporciona a seletividade dos coletores deprimindo ação dos coletores nas partículas indesejadas” (CHAVES, SALLES, BRAGA, 2010).

Nesse estudo foi utilizada a flotação aniônica direta cuja técnica surgiu como alternativa à flotação catiônica reversa com a finalidade de “beneficiar minérios pobres contendo além do quartzo em grande quantidade, anfíbios, carbonatos e outros contaminantes cada vez mais presentes nas reservas brasileiras atuais” (FERREIRA, 2015).

## 2. OBJETIVO

Essa pesquisa tem a finalidade de avaliar a flotação direta em uma amostra de minério de ferro utilizando como coletor sabão de ácido graxo sem o uso de depressor em pH neutro com o objetivo de gerar um concentrado que atenda as especificações químicas para a produção de *pellet feed*.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Preparação da Amostra

Foram recebidos 200 kg de amostra proveniente da alimentação da flotação de uma planta de concentração de minério de ferro localizada no Quadrilátero Ferrífero (MG). Previamente à flotação, a amostra passou pelas etapas de homogeneização, caracterizações física (distribuição granulométrica por peneiramento a úmido) e química (fluorescência de raios X).

### 3.2. Ensaios de Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em escala de bancada usando uma célula mecânica convencional da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência. Foram avaliados os efeitos das dosagens de coletor, e a configuração do circuito de flotação: *rougher/cleaner e rougher/cleaner/recleaner*, utilizando cubas de volume de 1,5 L e 3 L. Antes da flotação, foi ajustada a porcentagem de sólidos para 60% e depois, adicionou-se o coletor Lioflot (6%) após saponificação, que foi condicionado por 5 minutos. Após a etapa de condicionamento, a polpa foi diluída para 40%. Posteriormente ao ajuste da porcentagem de

sólidos, o ar comprimido foi injetado com uma vazão entre 7,5 L/min e 10 L/min. Ao final da flotação, os produtos gerados (concentrados e rejeitos) foram filtrados, pesados e enviados para análise química.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

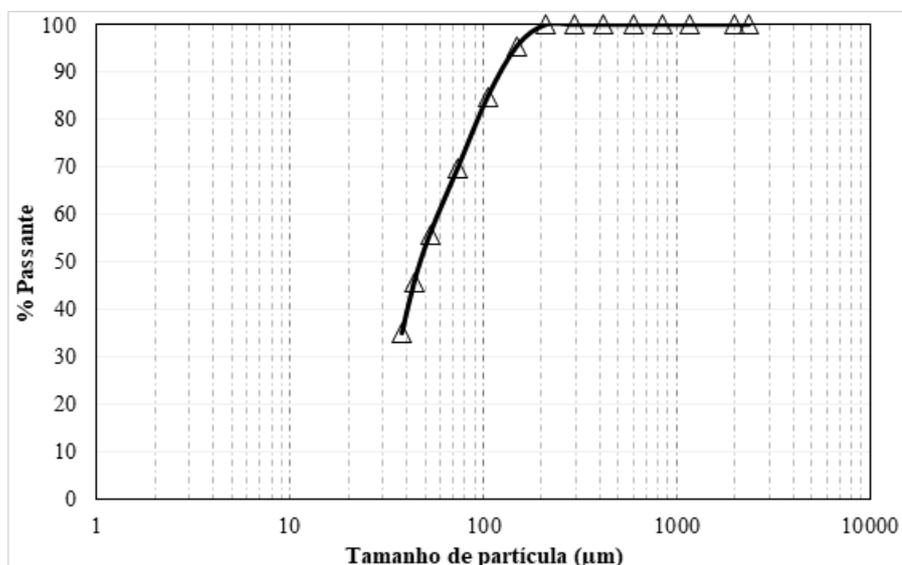
### 4.1. Caracterização da Amostra

A Tabela 1 representa a composição química da amostra feita pelo método FRX. Os resultados indicam os teores das principais substâncias contidas na amostra, com destaque ao teor de Ferro (46,2%), considerável teor de Sílica (28,5%) e baixo teor de Óxido de Alumínio (0,8%).

**Tabela 1:** Composição química da amostra alimentação da flotação.

Amostra	Teores (%)		
	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Alimentação da Flotação	46,2	28,5	0,8

A Figura 1 a seguir representa a distribuição granulométrica da amostra cabeça da alimentação da flotação. O P<sub>90</sub> da amostra é de 127 µm e 35% da amostra é passante em 38µm.

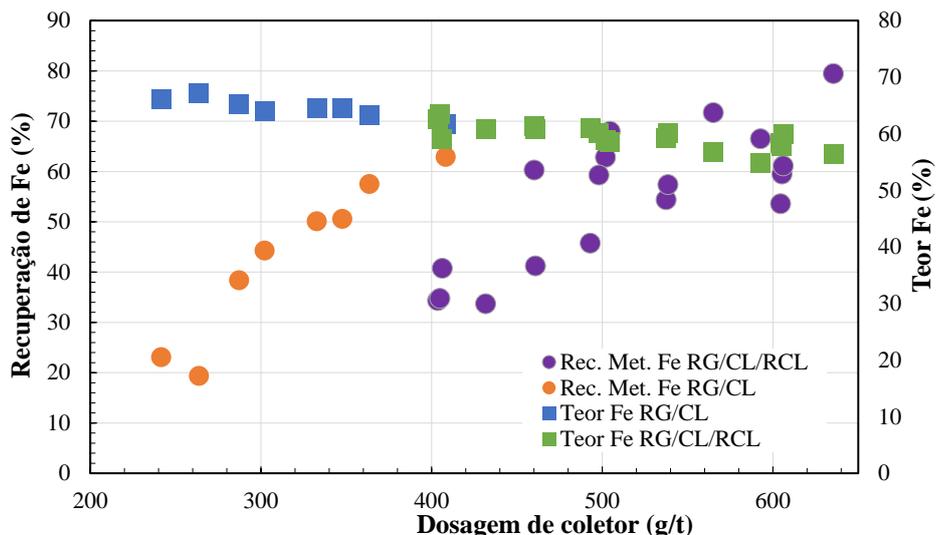


**Figura 1:** Distribuição granulométrica da amostra alimentação da flotação.

### 4.2. Ensaio de Flotação

A Figura 2 apresenta o efeito da dosagem de coletor sobre o teor de recuperação metalúrgica de Fe no concentrado final, considerando todos os testes de flotação em escala de bancada: oito testes com o circuito *Rougher/Cleaner* e dezoito testes com o circuito *Rougher/Cleaner/Recleaner*. Nos oito primeiros ensaios realizados sob a configuração *Rougher/Cleaner*, a recuperação metalúrgica variou de 19,4% a 62,9%, enquanto o teor varia entre 61,6% a 67,1% no concentrado *cleaner* com a dosagem de coletor na faixa de 242 g/t a 408 g/t.

Na configuração *Rougher/Cleaner/Recleaner*, os resultados apresentaram recuperação metalúrgica de Fe entre 33,7% e 79,4% e teor de Fe de 54,8% a 63,5% no concentrado *recleaner* com a dosagem de coletor variando entre 404 g/t a 635 g/t.



**Figura 2:** Curva de teor e recuperação metalúrgica de Ferro por dosagem de coletor.

Na configuração RG/CL, o ensaio com dosagem de coletor de 264g/t apresentou o teor mais alto de ferro dentre os testes realizados, 67,1%, embora a recuperação metalúrgica tenha sido a mais baixa, 19,4%. Os resultados mais expressivos correspondem a dosagens de coletor de 242 g/t e 264 g/t, respectivamente. O primeiro teste apresentou teor de 66,1% e recuperação metalúrgica de 23,1%, já o segundo obteve 67,1% de teor e 19,4% de recuperação metalúrgica.

Já na configuração RG/CL/RCL, os melhores resultados obtidos foram com as dosagens de coletor de 404 g/t e 405g/t. O primeiro ensaio apresentou teor de ferro igual a 62,6% e recuperação de 34,3%, enquanto a segunda dosagem resultou em 63,5% de teor de ferro e recuperação metalúrgica de 34,8%.

## 5. CONCLUSÃO

Mediante os resultados obtidos ao longo dos testes realizados sob as condições mencionadas anteriormente, foi verificado que os testes que apresentaram teores mais elevados de ferro, considerando os dois tipos de circuitos de flotação RG/CL e RG/CL/RCL, empregaram as menores dosagens de coletor. Levando em consideração o objetivo geral do trabalho, que era alcançar o teor de ferro acima de 67%, o único ensaio que atendeu as especificações requeridas foi o terceiro teste, que foi realizado sob o circuito *Rougher/Cleaner* com dosagem de 264 g/t de coletor, obtendo 67,1% de teor de ferro e 19,4% de recuperação metalúrgica. Como os resultados apresentados apresentaram baixa recuperação metalúrgica em comparação com os resultados obtidos utilizando o processo convencional (flotação catiônica reversa), torna-se necessário novos estudos sobre alternativas que possam ser aplicadas no processo de flotação aniônica direta envolvendo uso de diferentes coletores e otimização do circuito de flotação.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos orientadores Elvies Matiolo e Thais Siqueira, pela valiosa assistência e suporte que me forneceram durante esta jornada. Também gostaria de agradecer ao CETEM e seus funcionários pela excelente estrutura e apoio ao longo desta caminhada. Além disso, sou grato ao CNPq por me conceder a bolsa de iniciação tecnológica, que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CARVALHO, V.V. Mercado Internacional De Minério De Ferro. (Graduação em Engenharia de Minas) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, p. 1

CHAVES, A.P.; LEAL FILHO, L.S.; BRAGA, P.F.A. Flotação. In: Tratamento de minérios. 6.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap.10, p.407

MAEDA, J.M. M. Estudos de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro. (Graduação em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 11

AGUIAR, M.A.M. Seletividade na Flotação Catiônica de Minério de Ferro. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2017, Belém, PA. p.1-8

FERREIRA, C.R.N. Métodos de Flotação de Minérios de Ferro. Monografia (Especialização em Engenharia de Recursos Minerais) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, p. 9

MOREIRA, D.S.; FIGUEIREDO, T.D.; DE SÃO JOSÉ, F. O impacto da morfologia de hematitas na eficiência da flotação. In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2019, Belo Horizonte, MG. p.1

# ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO RESÍDUO-RESINA PARA A PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS

## ANALYSIS OF THE WASTE-RESIN CHARACTERIZATION FOR THE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONES

**Caio Otávio Raposo de Oliveira**

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 9º período, Universidade Federal do Espírito Santo-UFES  
Período PIBITI/CETEM: novembro de 2022 a agosto de 2023  
caioroliveira@gmail.com

**Mariane Costalonga de Aguiar**

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

**Mônica Castoldi Borlini Gadioli**

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

### RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo e, nos últimos anos, com o aumento da produção do setor, a quantidade de resíduos gerados vem crescendo significativamente, o que impacta diretamente o meio ambiente. Dessa forma, há uma necessidade das empresas de rochas ornamentais em encontrar alternativas viáveis para aplicação desses resíduos. Visando o aproveitamento dos resíduos e amenizar os efeitos negativos do descarte dos mesmos, o objetivo deste trabalho foi analisar possíveis interações dos resíduos de rochas ornamentais provenientes beneficiamento com a resina poliuretana vegetal, oriunda do óleo de mamona, além de, caracterizar as matérias-primas usadas na fabricação de rochas aglomeradas. Para este trabalho foi utilizada a análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar os grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais. Os resultados indicaram que não houve diferenças significativas entre as amostras minerais estudadas, e a resina polimérica apresentou características similares às presentes na literatura.

**Palavras-chave:** rochas ornamentais, resina polimérica, caracterização, FTIR.

### ABSTRACT

Brazil is one of the largest producers of ornamental stones in the world and, in the last years, with the increase in production in the sector, the amount of waste generated has grown significantly, which directly impacts the environment. Thus, there is a necessary for ornamental stone companies to find viable alternatives for the application of these wastes. In order to take advantage of waste and mitigate the negative effects of their disposal, the objective of this work was to analyze possible interactions of ornamental stone waste from mining and the filter press with vegetable polyurethane resin, derived from castor oil, in addition to characterizing the raw materials used in the manufacture of agglomerated stones. For this work, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis was used to identify the functional groups present in the structure of the materials. The results indicated that there were no significant differences between the mineral samples studied, and the polymeric resin presented characteristics similar to those found in the literature.

**Keywords:** ornamental stone, polymeric resin, characterization, FTIR.

## **1. INTRODUÇÃO**

A utilização de rochas ornamentais vem se ampliando cada vez mais, e esse aumento na demanda reflete diretamente em um aumento na escala de extração e beneficiamento nesse setor. Somente no período entre janeiro e maio de 2023, o Brasil exportou 703,8 mil toneladas de rochas, faturando US\$ 427,3 milhões, sendo os EUA os principais compradores, seguidos de China, Itália e México (ABIROCHAS, 2023).

Devido à alta produção de rochas ornamentais, há uma grande geração de resíduos, que são depositados em aterros. Com isso, uma alternativa para a utilização desses resíduos é na fabricação de rochas aglomeradas, diminuindo-se assim a quantidade de resíduos descartados e utilizando-os como matéria prima para a fabricação de um produto de alto valor agregado (GADIOLI et al., 2021).

As rochas aglomeradas são amplamente utilizadas no setor de construção civil, incluindo acabamentos internos em residências, revestimentos, entre outros. Sua composição é formada por agregados naturais, como partículas de mármore, areias de quartzo, granito, cristais de vidro, e também por agentes aglutinantes, como resinas poliméricas, cimentos hidráulicos ou uma mistura de ambos (AENOR, 2011). A qualidade do produto final está atrelada à interação adequada entre resíduo e aglutinante, que idealmente deve promover um aumento nas propriedades mecânicas do mesmo (AENOR, 2011).

As resinas poliméricas mais utilizadas na produção de rochas aglomeradas são as resinas epóxi ou poliéster, que possuem alta toxicidade e não se degradam facilmente. De forma a se evitar tais desvantagens, é comum se utilizar resinas vegetais, como por exemplo, o poliuretano proveniente do óleo de mamona, que é um composto biodegradável livre de metais pesados e de substâncias voláteis tóxicas (IMPERVEG, 2023).

Dessa forma, faz-se necessário realizar de forma detalhada a caracterização das matérias-primas envolvidas na produção das rochas aglomeradas, assim como utilizar de análises como a Espectroscopia no Infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) para auxiliar na identificação de grupos funcionais e compostos presentes nas amostras estudadas.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi analisar possíveis interações dos resíduos de rochas ornamentais provenientes do beneficiamento com a resina poliuretana vegetal, oriunda do óleo de mamona, além de, caracterizar as matérias-primas usadas na fabricação de rochas aglomeradas, por meio de técnicas de espectroscopia no Infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR).

## **3. METODOLOGIA**

Foram utilizados nesse estudo os resíduos provenientes do processo de beneficiamento do quartzito, uma rocha ornamental. Esses resíduos foram coletados em uma empresa situada na cidade de Cachoeiro de Itapemirim-ES. O primeiro resíduo, conhecido como "casqueiro", foi obtido por meio do esquadrejamento dos blocos. Esse resíduo apresenta uma granulometria mais grossa. O segundo tipo de resíduo analisado, que apresenta uma granulometria mais fina, foi coletado do filtro prensa, que é uma das últimas etapas do processo de beneficiamento. As Figuras 1 e 2 mostram os resíduos utilizados.



**Figura 1:** Resíduos de rocha ornamental proveniente da extração.



**Figura 2:** Resíduos de rocha ornamental proveniente do filtro prensa.

### **Produção das placas de rochas aglomeradas**

Os resíduos foram utilizados para produção das rochas aglomeradas. Foram produzidas duas placas de rochas aglomeradas. A primeira placa consiste como matéria prima somente o casqueiro que foi moído e peneirado para se obter três diferentes faixas granulométricas: grosso (2,38 a 0,707 mm), médio (0,707 a 0,063 mm) e fino (<0,63 mm). Já a segunda placa, manteve-se as mesmas faixas granulométricas, entretanto, a única diferença é que o resíduo fino foi proveniente do filtro prensa.

As rochas aglomeradas seguiram as seguintes proporções: 66% de grosso, 17% de médio e 17% de fino. Os resíduos foram misturados com uma resina a base de poliuretano vegetal (originado do óleo de mamona), que foi preparada na proporção 1 de pré-polímero (A) para 1,2 de polioli (B). A composição das rochas aglomeradas produzidas consiste em 90% de resíduos e 10% de resina.

A rocha foi produzida pelo método de vibro-termo-compressão a vácuo, onde a carga mineral e a resina foram submetidas a uma prensagem de 33,3 MPa em uma temperatura de 70°C, com vibração e vácuo, por um período de 40 min. Após esse período foi realizado a cura da resina em uma estufa a 60°C durante três dias e 80°C durante um dia.

### **Caracterização das amostras**

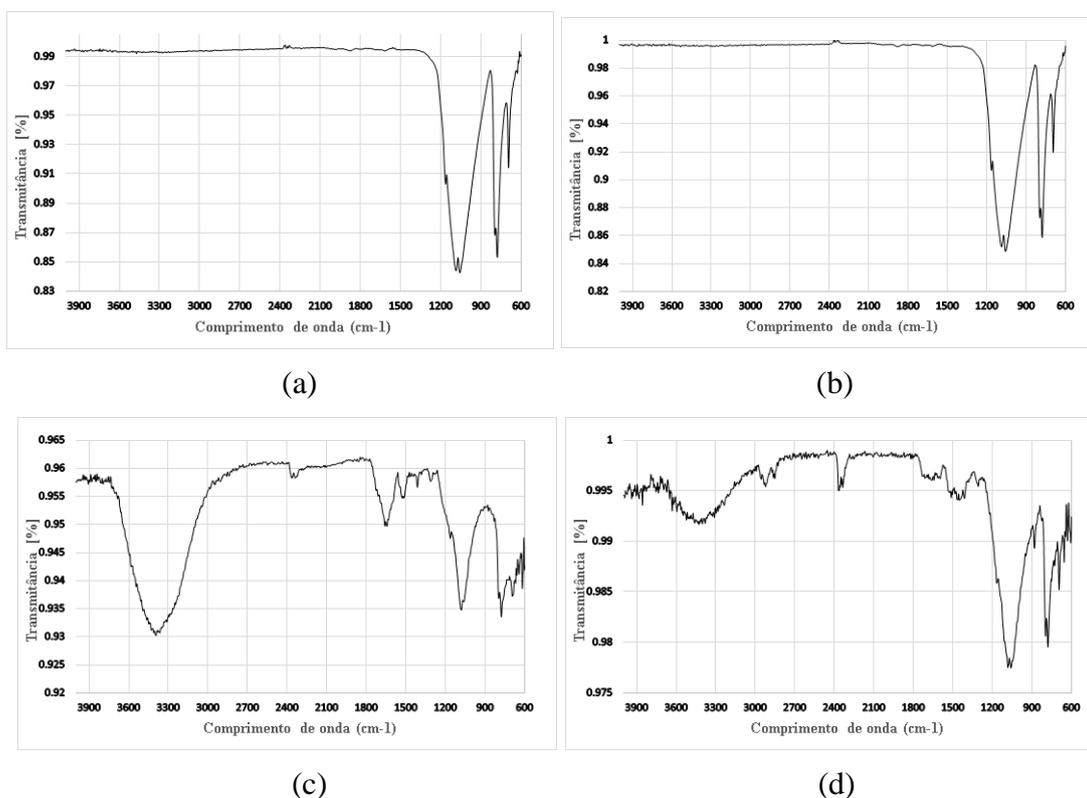
Após as amostras serem preparadas, foi realizada a caracterização por meio da análise de Espectroscopia no Infravermelho médio por Transformada de Fourier (FTIR) dos resíduos, da resina e nas rochas aglomeradas fabricadas.

As análises de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas sobre cinco amostras, nomeadas de A1 até A5, sendo elas: A1- resíduo do filtro prensa, A2 - resíduo do casqueiro, A3 - fração retirada da rocha aglomerada usando como resíduo fino o casqueiro, A4 - fração retirada da rocha aglomerada usando como resíduo fino o filtro prensa, A5- resina poliuretana oriunda do óleo de mamona. O equipamento utilizado foi do modelo Tensor 27 da marca Bruker situado na Universidade Federal do Espírito Santo–UFES. A análise foi conduzida em espectrofotômetro na faixa do infravermelho médio (4000 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo executadas 32 varreduras. Para a análise das amostras foi utilizada a técnica denominada refletância total atenuada (ATR).

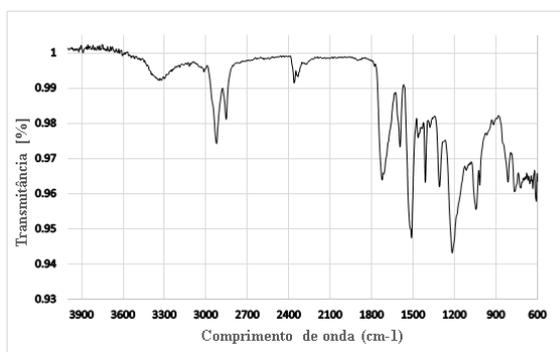
## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os valores obtidos das análises FTIR foram ilustradas no formato de gráficos, nas Figuras 3 e 4. A leitura dos resultados baseia-se na identificação das bandas formadas a partir de variações percentuais de transmitância para uma faixa de comprimentos de onda, e também na comparação das mesmas com faixas já estabelecidas na literatura.

Analisando-se a Figura 3, é possível identificar as semelhanças no comprimento de onda de  $1050\text{ cm}^{-1}$ , que indica presença de quartzito, com predominância de  $\text{SiO}_2$ , por meio da banda bem definida nessa região e também que há uma ligação simples entre carbono e oxigênio, indicando a presença de um éter (LOPES; FASCIO, 2004). Os resultados das amostras A1 e A2 foram semelhantes, o que não indica diferenças em composição ou configuração molecular. Porém, percebe-se a diferença entre as amostras A3 e A4, que representam as rochas aglomeradas utilizando dois tipos de resíduo fino. Houve uma diminuição considerável da transmitância entre a faixa de  $3200$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  para a amostra da Figura 3c, que denota uma associação polimérica entre componentes, além de indicar a presença de carbono com hibridização  $\text{sp}^3$ . Como a intensidade da banda se relaciona com a concentração polimérica, é possível que a porção analisada da amostra A3 possuísse uma maior concentração de resina, quando comparada com a amostra A4, e isso pode ter influenciado os resultados, já que não houve discrepâncias entre o uso do pó de quartzito do casqueiro e do filtro prensa.



**Figura 3:** Resultado do FTIR das amostras A1 (a), A2 (b), A3 (c) e A4 (d).



**Figura 4:** Resultado do FTIR da amostra A5.

É esperado que o espectro de materiais orgânicos, como o caso dos polímeros, gere um maior número de bandas do que componentes minerais, devido principalmente à presença de ligações mais complexas em materiais orgânicos, e também à maior cristalinidade por parte dos minerais. A Figura 4 ilustra bem esse fato, e a partir da mesma é possível identificar algumas funções orgânicas e ligações presentes na amostra de resina de poliuretano (A5). As duas bandas próximas aos comprimentos de onda de  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de grupos aril-alquil amina, que contém uma ligação simples entre carbono e nitrogênio. A banda próxima de  $1200\text{ cm}^{-1}$  já indica a presença de grupos aril-alquil éter, que por sua vez denota uma ligação simples entre carbono e oxigênio. Por fim, nota-se a presença de duas bandas fracas entre  $2700$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que permite a identificação de carbonos com a configuração de  $sp^3$ , e, portanto, se trata de um alcano (LOPES; FASCIO, 2004). O resultado apresentado mostrou-se semelhante a outros estudos envolvendo resinas poliméricas, com formatos de bandas e comprimentos de onda próximos.

## 5. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados gerados é possível concluir que os resíduos de quartzitos provenientes do casqueiro e do filtro prensa apresentaram um comportamento similar quando analisados separadamente. Porém, ao se analisar as rochas aglomeradas, notou-se uma discrepância na faixa de comprimento de onda entre  $3200$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere que a concentração de resina nas porções analisadas foi diferente, gerando assim uma mudança na banda gerada no gráfico. Os demais resultados se mostraram coerentes com relação à estudos semelhantes que envolvem essas análises e materiais.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPQ, processo número 159629/2022-5, pelo apoio financeiro e pela bolsa de iniciação científica concedida e à UFES, especialmente à Prof.<sup>a</sup> Lilian Gasparelli Carreira e ao Prof. Demetrius Profeti, pelo apoio e realização das análises de FTIR.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Balanço das Exportações e Importações de Rochas – Janeiro a Maio de 2023. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/balancos>> Acesso em junho. 2023.

AENOR – ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DENORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14618. Piedra aglomerada: Terminología y clasificación. Madri - Espanha. 2011.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; GIORI, A.N.; PAZETO, A.A.; FERNANDES, M.C.S. Rochas aglomeradas: uma alternativa tecnológica e ambiental para a utilização dos resíduos de rochas ornamentais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021. (Série Tecnologia Ambiental, 115).

IMPERVEG. Imperveg poliuretano vegetal. Disponível em: <<http://imperveg.com.br/>>. Acesso em 21 de junho de 2023.

LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas da região do infravermelho. Química Nova, vol.27, p.670-673, 2004.

## **ESTIMATIVA DA RECEITA CFEM NA COBERTURA DE ESGOTAMENTO SANITÁRIO NO MUNICÍPIO DE PARAUPEBAS - PA**

## **ESTIMATE OF CFEM REVENUE IN SANITARY SEWERAGE COVERAGE IN THE CITY OF PARAUPEBAS - PA**

**Camilla Souza Sena da Silva**

Aluno de Graduação da Graduação de Geografia. 5º período, Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro  
Período PIBIC /CETEM: Maio de 2023 a Agosto de 2023  
camillasouzasena@gmail.com

**Maria P. Green**

Orientadora, Geógrafa, Mestre em Políticas Públicas.  
mariaplgreen@gmail.com

### **RESUMO**

O esgotamento sanitário, apesar de ser um serviço básico de extrema importância para a manutenção da saúde da população e do meio ambiente, encontra-se deficitário no município de Parauapebas, localizado no estado do Pará. Parauapebas destaca-se por estar assentado na maior província mineral do país, sendo beneficiado com royalties da mineração, o que o coloca entre os municípios brasileiros que mais arrecadam CFEM (Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais) no Brasil. No entanto, o crescimento populacional desenfreado desde a década de 60 não foi acompanhado por políticas de supressão dos déficits nos índices de desenvolvimento do saneamento. Este trabalho busca contribuir para avaliar o quanto dessa renda proveniente da mineração é convertida em fatores que contribuem para os indicadores de desenvolvimento local. O período analisado compreende os anos de 2018 a 2021 com ênfase na análise da LoA de 2021, nos quais o município teve uma arrecadação significativa de royalties minerais, além de abranger período que coincide com a vigência da mudança na lei de 2017 referente à CFEM.

**Palavras-chave:** royalties da mineração, CFEM, orçamento municipal, esgotamento sanitário.

### **ABSTRACT**

Sanitary sewage system, despite being a basic service of utmost importance for maintaining the health of the population and the environment, is deficient in the municipality of Parauapebas, located in the state of Pará, Brazil. Parauapebas stands out for being situated in the largest mineral province in the country, benefiting from mining royalties, which places it among the Brazilian municipalities that collect the highest CFEM (Financial Compensation for the Exploitation of Mineral Resources) in Brazil. However, the uncontrolled population growth since the 1960s has not been accompanied by policies to address the deficits in sanitation development indicators. This study aims to contribute to evaluating how much of this income from mining is converted into factors that contribute to local development indicators. The analyzed period comprises the years from 2018 to 2021, with a focus on the analysis of the 2021 Budgetary Law, during which the municipality had significant revenue from mineral royalties, as well as covering the period that coincides with the enforcement of the 2017 law change regarding CFEM.

**Keywords:** mining royalties; Financial Compensation for the Exploitation of Mineral Resources; municipal budget; sanitary sewage system.

## **1. INTRODUÇÃO**

A Constituição Brasileira de 1988 não menciona especificamente o saneamento básico, mas apresenta diretrizes relevantes. O Art. 23 destaca a competência compartilhada entre União, Estados, DF e Municípios para promover melhorias habitacionais e de saneamento. O Art. 30 atribui aos Municípios a organização e prestação de serviços de interesse local, como o saneamento. O Art. 225 reconhece o direito ao meio ambiente equilibrado, com responsabilidade pública e coletiva para preservá-lo para as gerações presentes e futuras.

Diante das disposições apresentadas, é imprescindível o papel do município na promoção do serviço de saneamento básico, indispensável para a preservação do meio ambiente, logo ao direito social à saúde pública.

O município de Parauapebas, pertencente à porção sudeste da unidade federativa Pará, com um área territorial de 6.885,794 km<sup>2</sup> e uma população estimada de 266.424 habitantes segundo o IBGE (2022), é o município onde está localizada a maior província mineral do mundo, do complexo minero-siderúrgico de Carajás, sendo a atividade mineradora a mais forte economia do município tendo assim uma atividade migratória intensa desde a década de 1960 segundo a FAPESPA(2021).

Ainda Segundo a FAPESPA(2021) a região do vale do rio Parauapebas, deu lugar a construção de um núcleo urbano com o intuito de suprir as demandas populacionais, de trabalhadores estimulados a grandes empreendimentos minerário, sendo hoje o centro urbano mais populoso do estado do Pará.

Diante disso, sua posição no ranking dos municípios que mais arrecadam royalties minerais tem se mantido na primeira posição como mais arrecadador nos anos do recorte temporal do presente trabalho, aprofundando ainda mais sua relevância geográfica no complexo minerador de carajás.

Segundo a Agência Nacional de Mineração ANM (2023) a compensação financeira pela exploração de recursos minerais (CFEM) é uma contraprestação pela utilização econômica dos recursos minerais, um royalties mineral que apresenta no seu corpo jurídico, a destinação preferencial para atividades relativas à diversificação econômica, ao desenvolvimento mineral sustentável e ao desenvolvimento científico e tecnológico.

O ano de criação da lei da CFEM em 1988, seguido pela regulamentação em 1989 e efetivação em 1990, proporcionou uma compensação financeira para os municípios afetados pela exploração mineral. A mudança ocorrida em 2017 reforçou a importância dos municípios utilizarem instrumentos adequados para cumprir os requisitos previstos na nova legislação, visando a transparência e o desenvolvimento sustentável das regiões impactadas pela atividade mineral.

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem por objetivo principal verificar o quanto da receita prevista da compensação financeira pela exploração de recursos minerais - CFEM está estimada no orçamento do serviço de saneamento básico no município de Parauapebas, buscando assim então observar as formas com as quais a CFEM contribui ou não com o desenvolvimento dos municípios através do planejamentos orçamentário dos municípios.

## **3. METODOLOGIA**

A metodologia consiste no levantamento de dados pertinentes ao esgotamento sanitário no município de Parauapebas e os dados referentes aos royalties da mineração arrecadados pelo município e sua respectiva utilização no setor de serviços de água e esgoto de Parauapebas. Os dados, portanto, foram obtidos pelo site do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) e os dados referentes à arrecadação da CFEM foram adquiridos na Agência

Nacional de Mineração, (ANM) como também pela análise documental da Lei Orçamentária Anual do Município de Parauapebas.

Para atingir o objetivo do presente trabalho, a análise da LoA foi fundamental para a verificação do quanto de CFEM foi utilizado no serviço de saneamento. Diante disso, as etapas para a análise das leis orçamentárias se dividem nas seguintes etapas:

Obtenção da Lei Orçamentária Anual do município de Parauapebas do ano de 2021 através da página de transparência do município. Levantamento de informações dentro da LOA de 2021: total da receita estimada para o ano vigente; identificar a unidade orçamentária vinculada a serviços de esgotamento sanitário e o demonstrativo total das despesas estimadas para a unidade; verificar a fonte numérica associada a receita da CFEM e o quanto do valor da CFEM será usado nesta unidade orçamentária.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O município de Parauapebas destaca-se como um dos principais pólos mineradores do Brasil, o que lhe proporciona significativa arrecadação de Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM), lhe garantindo recursos que podem ser destinados para investir e aprimorar o serviço de esgotamento sanitário, necessidades mais básicas de qualidade de vida. O gráfico 1 apresenta o percentual de cobertura de esgotamento sanitário dos anos de 2018 a 2021 no município de Parauapebas.



Fonte: SNIS (2023) - Elaborado pela autora.

**Gráfico 1 :** Percentual de cobertura de esgotamento sanitário.

Com o gráfico 1 é possível observar que há uma diferença significativa de pessoas atendidas com esgotamento sanitário e pessoas não atendidas com esgotamento sanitário, em todos os quatro anos analisados, não havendo alteração entre os anos. Dos 250 mil habitantes, apenas 15% do total da população de Parauapebas está sendo abastecida com esgotamento sanitário.

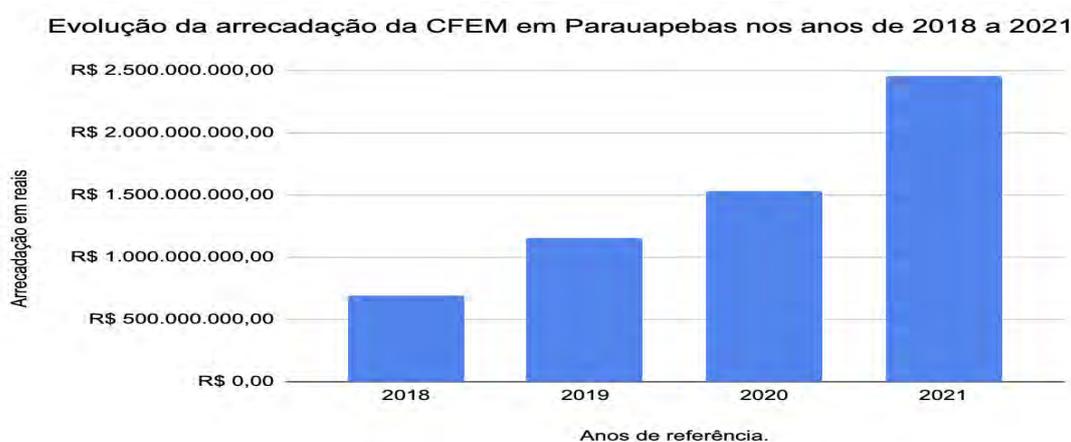
Na tabela 1 é apresentado a posição do município de parauapebas no ranking dos maiores arrecadadores de CFEM no Brasil, onde é possível observar com os dados de arrecadação, que Parauapebas lidera na posição do ranking dos maiores arrecadadores entre 2018 a 2021.

**Tabela 1:** Posição no Ranking dos maiores arrecadadores de cfem 2018 – 2021.

Posição	Arrecadador (Município)	Qtde. Titulos	Valor			Ano
			Operação	Recolhimento CFEM	% CFEM	
1ª	PARAUPEBAS - PA	9	20.347.431.765,62	695.349.377,03	3,41%	2018
1ª	PARAUPEBAS - PA	10	32.451.112.676,36	1.156.139.681,25	3,56%	2019
1ª	PARAUPEBAS - PA	7	43.906.363.922,79	1.534.894.165,49	3,49%	2020
1ª	PARAUPEBAS - PA	9	69.992.383.933,94	2.457.515.481,42	3,51%	2021

Fonte: ANM (2023) - Elaborado pela autora.

O município vem tendo um aumento exponencial nos anos de 2018 a 2021 na arrecadação dos royalties de mineração, como podemos observar no gráfico 2 da evolução da arrecadação da CFEM em Parauapebas, atingindo R\$2.457.515.481,42 no ano de 2021.



Fonte: ANM (2023) - Elaborado pela autora.

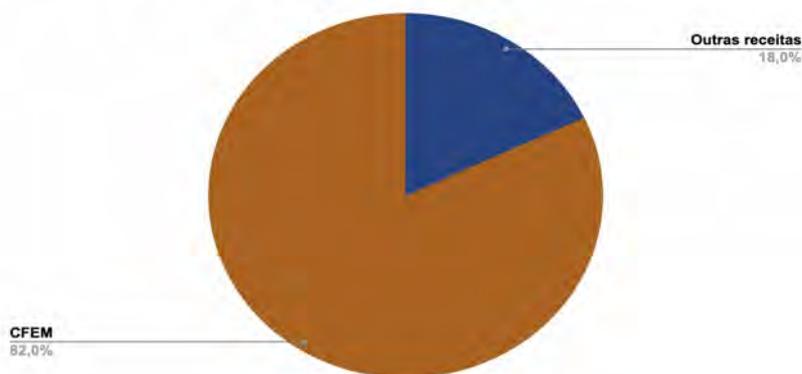
**Gráfico 2:** Evolução da arrecadação da CFEM em Parauapebas 2018 - 2021.

Na análise da Loa de 2021 de Parauapebas foi verificado a previsão de gastos com “Saneamento” no valor de R\$188.242.000,00. Utilizando o código fonte da CFEM foi verificado que as estimativas de gastos da receita CFEM para o serviço de saneamento básico do município de Parauapebas foi no valor de R\$ 154.480.000,00.

O descrição da estimativa da despesa vinculado a fonte da CFEM foi analisada no detalhamento de despesa das duas unidades orçamentárias ligadas ao “Saneamento” do município de Parauapebas: o Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Parauapebas (SAAEP), serviço de administração indireta de autarquia municipal, e o Projeto de Saneamento Ambiental, (PROSAP), projeto de saneamento básico instituído em 2017 lidado diretamente vinculado ao Gabinete do Prefeito.

Logo, com as previsões de despesas prevista da CFEM nas duas unidades orçamentárias, o somatório de 154.480.000,00 representando um papel significativo de 82% na estimativa de gasto em saneamento, como é possível observar no gráfico 3 do papel da CFEM na previsão de gastos em saneamento no município de Parauapebas.

### Papel da CFEM na previsão de gastos no Saneamento em Parauapebas - PA



Fonte: ANM (2023) - Elaborado pela autora.

**Gráfico 3:** Papel da CFEM na previsão de gastos no Saneamento em Parauapebas -PA 2021.

Mesmo com uma significativa participação de 82% da CFEM no orçamento anual em Saneamento, a porcentagem de direcionamento da CFEM em saneamento básico é pouco significativa quando comparada com o recurso total de R\$ 750.247.000,00 de CFEM prevista para a Lei Orçamentária Anual de 2021 do município de Parauapebas, sendo representada em 20,5%, assim como também apresenta uma baixa porcentagem de participação em 8,2% em relação ao seu total previsto em saneamento pelo total previsto para o orçamento total anual de 2021.

## 5. CONCLUSÕES

Essa constatação levanta a questão sobre a importância do recurso minerário na contribuição para os índices de desenvolvimento do saneamento no município. É evidente que a mineração pode ter um impacto significativo na sociedade como um todo, e, portanto, a participação dos gastos municipais nessa área deve ser melhor considerada, especialmente no que se refere ao tratamento dos impactos e desdobramentos da mineração na comunidade.

## 6. AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a toda equipe de pesquisadores do Núcleo de Estudos em Território, Mineração, Sustentabilidade e Desenvolvimento (NETMIN), pela excelente orientação e ensinamentos. Quero agradecer também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), que possibilitou o desenvolvimento do trabalho através da bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. IBGE. Cidades e-Estados: Parauapebas. Parauapebas. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pa/parauapebas.html>. Acesso em: 15 jul. 2023

BRASIL. Agencia Nacional de Mineração. Ministerio de Minas e Energia. Compensação Financeira pela Exploração Mineral – CFEM. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/aceso-a-informacao/perguntas-frequentes/contribuicao-financeira-pela-exploracao-mineral-2013-cfem>. Acesso em: 15 jul. 2023

BRASIL. Agencia Nacional de Mineração. Ministerio de Minas e Energia. Maiores Arrecadadores CFEM. Disponível em: [https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/ARRECADACAO/EXTRA/acesoexterno/associacao/Relatorios/cfem/maiores\\_arrecadadores.aspx](https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/ARRECADACAO/EXTRA/acesoexterno/associacao/Relatorios/cfem/maiores_arrecadadores.aspx). Acesso em: 15 jul. 2023.

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil (1988). Disponível em: Acesso em: 23 dez. 2016.

PARÁ. Fundação Amazônia de Amparo A Estudos e Pesquisas. Governo do Estado do Pará. Estatística Municipal: Parauapebas. Belém: Fapespa, 2021. 66 p. (2). Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/1aYuD7YQlmSYw3EWPeYFUpDSk1Rb832Ae/view>. Acesso em: 15 jul. 2023.

PARÁ. Gabinete do Prefeito. Prefeitura de Parauapebas. Programa de Saneamento Ambiental: quem somos. Quem somos. 2023. Disponível em: <https://prosap.parauapebas.pa.gov.br/igarape-lajeado/>. Acesso em: 15 jul. 2023.

# **AVALIAÇÃO DE PRODUTO DE TRATAMENTO PARA PEDRAS DO PATRIMÔNIO**

## **EVALUATION OF PROTECTIVE TREATMENT FOR HERITAGE STONES**

### **Felipe da Silva Leitão**

Aluno de Graduação em Geologia 5º período, UFRRJ  
Período PIBIC / CETEM: setembro de 2022 a julho de 2023  
contato.felipeleitao@gmail.com

### **Nuria Fernández Castro**

Orientadora, Engenheira de Minas, M.Sc.  
ncaastro@cetem.gov.br

### **Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Coorientador, Eng. Químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

## **RESUMO**

Rochas ornamentais degradam-se com o tempo devido a fatores físicos, químicos e biológicos, resultando na perda do valor do patrimônio que integram. Para combater essa deterioração, métodos de restauração, incluindo um protetivo compatível com a rocha, são necessários. Neste estudo, foram testadas duas rochas amplamente utilizadas no patrimônio: Leptinito e Gnaiss facoidal. As rochas foram submetidas a um processo de alteração para aumentar sua porosidade antes dos testes. Caracterização pré e pós-alteração foi realizada, incluindo dureza, velocidade de ondas ultrassônicas - VPU, cor, brilho, densidade, porosidade, absorção de água e absorção por capilaridade. As rochas foram aquecidas a 400°C e 600°C para alterá-las artificialmente, resultando em fraturas e perda de matéria nas amostras submetidas a temperaturas mais altas. A alteração foi comprovada visualmente e por parâmetros físicos, como diminuição da VPU e aumento da porosidade. Em seguida, o protetivo foi aplicado nas amostras por absorção capilar. Após a secagem, os ensaios foram repetidos, demonstrando a eficácia do protetivo na proteção das amostras. Houve drástica redução da absorção por capilaridade, a VPU aumentou significativamente e a porosidade e absorção diminuíram, confirmando a capacidade do produto de penetrar e transformar em hidrofóbica a superfície da rocha. Modificações na cor, observadas e medidas, ainda estão sendo avaliadas e ensaios adicionais estão em andamento para verificar a penetração uniforme do protetivo usando o microtomógrafo.

**Palavras-chave:** protetivo, rochas do patrimônio, alteração.

## **ABSTRACT**

Natural stones degrade over time due to physical, chemical, and biological factors, resulting in the loss of value of the objects they integrate. Restoration methods, including rock-compatible protective agents, are necessary to combat this deterioration. This study tested two rocks widely used in Rio's heritage, Leptinito and Facoidal Gneiss. The rocks underwent an alteration process to increase their porosity before the tests. Pre- and post-alteration characterization tests were performed, including hardness, ultrasonic pulse velocity - UPV, colour and gloss, density, porosity, water absorption at atmospheric pressure and by capillarity. The rocks were heated to 400°C and 600°C to produce artificial alteration, resulting in fracturing and material loss in the samples subjected to higher temperatures. The alteration was visually confirmed and supported by physical indicators, such as the decrease in UPV and increase in porosity. Subsequently, the protective agent was applied to the samples through capillary absorption. After drying, the tests were repeated, demonstrating the effectiveness of the protective agent in as a hydrophobe and structurally restoring the samples. Capillary absorption was drastically reduced, UPV

significantly increased, and the porosity was reduced, confirming the protective agent's ability to penetrate the rock's pores. Some observed and measured colour change is under investigation, and additional tests, including microtomography, are underway to verify the uniform penetration of the protective agent.

**Keywords:** protective treatment, heritage stones, alteration.

## 1. INTRODUÇÃO

As rochas naturais apesar de serem duráveis, degradam-se com o tempo pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos, podendo levar à perda de patrimônio histórico, artístico e cultural. O Rio de Janeiro, conta com muitos monumentos e construções históricas que necessitam de ações de conservação como limpeza, proteção, consolidação e substituição de partes que devem ir precedidas de um adequado diagnóstico do estado das rochas e da efetividade dos tratamentos propostos. A deterioração da pedra costuma se manifestar pelo aumento de porosidade, que aumenta pela abertura de novas microfissuras, pelo alargamento das microfraturas existentes e pela dissolução das frações mais solúveis. A penetração de água nos poros da pedra é uma das principais causas de deterioração, pois carrega sais solúveis que cristalizam em seu interior e outros poluentes, assim como facilita a colonização biológica, pelo qual se faz necessário o uso de protetivos com efeito de repelência à água, para prevenir danos ao material e à edificação (BARBUTTI; RIBEIRO, 2018). Esses produtos são polares em um dos extremos da cadeia e, no outro, apolares. As moléculas polares ligam-se às cargas negativas da superfície dos poros da rocha, e os extremos apolares cobrem essa superfície, transformando-a em hidrofóbica. Dentre os diversos tipos de protetivos utilizados na conservação de monumentos pétreos, os de base silano – siloxano são os mais utilizados. A efetividade na hidrofobização da superfície dos minerais componentes dos gnaisses, quartzo, feldspato e mica, foi comprovada, mediante ensaios de mobilidade eletroforética, por Barbutti e Ribeiro (2016). Mesmo sendo efetivos na hidrofobização, os protetivos, no âmbito da conservação não podem alterar as características estéticas do bem nem produzir filmes ou camadas superficiais com características diferentes às do interior da pedra que, a médio e longo prazo levem a uma maior deterioração (COSTA; DELGADO RODRIGUES, 2008). Assim, a eficácia dos protetivos deve ser testada em laboratório. Para tanto, são necessárias amostras que não podem ser extraídas dos monumentos, utilizando-se amostras da mesma rocha, as quais devem ser previamente alteradas artificialmente para testar os produtos em condições semelhantes às dos monumentos.

## 2. OBJETIVO

O objetivo principal é testar a efetividade de um protetivo comercializado no Brasil em rochas típicas do patrimônio construído do Rio de Janeiro: o Leptinito e o Gnaiss Facoidal, a partir da comparação das propriedades físicas e comportamento hídrico dos materiais alterados e tratados com o protetivo.

## 3. METODOLOGIA

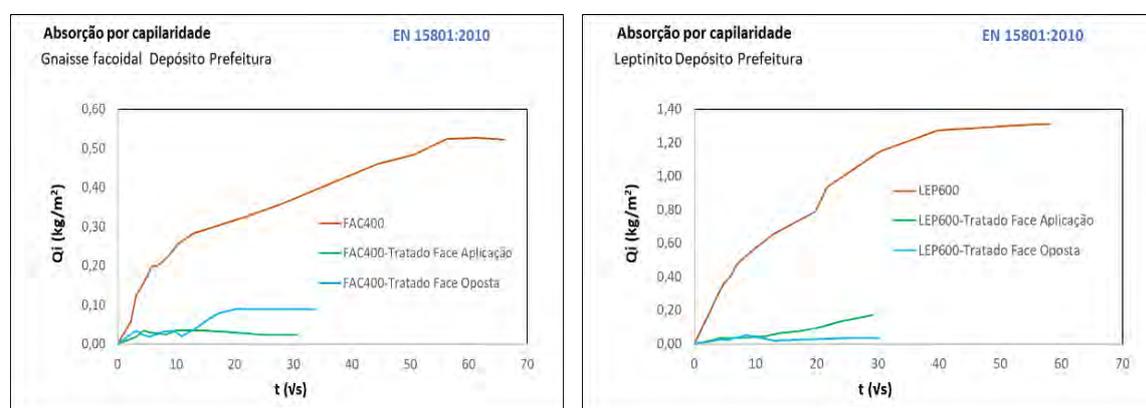
Foram utilizadas duas amostras paralelepípedicas de Leptinito e duas de Gnaiss Facoidal, de 7 cm x 7 cm x 15 cm, procedentes do depósito da Prefeitura do Rio de Janeiro. O gnaiss Facoidal é uma rocha metamórfica porfiroblástica de cor clara variando entre rosa/alaranjada a cinza, composta principalmente de quartzo (35%), feldspato potássico, principalmente microclínio (30%), plagioclásio (20%), e biotita (10%), com característicos megacristais de K-feldspato, frequentemente em formato *augen* (olho), que podem ultrapassar os 10 cm de comprimento. O Leptinito é um gnaiss leucocrático, de granulação fina a média (0,1 a 0,5 cm). Sua mineralogia é fundamentalmente quartzo (40-46%), K-feldspato (30-38%), plagioclásio (8-20%), biotita que define a foliação (5-8%) e granada (<2%) dispersa ou em aglomerados. A seguir, as amostras foram cortadas, cada uma, em dois corpos de prova, de modo a alterar e testar o protetivo em uma metade ficando a outra para controle. Os corpos de prova selecionados foram alterados artificialmente, em forno mufla. Com base em pesquisa bibliográfica, foram

definidas, duas temperaturas, 400°C (amostras FAC1-400 e LEP1-400) e 600°C (amostras FAC2-600 e LEP2-600) em dois ciclos consistentes em aquecimento na mufla durante uma hora e resfriamento em água, à temperatura ambiente. Após a alteração, os espécimens seguiram para a impregnação por absorção por capilaridade, com um protetivo cedido pela empresa Restauro Carioca. O produto utilizado é uma emulsão de silano/siloxano em água, comercializado no Brasil como hidrofugante e primer superficial, para tratamento de fachadas que foi aplicado diluído em água destilada, em proporção é 1:5, conforme instruções da empresa. Após o término do ensaio, a amostra foi transferida a um dessecador e curada por aproximadamente 30 dias.

Foi realizada a caracterização das amostras antes e após a alteração na mufla e após a cura do protetivo, consistindo de: determinação de cor das amostras pela medição em 60 pontos dos parâmetros L\* (luminosidade), a\* (verde-vermelho) e b\* (azul-amarelo) do espaço CieLab\* (CIE, 1976), com um espectrofotômetro portátil, *Spectroguide Sphere Gloss*, da BYK Gardner, com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. O equipamento também determina o valor de unidades de brilho (G); medição da dureza superficial em 60 pontos com o durômetro portátil Equotip 3, da Proceq, com sonda D (energia de impacto de 11 Nmm); medição da velocidade de pulso ultrassônico, com equipamento Pundit Lab+, da marca Proceq e transdutores de 54 kHz, de 4,5 cm de diâmetro; determinação de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água à pressão atmosférica, seguindo os procedimentos da norma NBR 15845-2 (ABNT, 2015); e realização do ensaio de absorção por capilaridade segundo a norma EN 15801 (BSI, 2013), após a alteração na mufla e após a cura do protetivo.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O produto rendeu alta redução da absorção por capilaridade em todas as amostras, como ilustra a figura 1, objetivo principal da sua aplicação em rochas do patrimônio. A tabela 1 resume todos os resultados das medições realizadas.



**Figura 1:** Absorção por capilaridade das amostras alteradas a 600° C.

**Tabela 1:** Resultados da caracterização.

Amostras	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Porosidade (%)	Absorção de água (%)	Absorção capilar (kg/m <sup>2</sup> . √s)	Dureza (HLD)	VPU (m/s)	Cor CIELab*			Brilho
							L*	a*	b*	
FAC1 são	2.640	0,69	0,26	-	716	3.725	74,68	1,17	5,31	1,3
FAC1-400	2.629	1,07	0,41	0,021	682	2.373	62,06	1,81	6,50	1,2
FAC1-400 tratado	2.650	0,81	0,31	0,010	693	3.057	71,67	2,48	7,36	1,4
FAC2 são	2.633	0,79	0,3	-	699	3.571	71,44	1,32	4,42	1,3
FAC2-600	2.572	2,99	1,16	0,233	443	720	58,74	1,56	4,04	0,9
FAC2-600 tratado	2.580	1,13	0,44	0,015	528	1.695	57,21	1,88	4,94	0,9
LEP1 são	2.626	0,75	0,29	-	793	4.022	73,97	2,14	8,33	1,3
LEP1-400	2.618	0,98	0,37	0,014	734	2.168	61,92	2,88	6,20	1,1
LEP1-400 tratado	2.618	0,82	0,31	0,009	748	2.422	62,23	2,88	6,44	0,8
LEP2 são	2.633	0,74	0,28	-	802	3.913	72,36	1,66	7,20	1,2
LEP2-600	2.587	2,26	0,87	0,037	575	1.011	58,85	2,15	5,04	1,0
LEP2-600 tratado	2.589	1,71	0,66	0,005	601	1.902	58,26	2,27	5,73	0,8

Pode-se observar que a alteração térmica das amostras foi mais eficiente a 600°, obtendo-se aumentos de porosidade e proporcionais aumentos de absorção de água apreciáveis e compatíveis com os encontrados em monumentos alterados, onde variam de 2% até 8% (BARBUTTI; RIBEIRO, 2018). A dureza superficial e a VPU reduziram-se em ao redor de 30% e 75%, respectivamente, para a alteração a 600° C. O tratamento térmico a 400° resultou em redução da dureza superficial pouco significativa, inferior a 10%. A VPU, no entanto, foi reduzida em mais de 1.500 m/s para os dois litotipos (46% para o Facoidal e 36% para o Leptinito). Esses resultados mostram que há aumento da fissuração nas amostras alteradas a 400° C, porém, ainda não suficiente para aumentar a porosidade de forma efetiva. Fraturas e perda de massa foram identificadas nas amostras alteradas a 600°, assim como avermelhamento das rochas (com leve aumento do parâmetro a\*), como esperado, já que a 573° ocorre a modificação na estrutura cristalina do quartzo com expansão, produzindo fraturas a partir de 200-400 graus inicia-se a oxidação térmica dos minerais contendo ferro (GOMES HERAS et al., 2006). De acordo com os mesmos autores, acima dos 600° ocorre a microfissuração dos cristais de quartzo e a partir de 700° a tensão residual nos minerais é muito alta provocando grandes fraturas. Sugere-se, então, aumentar o tempo na mufla a 600° para ser obter maiores alterações sem desintegrar as amostras.

O produto testado é fornecido como protetivo de superfície, com ótima profundidade de penetração e efeito tanto hidrofugante quanto de reforço na estrutura, de acordo às informações da empresa Restauro Carioca. Os resultados mostraram diminuição drástica da absorção por capilaridade e redução também da porosidade para todas as amostras, reduções mais significativas para o Gnaisse Facoidal alterado a 600°. A VPU das amostras tratadas com o protetivo aumentou e de forma considerável nas amostras alteradas a 600° (135% para o Facoidal e 88% para o Leptinito) chegando à aproximadamente metade da VPU das amostras sãs, indicando que o protetivo tem efeito restaurador também. Análises complementares como a medição do ângulo de contato estático para verificar a hidrofobicidade superficial e a medição de permeabilidade ao vapor de água para se garantir que o produto não bloqueie os poros da rocha, são recomendadas.

O tratamento, não entando produziu modificação da cor na face em que foi aplicado para todas as amostras. A variação de cor ( $\Delta E^*_{2,1}$ ), calculada a partir dos parâmetros a\*, b\* e L\*, resultou algo superior a 2 para o Leptinito, perceptível para muitas pessoas e entre 4 e 8 para o gnaisse Facoidal, alteração cromática apreciável a olho nú pela maioria dos seres humanos, levantando

dúvidas se a penetração foi uniforme ou acumulou e criou apenas uma película de proteção que pode ser deletéria a longo prazo. Para analisar esta hipótese amostras foram encaminhadas para o microtomógrafo de raios X do LAGESED (UFRJ) e serão observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

## **5. CONCLUSÕES**

A alteração artificial na mufla a 600° causou danos compatíveis com os observados em amostras em patrimônio ocasionados pelo intemperismo, sugerindo-se o aumento do tempo de permanência para se aumentar a alteração, sem destruir as amostras. A análise dos resultados indica alta efetividade do protetivo, com redução dos índices de porosidade e absorção, em especial a absorção por capilaridade. No entanto, houve alteração cromática na face em contato com o produto e deve se observar se será permanente e se se deve ao acúmulo do produto na superfície, o que inabilitaria o protetivo para uso no patrimônio. Isso será avaliado por tomografia de raios-X e MEV.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente ao CETEM pelo uso do espaço e equipamentos, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, à Nuria Castro pela orientação, à prefeitura do Rio e à Yanara Haas da Restauro Carioca pelas amostras, à equipe do LACON pelo apoio, em especial ao Bruno Piacese.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BARBUTTI, D.S., RIBEIRO, R.C.C. Estudo da química de superfície para seleção de protetivos hidrorrepelentes e suporte tecnológico para conservação e restauro de bens péticos, Geonomos - vol. 24, n. 2, 2016.

BARBUTTI, D.S., RIBEIRO, R.C.C. Avaliação da conservação e restauro de monumentos históricos do Rio de Janeiro: ameaça ou esperança? In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 26. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. 5p.,

COSTA, D.; DELGADO RODRIGUES, J.. Evaluation of consolidation treatments applied to granitic materials. Experience and critical overview of laboratory testing. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM STONE CONSOLIDATION IN CULTURAL HERITAGE - RESEARCH AND PRACTICE, 2008, Lisbon. Proceedings... Lisbon: LNEC, 2008. p. 389-398.

GÓMEZ-HERAS, M.; SMITH, B.J.; FORT, R. Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks: implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue, Geomorphology 78 (3-4). 2006. pp 236-249.

# ESTUDO DE REMOÇÃO DE SILICATOS VISANDO AUMENTO DA RECUPERAÇÃO DE PIROCLORO POR MEIO DA CONCENTRAÇÃO GRVÍTICA

## STUDY ON THE REMOVAL OF SILICATES AIMING TO INCREASE THE RECOVERY OF PYROCHLORE THROUGH GRAVITY CONCENTRATION

**Gabriel Dutra de Oliveira**

Aluno de graduação da Química Industrial 9º período, UFRJ - Estagiário  
gabrieldutr.o@eq.ufrj.br

**Hudson Jean Bianquini Couto**

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

**Stéphanie Oliveira Moura e Sá**

Coorientadora, Engenheira de Minas  
ssa@cetem.gov.br

### RESUMO

O circuito de concentração de pirocloro da planta BVFR da CMOC aplica operações de britagem, moagem, deslamagem, separação magnética, flotação de carbonatos, silicatos e por fim flotação de pirocloro. A recuperação global de  $Nb_2O_5$  na BVFR varia entre 45%-50%, sendo de 70% na etapa de flotação de pirocloro. O objetivo geral deste trabalho foi aumentar a recuperação global de pirocloro avaliando a remoção de silicatos através da classificação por peneiramento e posterior concentração gravítica. A amostra da alimentação da flotação de pirocloro (AFP) da planta de concentração mineral da CMOC foi classificada por peneiramento em uma malha de 150  $\mu m$  e a fração *oversize* ( $>150 \mu m$ ) seguiu para a concentração gravítica utilizando a espiral concentradora e a mesa oscilatória. Na concentração gravítica foram avaliados os parâmetros de % sólidos e abertura das calhas coletoras sobre o desempenho metalúrgico de  $Nb_2O_5$  e  $SiO_2$ . O *oversize* da classificação alimentou a concentração gravítica com 0,5% de  $Nb_2O_5$  e 31% de  $SiO_2$ . Na espiral concentradora a melhor condição testada foi com 28% de sólidos, utilizando de 1/3 de partição do pesado na descarga da espiral, denominado “pesado tubo” alcançando um concentrado com teor de 3,5% e recuperação metalúrgica de 68,1% de  $Nb_2O_5$  com teor e recuperação de  $SiO_2$  de 14,5% e 4,9%, respectivamente. Já a melhor condição para a mesa oscilatória foi com uma partição de 1/3 a 1/2 denominado “fluxo pesado”, obtendo um concentrado com teor de 3,5% e recuperação de 69,1% de  $Nb_2O_5$  com teor 14% de  $SiO_2$  e recuperação metalúrgica de 6,3%. Estes resultados indicam que o minério retido em 150  $\mu m$  é passível de concentração por concentração gravítica. Apesar dos resultados metalúrgicos similares a espiral concentradora é uma opção mais viável em termos operacionais, já que a mesma possui maior capacidade e melhor controle de processo, comparada à mesa oscilatória.

**Palavras-chave:** pirocloro, silicatos, classificação, espiral, mesa.

### ABSTRACT

The pyrochlore concentration circuit at CMOC's BVFR plant includes crushing, grinding, desliming, magnetic separation, carbonate and silicate flotation and finally pyrochlore flotation. The global recovery of  $Nb_2O_5$  in the BVFR varies between 45%-50%, being 70% in the pyrochlore flotation stage. The general objective of this work was to increase the overall recovery of pyrochlore by evaluating the removal of silicates through sieving classification and subsequent gravity concentration. The pyrochlore flotation (AFP) feed sample from the CMOC mineral concentration plant was classified by sieving through a 150  $\mu m$  mesh and the oversize fraction ( $>150 \mu m$ ) was sent to gravity concentration using the spiral concentrator and the shaking table. In the gravity concentration, the parameters of % solids and opening of the collector troughs were evaluated on the metallurgical performance of  $Nb_2O_5$  and  $SiO_2$ . The classification oversize fed the gravitational concentration with

0.5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 31% SiO<sub>2</sub>. In the spiral concentrator, the best condition tested was with 28% solids, using 1/3 of the heavy partition in the spiral discharge, called "heavy tube", reaching a concentrate with a content of 3.5% and metallurgical recovery of 68.1 % of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with a content of 14.5% and recovery of 4.9% of SiO<sub>2</sub>. The best condition for the shaking table was with a partition of 1/3 to 1/2 called "heavy flow", obtaining a concentrate with a content of 3.5% and recovery of 69.1% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with a content of 14% and recovery of 6.3% of SiO<sub>2</sub>. These results indicate that the ore retained in 150 µm is capable of concentration by gravity concentration. Despite similar metallurgical results, the spiral concentrator is a more viable option in operational terms, since it has greater capacity and better process control compared to the shaking table.

**Keywords:** pyrochlore, silicates, classification, spiral, table.

## 1. INTRODUÇÃO

O pirocloro é o principal mineral portador de nióbio (Na, Ca)<sub>2</sub> Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (OH, F). As principais minas de exploração no Brasil, Araxá (MG) e Catalão (GO), são responsáveis por 90% da produção global de nióbio (CASTANHEIRA, et al, 2018; U.S Geological Survey, 2022). O processo de beneficiamento de minerais de nióbio envolve as operações de cominuição (britagem e moagem), deslamagem, separação magnética e concentração por flotação (ESPINOZA-GOMEZ et al, 1987).

A presença de diversas operações unitárias ocasiona baixas recuperações de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em grande parte das plantas industriais, em especial na planta industrial BVFR da CMOC, no qual a concentração de pirocloro por flotação é mais desafiadora devido à presença de minerais silicatados e carbonatados. A recuperação global de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na BVFR varia entre 45%-50%, com valor de 70% de recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na flotação de pirocloro. Em razão da baixa recuperação foi proposto um novo circuito na etapa de flotação de pirocloro, que consiste em classificar o material por peneiramento em uma malha de 150 µm, o passante segue para a etapa de flotação e o material retido passa para a etapa de concentração gravítica visando a remoção dos silicatos, devido à baixa recuperação metalúrgica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontrada em frações acima de 150 µm utilizando a tecnologia de flotação (LYNCH et al, 1981).

Para Lins (2004), a espiral concentradora e a mesa oscilatória são equipamentos gravíticos nos quais as partículas de diferentes densidades, tamanhos e formas podem ser separados por ação das forças de cisalhamento e centrífuga. O mineral pirocloro apresenta a densidade entre 4,45 – 4,9 g/cm<sup>3</sup> e hábito octaédrico. Já os silicatos, em especial o quartzo e a mica, possui densidade entre 2,77 – 3,7 g/cm<sup>3</sup> com hábito micáceo para as micas e hábito de cristais prismáticos com faces estriada para o quartzo (Dana, 1980; Castanheira, et al, 2018). Devido a estas características diferenciadoras entre os minerais será avaliado o desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub> para ambos os equipamentos. Contudo, devido ao baixo custo de manutenção, baixa demanda por espaço, aliado com uma maior capacidade de alimentação a espiral concentradora é a mais aplicada nas indústrias.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo aumentar a recuperação global de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> através da remoção de silicatos presentes no minério de pirocloro da planta de concentração mineral da CMOC Brasil aplicando as operações unitárias de classificação e concentração gravítica (espiral e mesa oscilatória)

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Preparo de Amostra

Foram recebidas 3 bombonas em polpa com a alimentação da etapa de flotação de pirocloro (AFP) e 3 bombonas de água de processo para a realização dos ensaios de classificação e concentração gravítica (espiral e mesa vibratória). Para garantir a representatividade do material, a polpa de minério foi homogeneizada, com auxílio de um agitador mecânico e transferida para um tanque de agitação usando uma bomba de polpa vertical e ajustada para 30%*s*. Após esse processo, alíquotas representativas foram tomadas para realizar a caracterização física (granulometria por peneiramento) e

química (Fluorescência de Raios – X). Na Tabela 1 é possível verificar a caracterização física e química da amostra onde 95% do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> está compreendido nas faixas granulométricas de 106 a 38 µm, com teores de 1% a 3,6% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando uma maior concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração abaixo de 150 µm. Quanto as principais gangas, o SiO<sub>2</sub> apresenta teor acima de 30% nas faixas granulométricas de 210 a 298 µm, constatando a maior presença de sílica na fração acima de 150 µm e o CaO apresentou teor médio de 14% na fração > 150 µm e valores próximos a 20% na fração < 150 µm. A amostra que alimentou a etapa de classificação apresentou teor médio de 2% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 23% de SiO<sub>2</sub> e 20% de CaO.

**Tabela 1:** Distribuição granuloquímica da amostra AFP.

Tamanho Microns (µm)	Distribuição (%)		Teor (%)			Distribuição acumulada (%)		
	Retida	Acumulada	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
298	1,9		0,3	36,4	11,0	0,2	3,0	1,0
210	6,0		0,6	32,8	14,8	1,4	8,9	4,0
<b>150</b>	<b>18,8</b>		<b>0,5</b>	<b>29,2</b>	<b>18,0</b>	<b>4,7</b>	<b>25,1</b>	<b>15,4</b>
106	34,5		1,1	25,4	21,2	12,8	42,5	31,7
74	51,6		1,7	22,8	22,1	27,1	59,4	50,2
53	64,5		2,4	21,2	21,5	42,1	71,2	63,9
38	77,9		3,0	20,2	20,9	61,9	83,0	77,7
<38	100		3,6	17,7	20,6	100	100	100
Total			2,1	23,0	20,4			
150	18,8		0,5	31,0	17,0	4,7	25,1	15,4
< 150	81,2		2,4	21,0	18,0	95,3	74,9	84,6

A polpa com 30 %s alimentou a etapa de classificação, utilizando duas peneiras piloto com malhas de 150 µm e água de processo, recebida para a lavagem do material. Primeiro a amostra passou na peneira circular de maior diâmetro, 1,2 m, da marca MVL. O *oversize* desta primeira etapa alimentou a peneira quadrada, de 50 x 50 cm de comprimento e 11 cm de profundidade da marca Bertel. O *oversize* (>150 µm) da segunda peneira alimentou os ensaios gravíticos, com teor médio de 0,5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de 30,7% de SiO<sub>2</sub> e de 16,6% de CaO (Tabela 1).

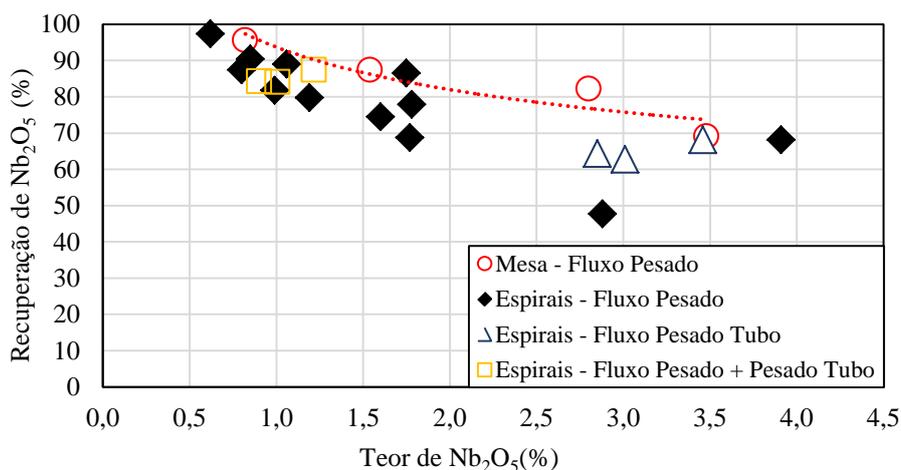
### 3.2. Ensaios de Concentração Gravítica: espiral e mesa vibratória

Os ensaios de concentração gravítica foram realizados com o *oversize* da classificação (> 150 µm), utilizando como equipamentos a mesa oscilatória e espirais concentradoras em escala piloto. Antes de alimentar a mesa oscilatória a amostra passou por uma etapa de atrição em tanque de agitação mecânica de alta intensidade com objetivo de melhorar a dispersão das partículas minerais. Os ensaios utilizaram vazão de alimentação de 650 kg/h e 3.660 kg/h e, após estabilizar o ensaio foram coletados três produtos, denominado pesado, misto e leve variando a abertura das calhas de 1/3 a 1/2.

Para os ensaios de espiral foi usado o modelo HG11-MT-DS-106, fabricada pela Mineral Technologies (*Downer company*), junto com a espiral foi acoplado um tanque de homogeneização que alimenta a polpa de minério no topo do equipamento. Assim como a polpa, a água de lavagem (quando utilizada) é adicionada no topo da espiral, em um canal paralelo àquele interno à calha, pelo qual escoar a polpa. As variáveis operacionais testadas foram a taxa de alimentação e a porcentagem de sólidos na polpa de alimentação. Os ensaios foram realizados em circuito fechado utilizando uma vazão de alimentação de 650 a 3.360 kg/h variando a porcentagem de sólidos de 12 a 38 % coletando três produtos, denominados “pesado”, “misto” e “leve”. Outra variável foi o ajuste da régua que controla o corte do fluxo “pesado”, possibilitando uma separação do fluxo para o interior do tubo central. Este novo produto contém as partículas mais densas da polpa, e é denominado “pesado tubo”, já que esta faixa cortada escoar por dentro do tubo, ao invés de passar ao lado do tubo, como é o caso do fluxo pesado.

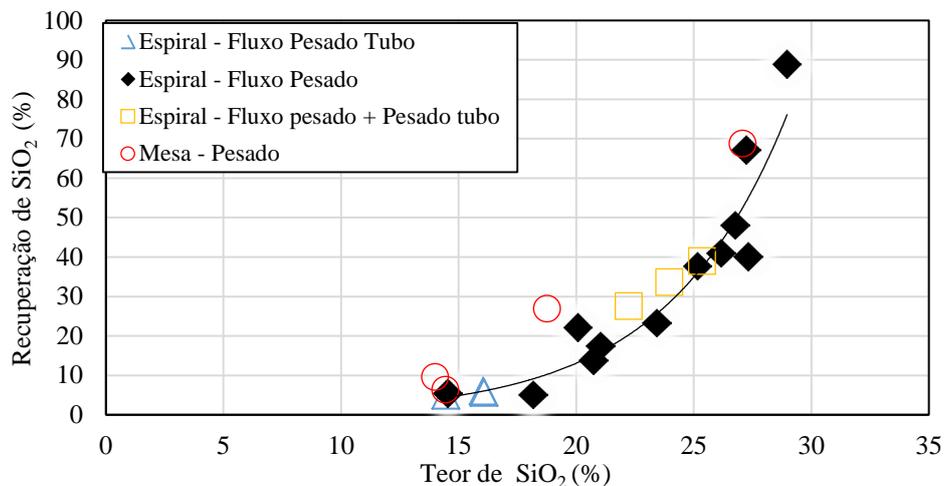
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas de teor *versus* recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dos 4 testes realizados em mesa vibratória, com a fração *oversize* classificada em (>150 μm). Dos três fluxos gerados, o fluxo denominado “pesado” foi o que atingiu os melhores resultados, com teores de 0,8% a 3,5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e recuperação metalúrgica acima de 69% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A Figura 1 também apresenta a curva de teor *versus* recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os 12 testes realizados em espiral concentradora, com a fração *oversize* classificação em (>150 μm). Dos quatro fluxos amostrados, os fluxos “pesado tubo” e “pesado” atingiram os melhores resultados. O fluxo “pesado tubo” apresentou teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 2,9 a 3,5% e com recuperação metalúrgica variando entre 62,8 e 68,1%, enquanto para o fluxo “pesado” o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> variou entre 0,62 e 3,9%, com recuperações de 48 a 97,4%. Quando feito o blend dos fluxos “pesado tubo e pesado”, foi possível obter melhores valores de recuperação metalúrgica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (entre 84,1% e 87,5%), porém com teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> menores, entre 0,9% e 1,2%.



**Figura 1:** Curva de recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *versus* teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os ensaios com espiral e mesa.

Em relação à recuperação de SiO<sub>2</sub> na mesa oscilatória o fluxo “pesado” apresentou recuperações de 6,3% a 68,7%, com teores de 27% a 14 % de SiO<sub>2</sub>. Considerando teor e recuperação de SiO<sub>2</sub> o fluxo “pesado tubo”, dos ensaios da espiral, apresentou pequena variação, em torno de 14,5 a 16,1% de teor SiO<sub>2</sub> e 4,9 a 5,9% de recuperação SiO<sub>2</sub>. A mesma tendência foi observada para o concentrado do fluxo “pesado”, que apresentou teores de 14,5 a 29% de SiO<sub>2</sub> e recuperações de 5,1 a 88,9% de SiO<sub>2</sub>. Quando foi realizando o blend dos fluxos “pesado + pesado tubo” obteve-se teores de sílica de 22,2% a 25,4% com recuperação de 27,5% a 38,9% de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 2:** Curva de recuperação de SiO<sub>2</sub> *versus* teor de SiO<sub>2</sub> para os ensaios com espiral e mesa.

## 5. CONCLUSÕES

Ao verificar os resultados, foi possível notar que a mesa vibratória obteve no seu melhor resultado teor de 3,5% no fluxo “pesado”, com recuperação metalúrgica de 69,1% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e teor de 14,4% com recuperação de 6,3% de SiO<sub>2</sub>. Já na espiral concentradora o melhor resultado foi com o fluxo “pesado tubo” com teor de 3,5% e recuperação metalúrgica de 68,1% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com teor de 14,5% e recuperação de 4,9% de SiO<sub>2</sub>. Considerando a recuperação global (classificação e concentração) a espiral teve o seu melhor resultado com uma recuperação metalúrgica global de 3,6% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1,1% de SiO<sub>2</sub>. Já a mesa oscilatória alcançou um concentrado com uma recuperação global de 4,4% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1,4% de SiO<sub>2</sub>. Obtendo, na mesa e na espiral, um teor com grau de enriquecimento 7 vezes maior comparado com o teor global. Apesar do desempenho metalúrgico entre a mesa e a espiral serem semelhantes, a espiral apresentou é considerada ser mais viável devido a sua maior capacidade de alimentação e melhor controle operacional. Contudo, ainda é necessário mais estudos com este concentrado produzido para avaliar qual a etapa mais indicada para a inserção desta fração no circuito de processo da planta industrial BVFR.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, ao CETEM pelo apoio e infraestrutura e ao CNPq pela bolsa.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTANHEIRA, L. Recursos minerais de Minas Gerais: Nióbio. 2018, p.1-3.

DANA, H. Manual de mineralogia. Livros técnicos e científicos, 1980.

ESPINOZA-GOMEZ, R. Recovery of Pyrochlore From Slimes Discarded at Niobec by Column Flotation. Tese (Doutorado). McGill University, Montreal, 1987.

GUIMRÃES, H.N.; WEISS, R.A. The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalão I and II – Brazil. Mineração Catalão, 2003, São Paulo, SP, Brasil.

LINS, F.A.F. Concentração gravítica. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A. e ALMEIDA, S.L.M. (Ed.). Tratamento de Minérios. 4a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004, p.241-270.

SAMPAIO, C.H. & TAVARES, L.M.M. Beneficiamento Gravimétrico: uma introdução aos processos de concentração mineral e reciclagem de materiais por densidade. Editora da UFRGS. Porto Alegre, 2005.

USGS – United States Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2023 – Niobium (Columbium). Mineral Commodity Summaries, 2023.

## **SITUAÇÃO DOS MEDALHÕES DE LAVA DA COLEÇÃO DE D. PEDRO II APÓS INCÊNDIO DO MUSEU NACIONAL**

### **SITUATION OF THE LAVA MEDALLIONS IN THE D. PEDRO II COLLECTION AFTER THE NATIONAL MUSEUM'S FIRE**

**Giovanna Oliveira dos Santos Consoli Louro**

Graduanda em Licenciatura em Química, 10º período, CEFET-RJ  
Estagiária CETEM/MCTI, setembro de 2021 até setembro de 2023  
giovanna.oliveira.louro@gmail.com

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

**Eliane Guedes**

Co-orientadora, Geóloga, D.Sc.

#### **RESUMO**

O vulcão Vesúvio é conhecido por suas atividades eruptivas desde a Antiguidade. No século XIX, a lava do Vesúvio passou a ser utilizada para produzir medalhões de lava, que retratavam personalidades históricas e eram ofertados ou vendidos como souvenirs a visitantes. Esses medalhões eram feitos com moldes de metal, prensando a lava fundida e esfriando-a em água. O Museu Nacional do Rio de Janeiro possui três desses medalhões, pertencentes a Coleção de Petrografia e atribuídos ao imperador D. Pedro II. Em 2018, um terrível incêndio consumiu o Museu Nacional, mas os medalhões e outras amostras de rocha foram resgatados, sendo necessária uma avaliação de suas condições físico-químicas. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização tecnológica dos medalhões e avaliar danos sofridos pelo fogo. Para tal, foram realizadas avaliações microscópicas, determinação da dureza, índices físicos, microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), difração e fluorescência de raios-X e análise termogravimétrica (TGA). Além disso, as amostras foram lavadas com água destilada e as sujidades foram avaliadas por ICP-plasma e absorção atômica. A análise mineralógica identificou a presença de leucita, diopsídio, labradorita e augita. Além disso, de acordo com a caracterização química, a composição das amostras é aproximadamente: 45% de SiO<sub>2</sub>, 18% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% de CaO e 8% de K<sub>2</sub>O. Os resultados de dureza superficial indicaram que o Medalhão A registrou uma dureza de 508 HLD, enquanto os Medalhões B e C apresentaram um valor médio de 350 HLD, indicando uma dureza inferior à média do basalto (>600 HLD). A análise termogravimétrica revelou uma perda de massa e fragilidade das fibras em temperaturas superiores a 1.000°C. A análise da água de lavagem indicou a presença de magnésio, potássio e cálcio, íons constituintes das rochas, corroborando a fragilidade dos materiais. Já os índices físicos dos medalhões apresentaram valores típicos de amostras basálticas vesicular, com densidade de 2.500 kg.m<sup>-3</sup>, porosidade aparente entre 2 e 3%, e absorção de água de 1%.

**Palavras-chave:** medalhões, vesúvio, Museu Nacional, incêndio.

#### **ABSTRACT**

The Vesuvius volcano has been known for its eruptive activities since antiquity. In the 19th century, lava from Vesuvius began to be used to produce lava medallions, which portrayed historical personalities and were offered or sold as souvenirs to visitors. These medallions were made with metal molds, pressing molten lava and cooling it in water. The National Museum in Rio de Janeiro has three of these medallions, belonging to the Petrography Collection and attributed to Emperor D. Pedro II. In 2018, a terrible fire consumed the National Museum, but the medallions and other rock samples were rescued, requiring an assessment of their physical and chemical conditions. Thus, the objective of this work was to carry out the technological

characterization of the medallions and to evaluate damages suffered by fire. For this purpose, microscopic estimates, hardness experiments, physical indices, scanning electron microscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction and fluorescence and thermogravimetric analysis (TGA) were carried out. In addition, the samples were washed with distilled water and the dirtiness was evaluated by ICP-plasma and atomic absorption. Mineralogical analysis identified the presence of leucite, diopside, labradorite and augite. Furthermore, according to the chemical characterization, the composition of the sample is approximately: 45% SiO<sub>2</sub>, 18% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% CaO and 8% K<sub>2</sub>O. The surface hardness results indicated that Medalhão A recorded a hardness of 508 HLD, while Medallions B and C had an average value of 350 HLD, indicating a lower hardness than the basalt average. Thermogravimetric analysis revealed a loss of fiber mass and processing at temperatures above 1,000°C. The analysis of the washing water indicated contamination resulting from the air jet, while the physical indices of the medallions showed values typical of a basaltic sample of the vesicular type, with an apparent density of 2500 kg.m<sup>-3</sup>, apparent porosity between 2.3% and 3%, and water absorption of 1%.

**Keywords:** medallions, vesuvius, National Museum, fire.

## 1. INTRODUÇÃO

As atividades eruptivas do vulcão Vesúvio são conhecidas desde a Antiguidade, sendo a destruição das cidades de Ercolano e Pompeia uma das manifestações mais dramáticas registradas. A partir do século XIX, a lava fluida provenientes do Vesúvio passou a ser utilizada para produzir medalhões comemorativos em lava, uma espécie de souvenir para visitantes. Esses medalhões eram feitos com moldes de metal, prensando a lava ainda fundida e esfriado-a em água. As imagens cunhadas nos medalhões variavam, retratando bustos de personalidades históricas da época na parte da frente, enquanto no verso era cunhada a data de produção, coincidente com a erupção (DE LUCIA et al. 2011).

Diversas instituições possuem exemplares dos medalhões de lava do Vesúvio, o Museu Nacional, localizado no Rio de Janeiro, possui três desses medalhões. Embora não haja registro específico da chegada desses medalhões ao Brasil, é possível supor que eles tenham sido presenteados ao imperador D. Pedro II durante sua visita à Itália em 1872, se tornando parte de sua coleção particular, que posteriormente foi doada ao Museu Nacional (FERNANDES et al., 2017).

Em 2 de setembro de 2018, um trágico incêndio consumiu o Museu Nacional, resultando na perda irreparável de grande parte do acervo. Após o incêndio, um processo de resgate e recuperação foi iniciado, dentre os objetos encontrados nos destroços do museu, foram recuperados todos os medalhões de lava e as amostras rochosas de lava consolidada que compunham esta coleção do Vesúvio. Depois do processo de recuperação, todas essas amostras passaram por uma minuciosa análise para avaliar suas condições e determinar o grau de danos sofridos.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma caracterização tecnológica dos medalhões históricos que fazem parte do acervo do Museu Nacional após passarem pelo incêndio de 2018.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Amostragem

Foram avaliados três medalhões e duas amostras de lava consolidada provenientes do Vesúvio, datadas como do século XIX, conforme ilustrado nas Figuras 1A-E. Para facilitar a identificação ao longo do trabalho, os medalhões foram denominados como Medalhão A, B e C, enquanto as amostras de lava foram denominadas como Rocha A e B.

Nas Figuras 1A e 1C, são apresentadas as imagens do verso e da frente dos medalhões com o busto do Imperador Napoleão III (1867), enquanto na Figura 1B observa-se a imagem do verso do medalhão com o busto do Rei Vittorio Emanuele II (1868) e na Figura 1E observa-se de forma parcial a moeda encontrada no interior da amostra de lava.



**Figura 1:** (A) Medalhão A; (B) Medalhão B; (C) Medalhão C; (D) Rocha A; (E) Rocha B.

### 3.2. Avaliação Microscópica

Com a intenção de observar a presença de fissuras e outros detalhes nos medalhões e nas amostras de lava consolidada, utilizou-se um estereomicroscópio óptico modelo *SteREO Discovery*. V8 da marca *Zeiss*, com aumento de 100 vezes.

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

Para análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o equipamento *TM3030Plus* da marca *Hitachi* com o espectrômetro de raios-X por dispersão em energia acoplado da marca *Bruker*, modelo *Quantax 70*, usando 15kV.

### 3.4. Análise Química e Mineralógica

A composição mineralógica foi determinada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) e a composição química foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios-X (FRX).

### 3.5. Avaliação Termogravimétrica

A avaliação termogravimétrica foi realizada com 0,01g de uma amostra do medalhão com aquecimento iniciando em 30°C e finalizando em 1200°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio e cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.6. Determinação da Dureza

O ensaio, não destrutivo, foi realizado com o auxílio de um durômetro eletrônico portátil do modelo *Equotip 3* da marca *Proceq*, com sonda tipo C.

### 3.7. Avaliação dos Poluentes

Para determinação dos teores de poluentes depositados nos medalhões utilizou-se água destilada para limpeza dos mesmos e a água de lavagem foi avaliada quimicamente por meio da técnica ICP-plasma com ênfase nos teores de íons cálcio, sódio, cloreto e enxofre total.

### 3.8. Índices Físicos

Para determinação da porosidade e absorção de água seguiram-se os procedimentos da norma ABNT NBR 15845:2015 parte 2.

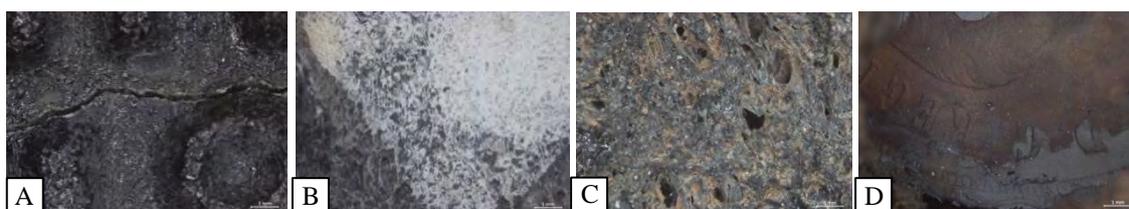
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Avaliação Microscópica

Na Figura 2A, é possível identificar a presença de fissuras no Medalhão B, indicando possíveis alterações estruturais que podem comprometer a integridade da amostra. Já na Figura 2B, o Medalhão C evidencia algo observado em todas as amostras, a incorporação da tinta acrílica e a

evaporação da tinta nanquim utilizada na identificação. Isso ocorreu como consequência da exposição a altas temperaturas durante o incêndio, ocorrendo a fusão do material da tinta acrílica com a superfície das amostras.

As vesículas presentes na Rocha A, conforme mostrado na Figura 2C, são cavidades distribuídas por toda a superfície da rocha. Essas vesículas são características comuns em rochas ígneas extrusivas e se formam durante o resfriamento e solidificação do magma. A presença delas nessa amostra revela uma característica típica desse tipo de rocha, resultado da liberação de gases durante o processo de solidificação do magma. Por fim, a Figura 2D apresenta o processo de oxidação observado na moeda encontrada no interior da amostra da Rocha B. A oxidação é um resultado natural da interação do metal com o ambiente e, nesse caso específico, pode ser atribuída a fatores como umidade ou exposição a elementos químicos presentes na amostra.



**Figura 2:** (A) Presença de fissuras no Medalhão B; (B) Incorporação do material de identificação nas amostras no Medalhão C; (C) Vesículas da Rocha A; (D) Processo de oxidação da moeda da Rocha B.

#### 4.2. Caracterização Preliminar por MEV/EDS

Por meio da energia dispersiva associada ao MEV foram detectados os elementos cálcio, sódio, potássio, alumínio, magnésio, ferro e silício, que são típicos do basalto. No entanto, também foi detectada a presença de cloro, fósforo, zinco e titânio que são contaminantes oriundos da queima de outras peças do museu.

#### 4.3. Caracterização Química e Mineralógica

A análise mineralógica realizada por DRX indicou a presença de leucita (feldspatóide), diopsídio (piroxênio), labradorita (plagioclásio) e augita (piroxênio). Segundo De Luccia et al, (2011) o material oriundo do Monte Vesúvio é um tefrito, evidenciado pela presença de feldspatóide (leucita) em sua composição principal. É uma rocha com granulação variando entre fina e vítrea, composta por feldspatóides, piroxênio, plagioclásio, além de quantidades menores de feldspato alcalino e anfibólio.

Os dados obtidos pela caracterização química por fluorescência de raios-X (FRX) revelaram que a amostra é composta por 44,9% de  $\text{SiO}_2$ , 17,9% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 11,2% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 9,9% de  $\text{CaO}$ , 8,3% de  $\text{K}_2\text{O}$  e 2% de  $\text{MgO}$ . Além disso, a análise também indicou a presença de 2,4% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 1,2% de  $\text{Ti}_2\text{O}$ , sendo este último um pigmento branco comumente utilizado na fabricação de tintas. A baixa presença desses componentes na composição química da amostra confirma os resultados obtidos na análise por EDS, indicando que essas substâncias são contaminantes, sendo o  $\text{TiO}_2$  proveniente da tinta acrílica utilizada na identificação das amostras e incorporada em sua composição após o incêndio. É relevante considerar também que as amostras podem ter sofrido contaminação devido a queima dos componentes da caixa de armazenamento, composta por papelão com revestimento de espuma (Etheafon) internamente, além da queima de possíveis materiais do museu nas proximidades das amostras.

#### 4.4. Análise Termogravimétrica

Por meio da análise termogravimétrica pôde-se verificar uma curva de TG % em função da temperatura evidenciando uma alteração em sua estabilidade térmica com perda de massa dentro do erro experimental da medida que é de 1%. Observa-se um longo e contínuo processo

exotérmico, sugerindo um processo contínuo de cristalização. Fibras de basalto apresentam estabilidade térmica em relação à perda de massa até 1000°C, entretanto, picos exotérmicos bem definidos devem aparecer em 807 e 823°C, (SCHIAVON et al., 2007) indicando a cristalização acentuada de algumas fases minerais, como a anortita e silicato de magnésio, e isso não é observado na amostra. Tal fato indica que a temperatura do incêndio ultrapassou 1.000°C promovendo alteração da morfologia das fibras, tornando-as frágeis. A amostra é predominantemente amorfa até 1.000°C, onde se observa um pico exotérmico em 1.050°C da cristalização de silicato de magnésio,  $MgSiO_3$ , além de outros aluminossilicatos, em menor proporção, verificando-se o amolecimento da amostra, levando à perda de forma e fragilidade.

#### **4.5. Determinação da Dureza**

Os resultados de dureza superficial indicaram que o medalhão A é o mais íntegro, com valor de 508 HLD, os medalhões B e C, que possuem fissuras mais extensas, apresentam em média valor de 350 HLD. Tais resultados destacam a gravidade do impacto do incêndio nos medalhões, considerando que a dureza média do basalto varia de 600 a 800 HLD (RIBEIRO et al., 2016). Sendo assim, é possível afirmar que as altas temperaturas não comprometeram apenas sua aparência estética, mas também sua integridade estrutural.

#### **4.6. Avaliação dos poluentes**

Os resultados da água de lavagem dos medalhões revelaram a presença de íons sódio ( $6 \text{ mg.L}^{-1}$ ), cloreto ( $4 \text{ mg.L}^{-1}$ ), cálcio ( $16, \text{mg.L}^{-1}$ ) e enxofre ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) que indicam que os medalhões encontram-se em processo de degradação perdendo elementos relacionados com sua composição, com excessão do cloro que deve estar associado com água utilizada ao se apagar o fogo.

#### **4.7. Índices Físicos**

Os índices físicos dos medalhões revelam, em média, densidade aparente de  $2500 \text{ kg.m}^{-3}$ , porosidade aparente entre 2,3% e 3%, e absorção de água de 1%. Por sua vez, as amostras das rochas de lava consolidada possuem densidade aparente de  $2000 \text{ kg.m}^{-3}$ . Em relação à porosidade aparente e absorção de água, a Rocha A apresenta valores de 9,3% e 4,7%, respectivamente, enquanto a Rocha B exibe uma porosidade de 16% e uma absorção de 8,5%. Essa diferença nos valores dos índices físicos entre as amostras ocorre porque elas são distintas entre si em termos de composição estrutural. Apesar das variações todas as amostras são classificadas como basálticas do tipo vesicular e compartilham características de estrutura porosa devido à presença de vesículas resultantes do resfriamento rápido da lava (COELHO NETO e ZUQUETTE, 2022).

### **5. CONCLUSÕES**

A análise das condições dos medalhões do acervo do Museu Nacional após o incêndio de 2018 revelam danos significativos nas amostras. Os medalhões apresentam fissuras, incorporação de material de identificação e alteração cromática devido às altas temperaturas. Além disso, foram identificados íons cloreto, sódio e enxofre nas águas de lavagem indicando perdas de materiais composicionais dos medalhões e a enorme fragilidade dos mesmos. A dureza também foi afetada, comprometendo a integridade estrutural das peças, chegando-se a valores em torno de 350 HLD, com resultados de absorção de água de 1% e porosidade de 3%. Por fim, a avaliação termogravimétrica não apresentou picos exotérmicos bem definidos em 807 e 823°C, que não indica a cristalização acentuada de algumas fases minerais, configurando que a temperatura do incêndio ultrapassou 1.000°C havendo alteração da morfologia dos medalhões, tornando-os frágeis, com pico exotérmico em 1.050°C da cristalização de silicato de magnésio,  $MgSiO_3$ .

### **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CETEM pela infraestrutura, à Fundação CIDE pelo apoio financeiro, e ao Museu Nacional.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

COELHO NETO, W. e ZUQUETTE, L.V. (2022) Estudo em Laboratório de Alteração de Basalto: Ensaios de Ciclagem Água-Estufa. Revista Geociências: UNESP, São Paulo, vol. 41, n. 1, p. 169-181. Disponível em: <https://doi.org/10.5016/geociencias.v41i1.16082>.

DE LUCIA, M.; RUSSO e M.; RICCIARDI, G. (2011) 120 anni di storia dell'italia e del Vesuvio nella collezione di Medaglie di Lava Vesuviana Dell'osservatorio Vesuviano. VII Forum Italiano di Scienze della Terra, p. 137-145.

FERNANDES, A.C.S.; PANE, V.; RAMOS, R.R.C.; FORTI, A.S. e D'ALESSANDRI (2017) Dalla nostra terra: as contribuições “geognósticas” italianas ao Museu Nacional. Rio de Janeiro: Museu Nacional.

RIBEIRO, R.C.C.; MANSUR, K.L. e VIEIRA, D.P. (2016) Caracterização tecnológica das rochas de monumentos e prédios históricos da Terra de Noel – Vila Isabel, Rio de Janeiro, RJ. Série Rochas e Minerais Industriais, p.105, vol. 19, ISBN 978-85-8261-060-2.

SCHIAVON, M.A.; REDONDO, S.U.A. e YOSHIDA, I.V.P. (2007) Caracterização térmica e morfológica de fibras contínuas de basalto. Cerâmica 53 (326), p. 212-217.

# ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA CLASSIFICAÇÃO DE CR-ESPINÉLIOS EM LATERITAS NIQUELÍFERAS

## RAMAN SPECTROSCOPY FOR CR-SPINELS CLASSIFICATION IN NICKELIFEROUS LATERITES

**Giovanna Tasca Alves**

Aluno de Graduação da Geologia 7º período, UFRJ  
Período PIBIC: outubro de 2022 a julho de 2023  
giovannatasca@icloud.com

**Reiner Neumann**

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

**Matheus Machado**

Coorientador, geólogo, M.Sc.  
mmachado@cetem.gov.br

### RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica dos Cr-espinélios em lateritas niquelíferas, visando seu aproveitamento como subproduto. Para realização deste estudo, as amostras coletadas foram separadas em frações granulométricas, das quais as mais ricas em Cr e espinélios (como determinado por DRX) foram selecionadas, quarteadas e classificadas por susceptibilidade magnética. Foram então confeccionadas seções polidas para análises por microscópio eletrônico de varredura (MEV) com análises químicas pontuais por EDS. Além disso, com este, foi também realizado o mapeamento dos grãos com detectores de imagens de elétrons retro-espalhados (BSE) em conjunto com imagem de luz refletida para análise por espectroscopia Raman. Nas amostras verificou-se que nenhuma fase mineralógica foi concentrada em qualquer faixa de corrente, assim como não houve eficácia na separação magnética, possivelmente devido a baixa liberação, avançada alteração das partículas e fases com susceptibilidade similares. Diante os resultados, observou-se um padrão linear entre a quantidade de Al presente no sítio octaédrico e o deslocamento Raman da vibração principal dos espinélios, indicando que a espectroscopia Raman pode servir para estimar a composição química de espinélios. Devido ao alto teor de Al e baixo Cr, estes espinélios podem ser classificados como Cr-hercinitas, e não possuem características químicas adequadas ao aproveitamento industrial.

**Palavras-chave:** cr-espinélios, espectroscopia raman, lateritas niquelíferas.

### ABSTRACT

The present work focuses on the mineralogical characterization of Cr-spinels in nickeliferous laterites, aiming at their potential utilization as a by-product. For this study, the collected samples were separated into particle size fractions, of which the richest in Cr and spinels, as assayed by XRD, were selected, split, and concentrated by magnetic susceptibility. Polished sections were then prepared for analysis via Scanning Electron Microscope (SEM) and chemical point analysis by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). In addition, the grains were mapped with backscattered electron (BSE) imaging detectors in conjunction with reflected light imaging for analysis by Raman spectroscopy. No mineralogical phase was significantly concentrated in any magnetic field density, and there was no effectiveness in magnetic separation possibly due to low liberation, advanced particle alteration, and phases with varying susceptibility. A linear pattern between the amount of Al present in the octahedral site, and the

Raman shift of the main vibration of spinels was observed, indicating that Raman spectroscopy can act to estimate the spinel chemistry. Due to the high Al and low Cr content, the spinels can be classified as Cr-hercynites, and do not have chemical characteristics suitable for industrial use.

**Keywords:** cr-spinels, raman spectroscopy, nickeliferous laterites.

## 1. INTRODUÇÃO

O presente resumo tem como objetivo investigar a caracterização mineralógica dos espinélios no depósito Ni-laterítico de São João do Piauí. Esse tipo de depósito é formado por rochas ultramáficas alteradas que se desenvolvem em ambientes de clima quente e úmido, passando por processos supergênicos influenciados pela geoquímica das rochas (BUTT, 2013). Como resultado desses processos, a lateritização promove o enriquecimento de elementos imóveis e minerais resistatos, sendo os Cr-espinélios comuns em rochas ultramáficas e beneficiados por enriquecimento residual.

A espectroscopia Raman se apresenta como um bom método para caracterização de soluções sólidas de maneira prática e rápida e sem exigir uma pré-preparação de amostras, permitindo uma análise eficaz com resultados das amostras em escala macro e microscópica. O fenômeno Raman é um efeito de espalhamento da luz, quando ela incide sobre uma amostra, alterando a frequência de uma fração da luz espalhada. Essa diferença de frequência é conhecida como deslocamento Raman e é causada pela interação da luz com os modos vibracionais das moléculas da amostra (HOSTERMAN, 2011). WANG et al. (2004) sugerem que os resultados podem fornecer valiosas informações sobre a variação química dos espinélios e suas estruturas através do deslocamento e posição das vibrações nos espectros.

A fórmula geral  $AB_2O_4$ , na estrutura dos minerais do grupo do espinélio, apresenta no sítio octaédrico (B)  $Cr^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  ou  $Fe^{+3}$  e no tetraédrico (A)  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$  ou  $Mg^{+2}$  (WANG et al., 2004). Dentre os membros presentes no grupo, a cromita possui aplicação na indústria e é classificada em grau metalúrgico, químico e refratário (SAMPAIO, 2005). Ainda assim, há pouco registro do aproveitamento econômico de cromitas em depósitos Ni-lateríticos apesar de sua abundância.

## 2. OBJETIVO

O estudo objetiva a caracterização mineralógica de Cr-espinélios provenientes de amostras de minério de níquel laterítico de São João do Piauí (PI) por meio de análises de MEV/EDS combinado a Espectroscopia Raman, visando o eventual aproveitamento como subproduto, e a efetividade do Raman em caracterizar diferentes classes de espinélios.

## 3. METODOLOGIA

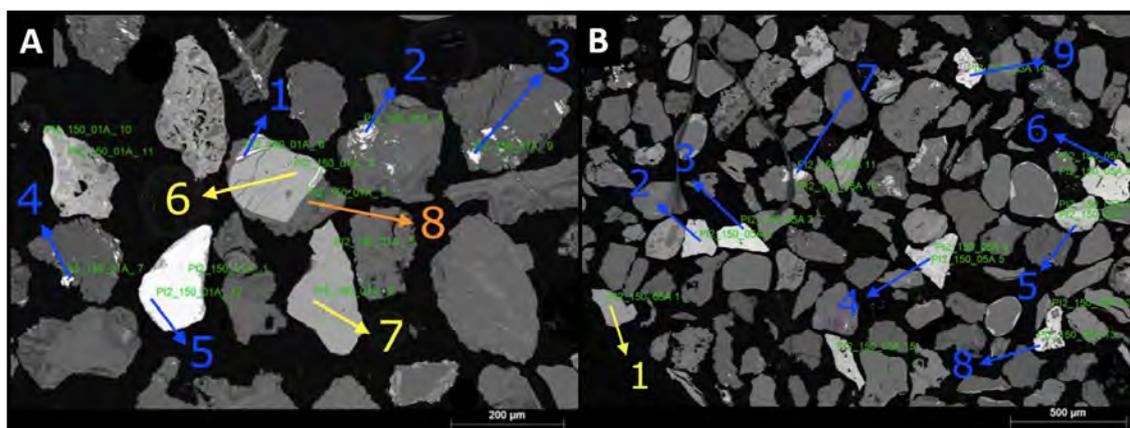
A amostra de minério, de aproximadamente 2 kg, foi classificada granulometricamente entre <20-500  $\mu m$ . A fração 150-212  $\mu m$ , com maior teor de Cr (1,72 wt%) e espinélios (7,5 wt%) (determinado por DRX em fase anterior do projeto) foi selecionada para estudo. Aproximadamente 80 g desse material foi quarteadado, classificado magneticamente com imã de ferrite e em seguida com o separador isodinâmico Frantz. Esse fracionamento das amostras se deu nas seguintes amperagens: 0,1 A, 0,3 A, 0,5A e 0,7A. Outros minerais presentes na amostra possuem elevada susceptibilidade magnética, como é o caso da clorita (0,1-0,9 A), hematita (0,25-0,5 A), cromita (0,05-0,5 A) e outros espinélios (0,10-1,10 A) (ROSENBLUM, 2000).

Quatro seções polidas, embutidas em resina epóxi, foram confeccionadas em todos os produtos, recobertas com carbono. Os espinélios foram analisados em um MEV-FEG (field emission gun) Zeiss Sigma 300 VP equipado com detectores de imagens de elétrons retro-espalhados (BSE), com dois detectores de EDS Bruker 6|60 acoplados, sob as seguintes condições de análise: 20 kV e 30  $\mu m$  de abertura. Os grãos analisados por EDS foram em seguida analisados sob

espectroscopia Raman utilizando o laser 532.17 nm, lente 50x LWD, filtro de densidade 0.6 com dois ciclos de 20 segundos. Os resultados de EDS foram convertidos em APFU (atoms per formula unit) na base de 4 oxigênios.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Magnetita foi identificada em todos os produtos da separação magnética, contrariando a expectativa da sua retirada na fração ferromagnética. Esse resultado pode ser atribuído à avançada alteração dos grãos. Os espectros Raman da magnetita apresentaram, também, bandas em 220 e 290  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugere sua alteração para hematita.



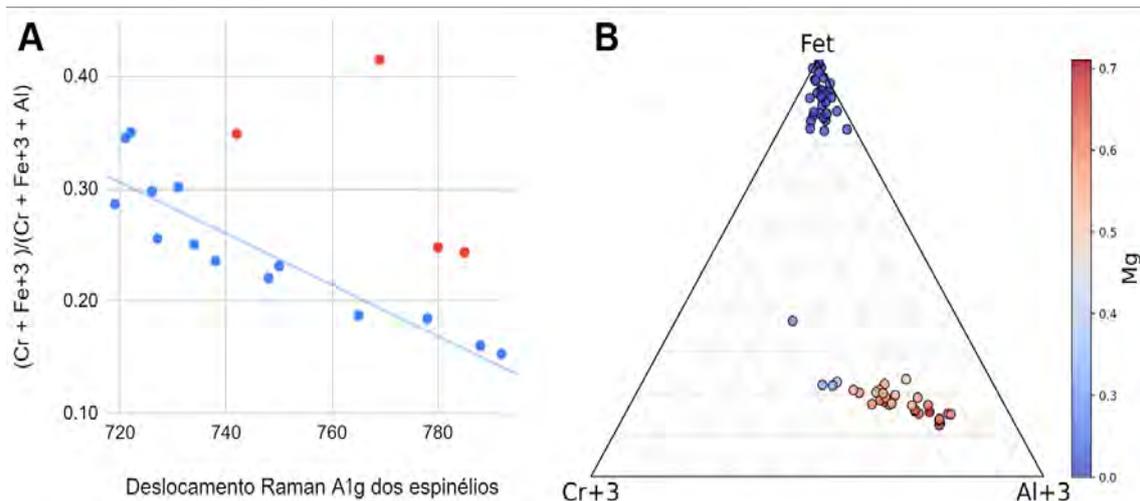
**Figura 1:** Imagem de BSE da fração 150  $\mu\text{m}$ . **A)** 0.1A; **B)** 0.5A. Em azul magnetita, em amarelo outros espinélios, e em laranja lizardita.

Na Figura 1, observa-se nas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) principalmente a heterogeneidade das partículas no geral. Essa característica dos grãos se dá pela presença de minerais diversos nas partículas, causando uma liberação inadequada.

Os Cr-espinélios apresentam duas bandas, uma principal, A1g, entre 720-790  $\text{cm}^{-1}$ , e uma secundária, entre 595-630  $\text{cm}^{-1}$ . Com a espectroscopia Raman, em diversos espectros coletados foi observado uma variação do deslocamento das bandas. Essa diferença no deslocamento Raman pode ser explicada pelas substituições catiônicas no arranjo dos minerais, como  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  por  $\text{Al}^{+3}$  nos sítios octaédricos (WANG et al, 2004). As vibrações secundárias não aparecem quando a vibração primária excede 750  $\text{cm}^{-1}$ .

A representação da relação entre o deslocamento Raman e a variabilidade química foi realizada através do gráfico de dispersão, como demonstra a Figura 2A. WANG et al. (2004) observam que o modo vibracional A1g, que corresponde ao deslocamento da vibração principal dos espinélios, possui uma correlação linear com a quantidade de Al presente no sítio octaédrico, confirmado pelos resultados. Entre as vibrações 720-740  $\text{cm}^{-1}$ , a razão molar Cr + Fe é predominante entre 0.25 - 0.35 nos octaedros. Já acima de 760  $\text{cm}^{-1}$ , o valor encontra-se abaixo de 0.20.

No entanto, quatro pontos não corresponderam à relação linear observada, atribui-se essas variações composicionais aos métodos analíticos empregados. Sendo assim, entende-se que existe um erro associado à posição e ao volume de excitação das análises de EDS e Raman, o que pode indicar variações composicionais nos grãos analisados, obtendo-se então pontos fora do eixo.



**Figura 2:** **A)** Gráfico de correlação entre as posições das vibrações A1g dos espinélios ( $\text{cm}^{-1}$ ) com a razão dos octaedros (outliers em vermelho); **B)** Diagrama ternário com valores em APFU.

Com a interpretação do diagrama ternário (Figura 2B), verificou-se que os espinélios estudados pertencem ao grupo das Cr-hercinitas ( $(\text{Fe}^{+2}_{0.42} \text{Mg}_{0.57})_{0.99} (\text{Al}_{1.39} \text{Cr}_{0.58} \text{Fe}^{+3}_{0.04})_{2.01} \text{O}_4$ ) (BARNES e ROEDER (2001)), com teores médios de 25 wt% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 42 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 1,2 para razão Cr/Fe. Quanto à composição, tem-se a seguinte relação: quanto maior o teor de Al, maior o teor de Mg nos tetraedros. SAMPAIO (2005) esclarece que para a aplicação das cromitas, há certos critérios a serem seguidos quanto aos teores médios, sendo eles: mínimo de 44 wt% no valor médio para  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e mínimo de 2 para a razão Cr/Fe. Dessa forma, de acordo com essa perspectiva, os Cr-espinélios desse depósito não se enquadram em nenhuma especificação para aplicação industrial.

faixa de taamnh150-212

## 5. CONCLUSÕES

Nas amostras analisadas, notou-se uma má liberação dos grãos em todas as amperagens de tamanho 150-212 e de susceptibilidade magnética, inviabilizando a concentração de minerais do grupo da cromita. Além disso, a análise química pontual dos espinélios mostrou uma composição com teor total de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e uma relação Cr:Fe sempre inferior ao especificado nas suas aplicações industriais, inviabilizando o seu aproveitamento econômico como subproduto à recuperação de Ni e Co nestes minérios. Mostrou-se também boa correlação entre os teores de Cr, Fe e Al e o deslocamento Raman da vibração principal dos espinélios da série. Diante dos resultados, conclui-se que a espectroscopia Raman pode ser uma maneira mais rápida e não destrutiva de estimar a composição dos minerais, por exemplo orientando a tomada de decisão na exploração.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Matheus Machado e Reiner Neumann por todo conhecimento transmitido, à equipe do SCT por todo o auxílio e ao CETEM pelo suporte durante todo o projeto.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BARNES, S. J.; ROEDER, P.L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *Journal of petrology*, vol. 42, n. 12, p. 2279-2302, 2001.

BUTT, C.R.M; CLUZEL, D. Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, vol. 9, n. 2, p. 123-128, 2013.

HOSTERMAN, B.D. Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides. 2011.

ROSENBLUM, Sam; BROWNFIELD, Isabelle K. Magnetic susceptibilities of minerals. US Department of the Interior, US Geological Survey, 2000.

SAMPAIO, J.A. et al. 16.Cromita. *Rochas e Minerais Industriais*. CETEM, p. 351-373 2005.

WANG, A. et al. Raman spectroscopy of Fe-Ti-Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *American Mineralogist*, vol. 89, n. 5-6, p. 665-680, 2004.

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA, NAS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE FLOURESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA, EM AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO, UTILIZANDO PASTILHAS FUNDIDAS E PENSADAS.**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF GRANULOMETRY, ON ANALYZES BY X-RAY FLOWERCENCE SPECTROMETRY BY WAVELENGTH DISPERSION, IN IRON ORE SAMPLES, USING FUSED BEAD AND PRESSED POWDER.**

**Guilherme Sousa Janotti**

Aluno de Graduação do 4º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período: junho de 2023 a julho de 2023

guilhermejanotti7@gmail.com

**Lilian Irene Dias da Silva**

Orientador, química, D.Sc.

lidias@cetem.gov.br

**Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

Coorientador, químico, M.Sc.

aloliveira@cetem.gov.br

## **RESUMO**

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) é uma técnica extremamente poderosa e versátil, multi-elementar, permitindo análises qualitativas e semi-quantitativas de amostras líquidas e sólidas sem a necessidade de digestão. Além disso, é uma técnica simples e rápida. No presente trabalho foi estudada a influência da granulometria nos resultados das análises por WDXRF em amostras de minério de ferro, preparadas através do método de prensagem para a determinação de ferro total, utilizando duas amostras reais e cinco materiais de referência certificados (MRC). Inicialmente foi determinada a distribuição do tamanho de partícula das sete amostras. Em seguida, as amostras foram pulverizadas a  $<106 \mu\text{m}$ ,  $<75 \mu\text{m}$  e  $<10 \mu\text{m}$ , homogeneizadas e quarteadas. Uma alíquota de cada amostra foi seca a  $105^\circ\text{C}$  por uma hora, prensada com ácido bórico e lida pelo WDXRF. Os resultados obtidos para os MRCs DC14033 (hematita), DC14038 (siderita) e para as amostras 1 e 2 (minério de ferro) tiveram boas recuperações em todas as granulometrias estudadas. Para os MRCs Fer-1, Fer-2 e Fer-4 (rocha de formação de Fe) foram obtidas recuperações mais baixas (78% - 88%) sendo as melhores recuperações nas amostras com granulometria  $< 10 \mu\text{m}$ , com diferenças de 9%, 3% e 6% para as  $< 75 \mu\text{m}$ , respectivamente.

**Palavras-chave:** WDXRF, granulometria, pastilha prensada, minério de ferro.

## **ABSTRACT**

Wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) is an extremely powerful and versatile, multi-element technique, allowing qualitative and semi-quantitative analyzes of liquid and solid samples without the need for digestion. In addition, it is a simple and fast technique. In the present work, the influence of granulometry on the results of WDXRF analysis of iron ore samples prepared using the pressing method for the determination of total iron was studied, using two real samples and five certified reference materials (CRM). Initially, the particle size distribution of the seven samples was determined. Then, the samples were sprayed at  $<106 \mu\text{m}$ ,  $<75 \mu\text{m}$  and  $<10 \mu\text{m}$ , homogenized and quartered. An aliquot of each sample was dried at  $105^\circ\text{C}$  for one hour, pressed with boric acid and read by WDXRF. The results obtained for MRCs DC14033 (hematite), DC14038 (siderite) and for samples 1 and 2 (iron ore) had good

recoveries in all particle sizes studied. For the MRCs Fer-1, Fer-2 and Fer-4 (iron-forming rocks) have low recovery (78% - 88%) with the best recoveries being in samples with granulometry < 10 µm, with differences of 9%, 3% e 6% to < 75 µm, respectively.

**Keywords:** WDXRF, granulometry, pressed powder, iron ore.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é 2º maior produtor de minério de ferro do mundo, sendo responsável por 19% da produção. Apenas a China produz quantidades maiores, representando 21% da produção mundial. As maiores jazidas brasileiras estão em Minas Gerais, com 61,2% das reservas nacionais, Mato Grosso do Sul, com 28,1% e o Pará, com 10,4%. O país é o 5º em reserva mundial do minério, com 17 bilhões de toneladas, sendo que as reservas do país e da Austrália, apresentam o maior teor de ferro contido, da ordem de 60% (ANDRADE; CUNHA; VIEIRA, 1995).

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) não requer dissolução da amostra, o que torna muito mais rápida que as técnicas clássicas por via úmida. É uma técnica não destrutiva, quando a preparação da amostra é por prensagem, e vem sendo utilizada com sucesso na quantificação de elementos majoritários, e alguns traços, obtendo resultados que podem ser comparados aos obtidos por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (IPC OES) em amostras geológicas. (ASFORA, 2010; DA LUZ et al, 2010). Capaz de determinar desde o sódio até o urânio (POTTS e WEBB, 1992) em amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

## 2. OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo estudar a influência da granulometria na quantificação de amostras de minério de ferro por WDXRF, utilizando tamanho de partículas diferentes (10 µm, 75 µm e 106 µm) para preparo de pastilhas prensadas e avaliar a recuperação obtida.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Determinação do Tamanho de Partícula

Inicialmente foi determinada a distribuição do tamanho de partícula das sete amostras estudadas no equipamento Mastersizer 2000 – Hydro 2000 SM da Malvern.

### 3.2 Preparo das Amostras

O material de referência foi pulverizado em grau de ágata para obtenção de alíquotas com granulometria < 75 µm, enquanto as amostras reais foram pulverizadas obtendo as alíquotas < 106 µm e < 75µm. Para a obtenção de partículas <10 µm todas as amostras foram pulverizados no moinho Mc Crone da Glen Creston. As amostras com os diferentes tamanhos de partícula foram homogeneizadas e quarteadas. Uma alíquota de cada amostra foi seca na estufa a 105°C por uma hora. Para a obtenção das pastilhas, as amostras foram prensadas na prensa hidráulica Fluxana da Vaneox, utilizando 1 g de amostra e 0,3 g de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) como aglutinante.

### 3.3 Análise das amostras

Para obtenção do valor da perda por calcinação (PPC) foi utilizado 1 g de amostra no TGA-701 da LECO. A análise das pastilhas prensadas foi feita pelo WDXRF Axios Max da PANalytical.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A granulometria dos MCRs Fer-1, Fer-2 e Fer-4 além das amostras 1 e 2 foi obtida na leitura das amostras pelo Mastersizer 2000 e os resultados estão expressos na Tabela 1 e são referentes ao passante de 80% das amostras, d(0.9). Enquanto a granulometria dos MCRs DC14033 e DC14038 foram obtidas através dos seus respectivos certificados de referência. A Tabela 1 também apresentam os valores da perda por calcinação obtidos pelo TGA.

**Tabela 1:** Distribuição de tamanho de partícula das amostras avaliado pelo diâmetro médio d(0.9) e perda por calcinação (PPC).

Amostra	Tipo de mineral	Granulometria (µm)	PPC (%)
DC14033	Hematita	88,00	0,99
DC14038	Siderita	83,00	21,35
Fer-1	Rocha de formação de Fe	107,80	-0,58
Fer-2	Rocha de formação de Fe	87,00	-0,51
Fer-4	Rocha de formação de Fe	76,25	3,74
Amostra-1	Minério de Fe	196,89	2,45
Amostra-2	Minério de Fe	213,75	3,14

Os resultados obtidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$  para as amostra e suas respectivas recuperações estão expressos nas tabelas 2, 3 e 4, nas granulometrias < 10 µm , < 75 µm e µm 106 µm , respectivamente.

**Tabela 2:** Resultado das pastilhas prensadas nas amostras < 10 µm lidas em triplicata.

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Tot}}$ certificado (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Tot}}$ (%)	Desvio padrão	RSD (%)	Recuperação (%)
DC14033	88,2	82,4	0,1	0,1	93
DC14038	62,5	60,4	0,1	0,2	97
Fer-1	75,9	66,6	0,2	0,2	88
Fer-2	39,2	32,3	0,1	0,3	82
Fer-4	39,9	33,5	0,1	0,2	84
Amostra-1	80,7	84,3	0,1	0,1	104
Amostra-2	81,4	82,8	0,1	0,1	102

**Tabela 3:** Resultado das pastilhas prensadas nas amostras < 75 µm lidas em triplicata.

Amostra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>Tot</sup> certificado (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Desvio padrão	RSD (%)	Recuperação (%)
DC14033	88,2	80,4	0,1	0,2	91
DC14038	62,5	61,4	0,2	0,3	98
Fer-1	75,9	59,8	0,2	0,3	79
Fer-2	39,2	31,1	0,7	2,1	79
Fer-4	39,9	31,1	0,3	0,9	78
Amostra-1	80,7	82,2	0,1	0,2	102
Amostra-2	81,4	82,6	0,5	0,6	102

**Tabela 4:** Resultado das pastilhas prensadas nas amostras < 106 µm lidas em triplicata.

Amostra	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>Tot</sup> certificado (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Desvio padrão	RSD (%)	Recuperação (%)
Amostra-1	80,7	82,8	0,2	0,2	103
Amostra-2	81,4	82,7	0,1	0,1	102

Avaliando os resultados contidos nas Tabelas 2, 3 e 4, para as amostras 1 e 2, e para os MRCs DC14033 e DC14038 boas recuperações foram obtidas, variando de 91 a 104%. Os MRCs Fer-1, Fer-2 e Fer-4 apresentaram recuperações de 78 a 88%, sendo as melhores recuperações na granulometria < 10 µm, com diferenças de 9%, 3% e 6% para as < 75 µm, respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

Foi verificado que não houve diferença significativa dos resultados nas diferentes granulometrias para as amostras 1 e 2, e para os MRCs DC14033 e DC14038 e foram boas as recuperações obtidas (91% a 104%). Para os MRCs Fer-1, Fer-2 e Fer-4 foram obtidas recuperações mais baixas (78% a 88%) sendo as melhores recuperações nas amostras com granulometria < 10 µm, com diferenças de 9%, 3% e 6% para as < 75 µm, respectivamente.

Para continuidade do trabalho mais amostras serão estudadas, outro aglomerante será testado, as amostras também serão analisadas por FRX nas pastilhas fundidas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, aos meus supervisores Andrey Linhares e Lilian Irene pelo conhecimento compartilhado e revisão deste trabalho e meus colegas da COAMI.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ANDRADE, M.L.A.; CUNHA, L.M.S., VIEIRA, J.R.M. O mercado mundial de minério de ferro e a inserção brasileira. BNDES: Biblioteca Digital, 1995. Disponível em: < <http://www.bndes.gov.br> >. Acesso em 03 jul. 2023.

ASFORA, V.K. Fluorescência de raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco, dissertação de Mestrado, UFPE, 2010.

POTTS, P.J., WEBB, P.C. X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Geochemical Exploration, vol. 44, p. 251-296, 1992.

# **RISCO ECOLÓGICO TERRESTRE APÓS O ROMPIMENTO DA BARRAGEM I DE MINERAÇÃO DE FERRO EM BRUMADINHO (MG, BRASIL)**

## **TERRESTRIAL ECOLOGICAL RISK AFTER AN IRON MINING DAM FAILURE IN BRUMADINHO (MG, BRAZIL)**

**Gustavo Teixeira Koifman**

Aluno de Graduação da Biologia, 9º período, Universidade Federal do Estado  
do Rio de Janeiro (UNIRIO)

Período PIBIC: agosto a Julho de 2023

gustavo.laranjeiras@gmail.com

**Zuleica Carmen Castilhos**

Orientador, Bioquímica, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

**Ricardo Gonçalves Cesar**

Coorientador, Geógrafo, D.Sc.

ricardogc.geo@gmail.com

### **RESUMO**

Este estudo objetivou avaliar a toxicidade de amostras de solos impactados por rejeitos de mineração (n = 15) depositados em três áreas distintas afetadas pela ruptura da Barragem I em Brumadinho (MG), com base em bioensaios de germinação com *Lactuca sativa* e determinação dos teores potencialmente biodisponíveis de metais. Os resultados apontam que, apesar das altas concentrações totais, os teores biodisponíveis de metais resultaram abaixo de 5% das concentrações totais. Contudo, os fatores de contaminação indicam que as concentrações biodisponíveis podem ser consideradas geoquimicamente anômalas, sobretudo para Al, Fe, Mn e Pb. Os bioensaios revelaram toxicidade a redução significativa da germinação e da biomassa plântulas para quase todas as amostras. Entretanto, a toxicidade não se correlaciona com os metais biodisponíveis, podendo ser decorrente de alterações físicas no solo induzidas pela deposição dos rejeitos e/ou de outros contaminantes não considerados neste estudo.

**Palavras chave:** metais, *Lactuca sativa*, biodisponibilidade, bioensaios.

### **ABSTRACT**

This study aimed to evaluate toxicity levels soils impacted by mining tailings (n = 15) deposited in three distinct areas after the dam failure in Brumadinho (MG), based on germination bioassays with *Lactuca sativa* and determination of potentially bioavailable contents of metals. The results indicate that, despite high total metal concentrations, the potentially bioavailable ones of were below 5% of the total concentrations. However, contamination factors suggest that bioavailable metal concentrations can be considered geochemically anomalous, especially Al, Fe, Mn and Pb. The bioassays showed significant reduction of germination and seedling biomass for almost all the samples. The toxicity does not correlate with bioavailable metals, and might be due to physical changes in the soil induced by tailings and/or other contaminants not evaluated in this study.

**Keywords:** metals, *Lactuca sativa*, bioavailability.

## 1. INTRODUÇÃO

Em janeiro de 2019, a “Barragem I” da mina Córrego do Feijão, sob supervisão da Vale S.A, rompeu e liberou cerca de 12 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos de mineração de ferro para o meio ambiente. Os rejeitos, misturados com materiais diversos (concreto, solos, vegetação, combustível, etc.) devastaram áreas urbanas e florestais, bem como atingiram o Rio Paraopeba (um importante afluente do Rio São Francisco). Tendo em vista que a deposição desses rejeitos pode alterar a composição física e química natural dos solos e sedimentos, tornam-se imperativos estudos focados nas implicações ecotoxicológicas desse desastre (SIQUEIRA et al., 2022), cuja compreensão está ainda em fase inicial.

Siqueira et al. (2022) realizaram a caracterização física, química, mineralógica, determinação de metais totais e bioensaios com minhocas, colêmbolos, algas e microcrustáceos em amostras de solos impactados pelos rejeitos em Brumadinho (MG). Neste sentido, visando complementar esses dados, a determinação de metais biodisponíveis e execução de bioensaios com vegetais são também altamente promissores e relevantes para subsidiar a proposição de índice de risco ecológico.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a toxicidade potencial de solos impactados por rejeitos de mineração de ferro liberados pelo rompimento da Barragem I da Mina do Córrego do Feijão em Brumadinho (MG), com base em bioensaios com sementes de alface (*L. sativa*).

## 3. METODOLOGIA

A amostragem foi realizada em 6 de fevereiro de 2019 por Siqueira et al. (2022) (10 dias após a ruptura da barragem) em três localidades: (i) Zona Quente (ZQ; n = 9), próximo à barragem rompida; (ii) Parque das Cachoeiras (PC; n = 3), a jusante (~10km) da ZQ; e (iii) Alberto Flores (AF; n = 3), imediatamente a jusante de PC e próximo à conexão ao Rio Paraopeba. Uma amostra de solo referência (Ref.) foi coletada à montante da barragem, em um fragmento florestal não contaminado. Em laboratório as amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas e peneiradas a 2 mm.

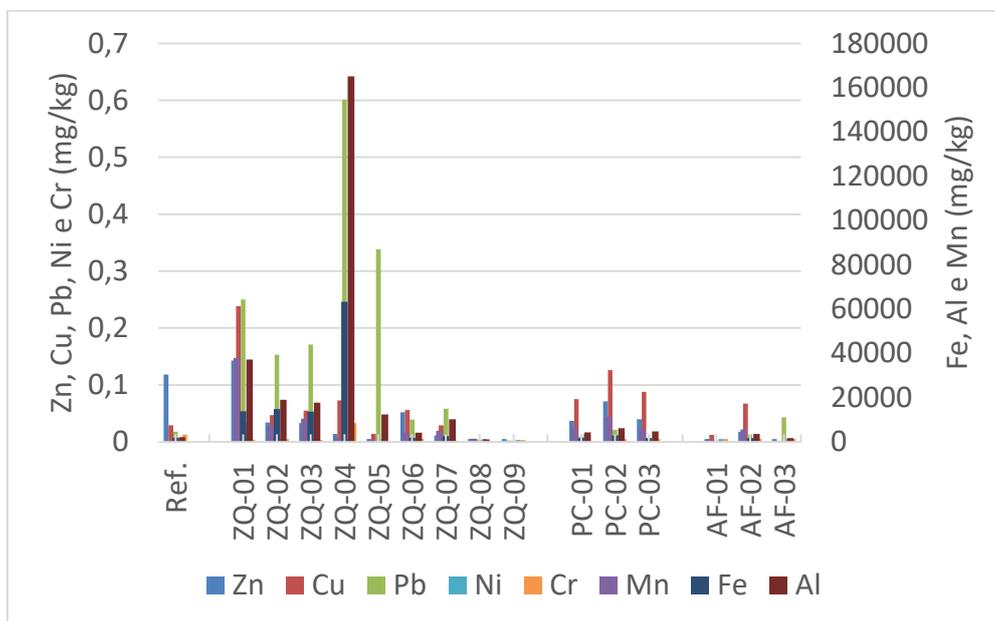
Haja vista que Siqueira et al. (2022) determinaram as concentrações totais de Zn, Cu, Pb, Mn, Ni, Cr, Fe e Al, neste trabalho foram quantificadas as concentrações potencialmente móveis e biodisponíveis destes elementos via extração ácida utilizando HCl 0.1 M em 1g de amostra (CESAR et al., 2011). As concentrações de metais foram quantificadas por ICP-OES. Os fatores de contaminação (FC) de metais foram calculados com base na razão entre a concentração na amostra contaminada e o *background*.

Os bioensaios de germinação com *L. sativa* foram realizados com três réplicas contendo 100g de solo (com umidade ajustada para 40-60% da capacidade de retenção de água) em recipientes teste circulares (15cm de diâmetro) e 40 sementes por réplica (OECD 1984). Cerca de 90g de areia fina de quartzo foi homogeneamente distribuída sobre cada réplica. Após sete dias de teste em incubadora, contabilizou-se o número de sementes germinadas e a biomassa das plântulas (representadas em função do número de sementes germinadas).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

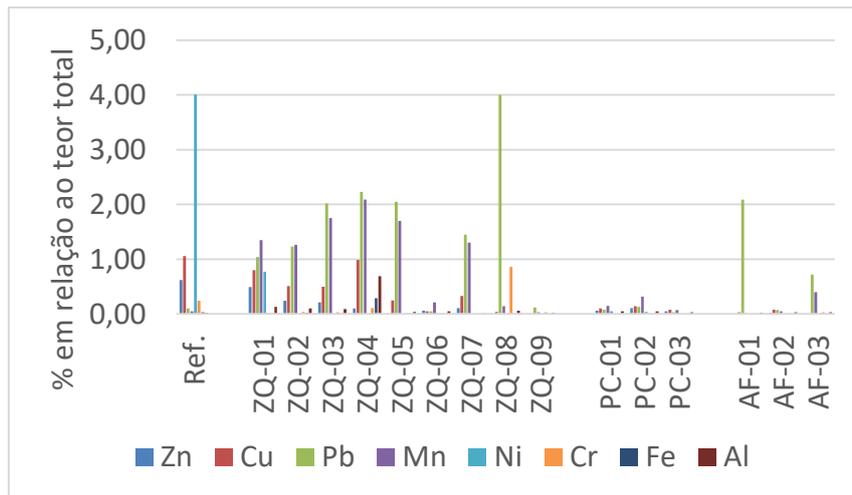
A Figura 1 exhibe as concentrações absolutas de metais potencialmente biodisponíveis quantificados nas amostras. Os dados denotam maiores concentrações (excedendo a amostra referência) e maior variabilidade na ZQ, enquanto para PC e AF concentrações foram mais baixas e mostraram menor variação. As maiores concentrações foram obtidas para o Fe, Al, Mn e Pb. Tendo em vista que a estratégia de coleta adotada englobou a amostragem de solos de cores diferentes (SIQUEIRA et al. 2022 – indicativo de composições químicas e mineralógicas distintas) e a alta energia do fluxo de rejeitos próximo à barragem, espera-se de fato que materiais mais diversos tenham sido depositados próximo à barragem (ZQ), enquanto um

selecionamento do material pode ter ocorrido para áreas mais à jusante (PC e AF) em função da redução da energia. As altas concentrações absolutas de Fe também eram esperadas, haja vista as elevadíssimas concentrações totais de Fe reportadas por Siqueira et al. (2022), com consequente aumento da densidade partícula e redução da capacidade de retenção de água pelo solo.



**Figura 1:** Concentrações de metais potencialmente biodisponíveis em rejeitos de mineração coletados após ruptura da Barragem I em Brumadinho (MG).

A Figura 2 mostra os percentuais das concentrações potencialmente biodisponíveis em relação às concentrações totais determinadas por Siqueira et al. (2022). Tais percentuais podem ser considerados baixos, visto que não ultrapassam 4% das concentrações totais, indicando que os metais estão pouco móveis (menos disponíveis como íon em solução). Esta baixa biodisponibilidade de metais pode decorrer do fato deles eventualmente se encontrarem na matriz do minério e/ou no fato de que a hematita é abundante nos rejeitos e exibe forte afinidade geoquímica com metais (CESAR et al. 2011), reduzindo sua mobilidade geoquímica. Vale destacar ainda os mais elevados percentuais encontrados para o Mn e o Pb (metal altamente tóxico), bem como novamente alta variabilidade dos dados na ZQ. Na amostra-referência, destaca-se o Zn, com percentual de 4%, um micronutriente essencial mais abundante em solos com altos teores de COT (SIQUEIRA et al. 2022). Em todo o caso, embora Siqueira et al. (2022) tenham determinados concentrações totais muito acima dos valores estipulados pela lei brasileira para qualidade de solos e sedimentos, os dados sugerem que a biodisponibilidade de metais é baixa.



**Figure 2:** Percentuais das concentrações potencialmente biodisponíveis de metais em relação às concentrações totais determinadas por Siqueira et al. (2022) em rejeitos de mineração coletados em Brumadinho (MG).

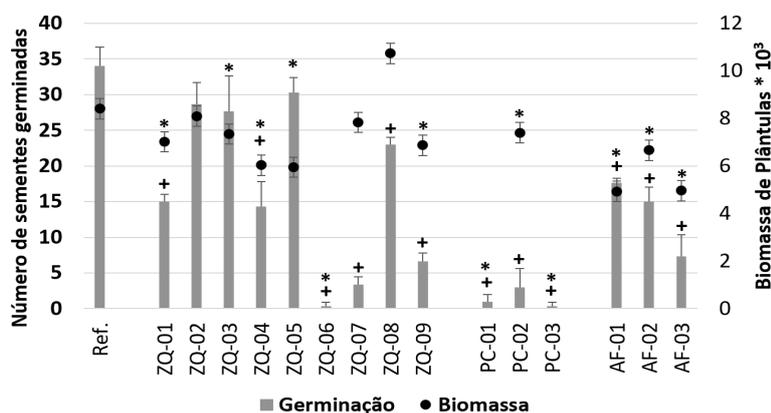
A Tabela 1 exibe os valores de FC obtidos com as concentrações potencialmente biodisponíveis de metais. Ainda que os percentuais em relação às concentrações totais sejam baixos, os FCs sugerem que as concentrações de Mn podem ser consideradas, em média, extremamente altas, com valor máximo de FC de 415,6 (i.e., concentrações na ordem de centenas de vezes acima da referência). Vale destacar também as anomalias encontradas para o Al, Fe e Pb, especialmente na ZQ, com médias de FC indicando concentrações ordem de dezenas de vezes acima da referência. Estes resultados apontam que a deposição dos rejeitos alterou as concentrações potencialmente biodisponíveis de metais nos materiais, com maior variabilidade das concentrações biodisponíveis na ZQ.

**Tabela 1:** Fatores de contaminação de metais em solos impactados por rejeitos de mineração em Brumadinho (MG). ZQ = Zona Quente; PC = Parque das Cachoeiras; AF = Alberto Flores. DP = desvio padrão. Min = Mínimo. Max = Máximo.

Área de Estudo		Zn	Cu	Pb	Mn	Ni	Cr	Fe	Al
ZQ (n = 9)	Média	0,3	2,0	10,0	84,8	2,0	0,5	6,8	14,0
	DP	0,4	2,5	10,9	129,2	2,4	0,8	11,2	24,5
	Min	0,0	0,1	0,1	9,0	0,8	0,1	0,0	0,0
	Max	1,2	8,2	33,4	415,6	8,3	2,5	35,1	77,8
PC (n = 3)	Média	0,4	3,3	0,7	84,7	2,3	0,3	1,2	2,4
	DP	0,2	0,9	0,4	33,9	1,8	0,2	0,4	0,5
	Min	0,3	2,6	0,3	63,0	0,3	0,1	0,9	2,1
	Max	0,6	4,3	1,2	123,8	3,5	0,4	1,6	2,9
AF (n = 3)	Média	0,1	0,9	1,1	27,8	1,2	0,4	0,3	0,8
	DP	0,1	1,2	1,2	29,4	0,1	0,0	0,5	0,8
	Min	0,0	0,0	0,1	9,9	1,0	0,4	0,0	0,0
	Max	0,2	2,3	2,4	61,7	1,3	0,4	0,9	1,7

Os percentuais de germinação de *L. sativa* e a biomassa de plântulas estão demonstrados na Figura 3. Os dados indicam que todas as amostras coletadas na PC e AF tiveram inibição significativa da germinação e da biomassa de plântulas. Na ZQ, seis das nove amostras coletadas também tiveram redução significativa da germinação e da biomassa de plântulas. Análises estatísticas de correlação revelaram a ausência relações significativas entre as

concentrações biodisponíveis de metais e os efeitos tóxicos em *L. sativa*. Contudo, os rejeitos de mineração de ferro exibem granulometria fina, pois o minério é submetido a um processo de moagem. Dessa forma, tendo em vista os dados de distribuição granulométrica das amostras obtidos por Siqueira et al. (2022), a análise correlação de Pearson revelou relações negativas entre o percentual de lama (silte + argila) e a germinação *L. sativa* ( $R^2 = -0.7$ ;  $p < 0,05$ ). A inibição da germinação em função de partículas finas possivelmente decorre da compactação do solo que, atrelada a concentrações anômalas de Fe e baixa capacidade de retenção de água, inibe a germinação das sementes e o estabelecimento efetivo do sistema radicular, afetando a biomassa.



**Figura 3:** Germinação de *L. sativa* e biomassa de plântulas após 7 dias de exposição às amostras de rejeitos coletados em Brumadinho (MG). + e \* = Germinação e biomassa de plântulas significativamente diferentes do controle, respectivamente (Kruskal-Wallis,  $p < 0.05$ ).

## 5. CONCLUSÕES

Os rejeitos de mineração foram tóxicos a *L. sativa*, e a toxicidade está possivelmente atrelada a alterações físicas do solo induzidas pela deposição dos rejeitos (incremento de partículas finas e de Fe) e/ou a contaminantes não considerados no presente estudo. Os teores potencialmente biodisponíveis de metais, embora geoquimicamente anômalos (especialmente para Mn, Fe, Al e Pb), foram baixos e não exibem relação significativa com a toxicidade encontrada no bioensaio. Dentre os metais, destacam-se o Mn e Pb pelos teores mais altos em relação aos demais metais (4% em relação ao total), bem como o Mn pelos elevados valores de FC..

## 6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao CNPq pela bolsa concedida e aos orientadores pelo suporte na execução deste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). 1984. Guideline 208: Terrestrial Plants, Growth Test. OECD Guidelines for testing of chemical. OECD, Paris.

CESAR, R.G.; et al. (2011) Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. Environmental Earth Sciences, 64:211-222.

SIQUEIRA, D.; et al. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). Journal of Geochemical Exploration, 235: 106954.

# SOLUBILIZAÇÃO BIOLÓGICA DE POTÁSSIO A PARTIR DE AGROMINERAIS

## BIOLOGICAL SOLUBILIZATION OF POTASSIUM FROM AGROMINERIES

**Ivana Miguel de Souza**

Aluno de Graduação de Engenharia Química 8º período  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC: março de 2023 a agosto de 2023  
ivanamsouza@eq.ufrj.br

**Cláudia Duarte da Cunha**

Orientador, Engenharia Química, D.Sc.  
ccunha@cetem.gov.br

**Daniele Leonel da Rocha**

Coorientador, Química, D.Sc.  
dleonel@cetem.gov.br

### RESUMO

A escassez de potássio no solo é uma realidade no cenário brasileiro, havendo uma elevada dependência de importação desse fertilizante. Com a finalidade de apresentar uma alternativa para essa questão, o presente estudo buscou realizar ensaios de biossolubilização de potássio *in vitro*, empregando diferentes microrganismos isolados, na presença de pós de rocha contendo potássio em sua estrutura. Foram obtidos percentuais de extração positivos em todos os ensaios quando comparados ao ensaio controle. O microrganismo IA13 apresentou os melhores resultados de remoção quando comparado as outras bactérias utilizadas, obtendo 500 mg. Kg<sup>-1</sup> de potássio para a amostra de Amazonita, 490 mg.Kg<sup>-1</sup> para a amostra de Kamafugito e 340 mg.Kg<sup>-1</sup> para a Amostra 8. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar a potencialidade do microrganismo IA13 na solubilização de potássio, sendo necessário ensaios complementares, com o intuito de otimizar o processo.

**Palavras-chave:** biossolubilização, remineralizadores, potássio.

### ABSTRACT

The scarcity of potassium in the soil is a reality in the Brazilian scenario, with a high dependence on imports of this fertilizer. In order to present an alternative to this issue, the present study sought to carry out potassium biosolubilization tests *in vitro*, using different isolated microorganisms, in the presence of rock powders containing potassium in their structure. Positive extraction percentages were obtained in all assays when compared to the control assay. The IA13 microorganism presented the best removal results when compared to the other bacteria used, obtaining 500 mg.Kg<sup>-1</sup> of removal for the Amazonite sample, 490 mg.Kg<sup>-1</sup> for the Kamafugito samples and 340 mg.Kg<sup>-1</sup> for Sample 8. From the results obtained, it was possible to observe the potential of the IA13 microorganism in the solubilization of potassium, requiring further testing in order to optimize the process.

**Keywords:** biosolubilization, remineralizers, potassium.

## 1. INTRODUÇÃO

O potássio é um elemento essencial para o desenvolvimento das plantas e desempenha um papel crucial na agricultura, sendo considerado junto ao Nitrogênio e Fósforo, um nutriente vital. Ele desempenha várias funções, como a regulação do equilíbrio hídrico, a ativação de enzimas envolvidas no metabolismo vegetal e a melhoria da resistência das plantas a doenças e estresses ambientais. Sua aplicação adequada no solo é essencial para garantir altos rendimentos e qualidade nas colheitas (REHM & SCHMITT, 2002).

No Brasil, a dependência de potássio é significativa devido à sua escassez natural nos solos, havendo assim a necessidade de suplementação com fertilizantes. Em 2020, a dependência brasileira de potássio chegou a 96,4%, havendo a necessidade de importar 6,80 milhões de toneladas de KCl, uma vez que a produção nacional não atendeu as demandas internas (Brasil, 2021). Os gastos com importação de potássio são expressivos, impactando negativamente os custos de produção agrícola no país e conseqüentemente elevando o valor do produto agregado (CASTRO, et al., 2022; POSSAMAI & SEREGATI, 2022).

Atualmente, uma alternativa para a solução desse problema é a aplicação de pó de rocha que apresente em sua estrutura teores significativos dos elementos empregados na fertilização dos solos, como o fósforo e o potássio. Porém, é de conhecimento que essa liberação é lenta (Brasil, 2022; BENEDUZI et al., 2013). Dessa forma, a biossolubilização do potássio presente em rochas é uma possível alternativa, uma vez que se caracteriza por um processo biológico no qual microrganismos liberam ácidos orgânicos ou metabólitos capazes de solubilizar o potássio contido nos minerais (MEENA et al., 2015). Na literatura são citadas diferentes bactérias que se apresentaram como promissoras em ensaios de biossolubilização de potássio, como por exemplo estirpes de *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Bacillus Acidithiobacillus* e *Paenibacillus* (SHENG, 2005; LIU et al., 2012; MEENA, et al., 2014; KUMAR, et al., 2015). Com isso, há a necessidade de se realizar ensaios de biossolubilização de potássio para tentar identificar uma possível rota biológica para obtenção de potássio a partir de rochas e/ou resíduos de rocha, a fim de suprir parte da demanda nacional e reduzir a dependência externa.

## 2. OBJETIVO

O objetivo principal desse estudo foi avaliar o potencial de biossolubilização de potássio a partir de diferentes amostras de pós de rocha, como a Amazonita, o Kamafugito e Amostra 8, na presença de diferentes microrganismos isolados de solo rizosférico de sorgo.

## 3. METODOLOGIA

Para o ensaio de solubilização biológica de potássio foram utilizados frascos erlenmeyer de 250mL contendo 100mL de meio Aleksandrov modificado (Glicose 0,5%;  $\text{FeCl}_3$  0,0005%;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,05% e  $\text{CaCO}_3$  0,01%,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), sendo utilizado como fonte única de potássio 1g dos diferentes tipos de pó de rocha (Figura 1). Para tanto, foram utilizados dois resíduos minerais (Amazonita e Amostra 8), assim como o Kamafugito (remineralizador registrado no MAPA). Os pós de rocha apresentaram teores de 5,78%, 3% e 1,18 % de  $\text{K}_2\text{O}$  na Amazonita, Kamafugito e Amostra 8, respectivamente. Como condições para realização do ensaio, os frascos erlenmeyer contendo o meio de cultivo e o pó de rocha foram levados à mesa agitadora com rotação de 150rpm, em temperatura de 30°C pelo período de 10 dias, na presença de diferentes microrganismos. As bactérias utilizadas apresentaram em estudos anteriores realizados por Nascimento (2022) indicativos de serem possíveis solubilizadoras de  $\text{K}^+$  em testes em placas com formação de halo (IA4, IK10, IK16, IA13 e IK7). Também foi utilizada a estirpe bacteriana *Paenibacillus polymyxa* (Taketani, 2016). O inóculo empregado foi de 10% (v/v) e os ensaios foram realizados em duplicata, sendo o ensaio controle abiótico, realizado na ausência de microrganismos.

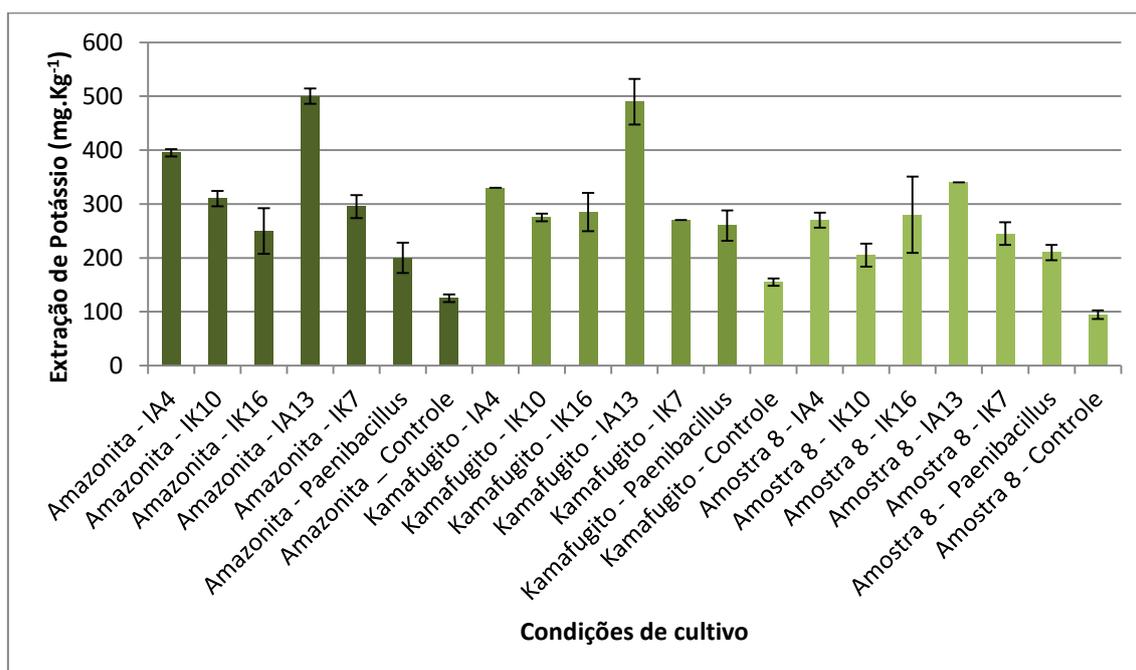


**Figura 1.** Ensaio de biossolubilização de potássio.

Após o período de 10 dias de incubação, as amostras foram centrifugadas, e o sobrenadante filtrado em membrana de 0,22 $\mu$ m e acidulado com ácido nítrico. Posteriormente foi realizada a quantificação de potássio no Laboratório de Análises Químicas-COAM-CETEM, utilizando-se a técnica de absorção atômica com chama de ar-acetileno. Para as análises de Si, Fe e Al foi utilizada a técnica de ICP- OES.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos resultados de quantificação de dos elementos em solução, não foram obtidos percentuais de extração significativos para Si, Fe e Al (dados não apresentados). A Figura 2 apresenta os valores percentuais de potássio extraído nos ensaios de biossolubilização na presença dos microrganismos e os diferentes pós de rocha como fonte única de potássio.



**Figura 2.** Extração de K<sup>+</sup> em mg. Kg<sup>-1</sup> dos distintos pós de rocha, na presença dos diferentes microrganismos. Isolados bacterianos: IA4, IK10, IK16, IA13, IK7, *Paenibacillus polymyxa*.

Analisando a Figura 2 é possível observar que em relação ao ensaio controle, todas as condições na presença de microrganismos obtiveram concentrações maiores de potássio em solução. Vale ressaltar que a estirpe isolada IA13 obteve os melhores resultados de remoção comparativamente às outras bactérias testadas, nos diferentes pós de rocha utilizados. Obteve-se uma média de remoção de potássio de 500 mg.Kg<sup>-1</sup> para a Amazonita, 490 mg.Kg<sup>-1</sup> para o Kamafugito e 340 mg.Kg<sup>-1</sup> para Amostra 8, enquanto para os ensaios controle de cada pó de rocha utilizado foram obtidos valores de potássio em solução de 125 mg.Kg<sup>-1</sup>, 155 mg.Kg<sup>-1</sup> e 94,5 mg.Kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Vale ressaltar que estudos relacionados a ensaios de solubilização biológica de potássio a partir de rochas apresentam baixos valores de remoção, assim como no presente trabalho. Como exemplo, um estudo realizado por Liu *et al.*, 2012, que realizaram um ensaio em meio líquido na presença de *Paenibacillus* sp., e como fonte única de potássio um feldspato contendo 6,36% de K<sub>2</sub>O. Como condições de ensaio, foi utilizado 100mL de meio líquido contendo 20g de pó-de-rocha e 5% (v/v) de inóculo. O ensaio foi realizado em shaker, com agitação de 150rpm, a 30°C, pelo período de 7 dias. Os maiores valores de extração ocorreram na presença do microrganismo, atingindo 39,77 mg.Kg<sup>-1</sup> de potássio em solução (0,75% de extração). Os autores indicaram a estirpe como promissora para biossolubilização de potássio.

A utilização da bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans* na solubilização de K<sup>+</sup> a partir de verdete foi avaliada em um trabalho realizado por Matias *et al.*, 2019. Para a realização do ensaio, foram utilizados frascos de 250 mL contendo 50 mL de meio de cultivo 9K modificado, em mesa agitadora a 150 rpm e 30°C pelo período de 49 dias, com retiradas de amostras semanais, utilizando frascos erlenmeyer de sacrifício. A concentração de células após a adição do inóculo foi de 3×10<sup>7</sup> células. mL<sup>-1</sup>. Foram obtidas concentrações finais em solução de 150mg.L<sup>-1</sup> de potássio, na presença da bactéria, e 30mg/L<sup>-1</sup> para o ensaio controle. Tais resultados demonstram que a utilização da bactéria *Acidithiobacillus thiooxidans* possibilitou a remoção de 6,6% de potássio do mineral. Os autores descrevem o mecanismo de solubilização, indicando reações de oxidação do enxofre com a consequente formação de ácido que promove a lixiviação dos metais contidos no mineral. Os autores ressaltam que o valor de pH inicial do ensaio foi de 4,3 e no final do experimento reduziu para 0,57. No presente trabalho o pH do meio se manteve próximo a neutralidade, indicando a possibilidade de outro mecanismo de extração de potássio, através da presença de EPS (*Extracellular polymeric substance*) no meio, produzido pelo *Paenibacillus polymyxa*., e ensaios complementares estimulando sua produção serão realizados como estratégia para obtenção de melhores resultados.

Dessa forma, o presente trabalho demonstra que todas as estirpes bacterianas utilizadas nos ensaios são capazes de atuar na solubilização de potássio de rochas, em ensaios *in vitro*. Novos estudos devem ser realizados adotando novas estratégias, com o intuito de potencializar o processo de biossolubilização.

## 5. CONCLUSÕES

Foram obtidos resultados positivos em todos os ensaios de biossolubilização de potássio a partir de três diferentes amostras minerais (Amazonita, Kamafugito e Amostra 8) com diferentes microrganismos empregados. Dentre eles, o isolado bacteriano que mais se destacou na extração do potássio foi a estirpe IA13, que conseguiu uma maior extração nas mesmas condições dos outros microrganismos, para todas as amostras de pós de rocha utilizados. Dessa forma, novos estudos já estão sendo realizados com o intuito de otimizar as condições de processo para a obtenção de melhores resultados, sendo esse um grande desafio, frente à complexidade de remoção de potássio por rota biológica.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM, pela disponibilidade da infraestrutura laboratorial, às orientadoras Cláudia Duarte da Cunha e Daniele Leonel da Rocha e à pesquisadora Mariana Ruiz (CETEM) pelas discussões, à COAM/CETEM pela realização das análises, aos pesquisadores Luiz Carlos Bertolino e Marisa Monte e à Empresa Triunfo Mineração do Brasil Ltda. pela disponibilização das rochas utilizadas neste estudo, e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENEDUZI, A.; MOREIRA, F.; COSTA, P.B.; VARGAS, L.K.; LISBOA, B.B.; FAVRETO, R.; BALDANI, J.I.; PASSAGLIA, L.M.P. Diversity and plant growth promoting evaluation abilities of bacteria isolated from sugarcane cultivated in the South of Brazil. *Appl. Soil Ecol.* vol. 4, p. 94-104, 2013.

BRASIL. Secretaria Especial de Assuntos Estratégicos – PR. Produção Nacional de Fertilizantes. Brasília: SAE, 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília: MAPA, 2022. Disponível em: <https://indicadores.agricultura.gov.br/agrostat/index.htm>. Acesso em: 19/06/2023.

CASTRO, N.R.; MACHADO, G.C.; ALMEIDA, F.M.S.; SILVA, A.F. FACHINELLO, A.L. Alta dos custos pressiona PIB do agronegócio no primeiro semestre recuo de 2,48%. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA. PIB do Agronegócio. 2022.

LIU, D., LIAN, B., & DONG, H. Isolation of *Paenibacillus sp.* and Assessment of its Potential for Enhancing Mineral Weathering. *Geomicrobiology Journal*, 29(5), 413-421. 2012.

MATIAS, P.C., MATTIELLO, E.M., SANTOS, W.O., BADEL, J.L., & ALVAREZ V., V.H. Solubilization of a K-silicate rock by *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Minerals Engineering*, 132, 69-75. 2019.

MEENA V.S.; MAURYA B.R.; VERMA J.P. Does a rhizospheric microorganism enhance K+ availability in agricultural soils. *Microbiol Res.* 2014.

MEENA V.S.; MAURYA B.R.; VERMA J.P.; AERON A.; KUMAR A.; KIM, K.; BAJPAI, V.K. Potassium solubilizing rhizobacteria (KSR): isolation, identification, and K-release dynamics from wastemica. *Ecol Eng.* 2015.

NASCIMENTO, M.R.F. Biossolubilização de rochas e resíduos de rochas como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura. XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM – 17 e 18 de novembro de 2022.

POSSEMAI, R.; SEREGATI, F. Como a relação comercial entre Brasil e Rússia foi afetada. *Mercado & Negócios, Agroanalysis.* 2022.

REHM, G.; SCHMITT, M. Potassium for crop production. University of Minnesota Extension. 2002. Disponível em: [www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems](http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems). Acesso em 10/07/2023.

SILVA, U.C.; MARRIEL, I.E.; PAIVA, C.A.O.; GOMES, E.A. RESENDE, A.V.; LANA, U.G.P. Biossolubilização de potássio in vitro a partir da rocha fonolito por microrganismos do solo. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo. 2015.

SHENG X.F. Growth promotion and increased potassium uptake of cotton and rape by a potassium releasing strain of *Bacillus edaphicus*. *Soil Biol Biochem.* 2005.

TAKETANI, N.F. Degradação de Hidrocarbonetos em Solo Multi-contaminado com Níquel e Alterações na Comunidade Bacteriana. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 116p., 2016.

# ESTUDO DE REMOÇÃO DE SILICATOS VISANDO A OTIMIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PIROCLORO POR FLOTAÇÃO

## SILICATES REMOVAL STUDIES AIMING AT OTIMIZATION OF THE PYROCHLORE CONCENTRATION BY FLOTATION

**João Flavio Gemignani Mattos Barboza**

Aluno de Graduação de Química – Atribuições Tecnológicas, 5º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: setembro de 2022 a julho de 2023

joaoflaviogmb@gmail.com

**Amanda Soares de Freitas**

Orientadora, Engenheira de Minas, M.Sc.

asfreitas@cetem.gov.br

**Elves Matiolo**

Coorientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

ematiolo@cetem.gov.br

### RESUMO

No território brasileiro são encontradas as maiores reservas de nióbio do mundo, metal explorado comercialmente de forma ampla. As operações unitárias no processo de concentração de pirocloro, mineral de nióbio, incluem britagem, moagem, deslamagem, separação magnética e flotação de carbonatos, silicatos e pirocloro. Este trabalho visa melhorar o desempenho da flotação de pirocloro aumentando a sua recuperação nessa etapa, que hoje está em torno de 70%, e mantendo o teor de  $Nb_2O_5$  maior ou igual a 52%. Para isso, foi proposta a remoção de silicatos através da classificação por peneiramento em 150  $\mu m$  anterior à etapa de flotação de pirocloro. Os ensaios de flotação foram realizados em células mecânicas, escala MPP, utilizando a amostra da alimentação da flotação de pirocloro de uma planta industrial, comparando o desempenho metalúrgico em teor e recuperação de  $Nb_2O_5$  e  $SiO_2$  na flotação com a amostra do *undersize* ( $< 150 \mu m$ ) da classificação. A partir da amostra da alimentação da flotação de pirocloro, com 2,1%  $Nb_2O_5$  e 23,0% de  $SiO_2$ , foi obtido um concentrado com teor de 46% de  $Nb_2O_5$  e 9% de  $SiO_2$  com recuperação de  $Nb_2O_5$  de 66,5%. Com a amostra *undersize*, teor de 2,4%  $Nb_2O_5$  e 22,1% de  $SiO_2$ , foi obtido um concentrado com teor de 45% de  $Nb_2O_5$  e 7% de  $SiO_2$  com recuperação de  $Nb_2O_5$  de 73,3%. Uma possível explicação para esse melhor desempenho pode ser devido a recuperação superior na amostra *undersize* ( $< 150 \mu m$ ) na fração granulométrica  $> 74 \mu m$ , que atingiu valor de 57% contra apenas 24% para amostra da alimentação da flotação. Sugere-se tomar a fração acima de 74  $\mu m$  dos concentrados de flotação e proceder com uma caracterização mineralógica, mais especificamente imagens de MEV, e determinar a sua liberação mineral.

**Palavras-chaves:** flotação, pirocloro, nióbio, silicatos, classificação .

### ABSTRACT

The Brazilian territory holds the largest reserves of niobium in the world, a widely exploited metal. The unit operations in the pyrochlore, niobium mineral, concentration process include crushing, grinding, desliming, magnetic separation and carbonate, silicate and pyrochlore flotation. This work aims to improve the performance of pyrochlore flotation by increasing its recovery in this stage. For this purpose, the removal of silicates through the unit operation of sieving and classification at 150  $\mu m$  was proposed. Flotation tests were carried out in mechanical cells, MPP scale, using the feed sample from the industrial plant's pyrochlore flotation, comparing the metallurgical performance in terms of  $Nb_2O_5$  and  $SiO_2$  grade and recovery with the undersize sample ( $< 150 \mu m$ ) from the 150  $\mu m$  classification. From the feed

sample of pyrochlore flotation, with 2% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 23% SiO<sub>2</sub>, a concentrate with a grade of 46% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 9% SiO<sub>2</sub> was obtained, with a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recovery of 66.5%. With the undersize sample, which had an initial grade of 2.4% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 21% SiO<sub>2</sub>, a concentrate with a grade of 45% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 7% SiO<sub>2</sub> was obtained, with a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recovery of 73.3%. In other words, the metallurgical recovery of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was approximately 7% higher than that obtained with the feed sample from flotation. One possible explanation for this better performance could be the higher recovery in the undersize sample in the granulometric fraction > 74 µm, which reached a value of 57% compared to only 24% in the feed sample from flotation. It is suggested to take the fraction above 74 µm from the flotation concentrates and proceed with mineralogical characterization, specifically SEM images, and determine its mineral liberation.

**Keywords:** flotation, pyrochlore, niobium, silicates, classification.

## 1. INTRODUÇÃO

O nióbio (Nb), presente no mineral de pirocloro, é um metal de transição com propriedades físico-químicas únicas, sendo amplamente utilizado em diversas indústrias, como em ligas metálicas e na produção de ímãs supercondutores (BRUZIQUESI et al., 2019). O Brasil possui as maiores reservas de nióbio do mundo, principalmente nos estados de Minas Gerais e Goiás. A abundância de reservas de pirocloro no território brasileiro confere ao país uma posição privilegiada no mercado global desse recurso estratégico, apresentando cerca de 90% dos depósitos globais (GIBSON, 2015).

A CMOC Brasil, segunda maior produtora de nióbio do mundo, opera um complexo mineralógico nos municípios de Ouvidor e Catalão (GO), nos quais possui foco na exploração de minérios de fosfatos e nióbio, para produção de fertilizantes e ligas ferro-nióbio (SILVA e CAMPOS, 2016). Após a lavra, o minério de pirocloro com 1,2% de teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passa pelas operações unitárias de britagem, moagem, deslamagem, separação magnética e flotação de carbonatos, silicatos e pirocloro; visando à obtenção de um concentrado que atenda a especificação de teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acima de 52% e SiO<sub>2</sub> abaixo de 3%. Ao contrário da mina de Catalão, que possui como principais contaminantes silicatos e carbonatos, a mina da *Niobec* (Canadá), com 0,6-0,7% de teor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, possui como contaminante apenas os carbonatos, que representam 65%. Por esta razão o circuito de flotação é mais simples, composto pelas etapas de flotação de carbonatos e pirocloro. Já a mina da CBMM em Araxá (MG), com teor médio de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 2,5%, possui como principais contaminantes a limonita e goethita (35%), e barita. Devido a esta característica este é o único minério de pirocloro que a flotação é direta (GIBSON, 2015). De maneira geral a recuperação global de pirocloro nas operações industriais de flotação fica abaixo de 70%, com valores em torno de 60%.

## 2. OBJETIVO

Melhorar o desempenho da flotação de pirocloro, aumentando a recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na etapa através da classificação em 150 µm com o objetivo de remover os silicatos (SiO<sub>2</sub>).

## 3. METODOLOGIA

Para o estudo foi utilizada uma amostra proveniente da alimentação da flotação de pirocloro (AFP) da planta de concentração mineral Boa Vista *Fresh Rock* (BVFR) da CMOC Brasil. O circuito de beneficiamento proposto inclui a flotação da amostra AFP utilizando células mecânicas (CM) em escala contínua na Mini Planta Piloto (MPP). A outra parte do estudo consistiu na classificação da AFP em 150 µm por peneiramento e a fração < 150 µm (*undersize*) também seguiu para flotação em CM na MPP, aplicando o mesmo circuito de processo. Foi avaliado, comparativamente na mesma escala, o desempenho metalúrgico obtido com ambas amostras em termos de teor e recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SiO<sub>2</sub>.

### 3.1. Peneiramento

A amostra AFP foi classificada através do peneiramento em escala piloto, utilizando duas peneiras vibratórias com abertura de 150  $\mu\text{m}$ . A primeira etapa desse processo ocorreu em uma peneira circular de maior diâmetro (1,2 m) da marca *MVL*. O material retido nessa peneira (*oversize*) foi direcionado para segunda peneira, quadrada e de dimensões 50 x 50 cm, fabricada pela *Bertel*, na qual o material passante em 150  $\mu\text{m}$  (*undersize*) foi direcionado para os testes de flotação em escala MPP.

### 3.2. Estudos de Flotação

Os estudos de flotação de pirocloro foram realizados em CM em escala contínua da MPP utilizando a amostra da AFP e a fração *undersize* (< 150  $\mu\text{m}$ ). O circuito de flotação aplicado foi composto pela etapa *rougher* (RG) e quatro etapas de *cleaner* (CL1, CL2, CL3 e CL4), com e sem a etapa *scavenger* (SCV) da RG. A MPP é composta por dois tanques pulmão (50 L) com agitadores e bombas peristálticas de recirculação, doze células de flotação (1,3 L) operadas em escala contínua, medidores de vazão, medidores de pH e agitadores, sistema de reagentes com bombas dosadoras de diafragma. Para cada ensaio foram utilizados os dois tanques pulmão de 50 L para o armazenamento e recirculação da polpa com 27 a 57% de sólidos. Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros de cada etapa da flotação de pirocloro. Os ensaios tiveram duração de aproximadamente 2h cada um e cada campanha de ensaios foi em torno de 10h. Os produtos de cada ensaio foram filtrados, secados, pesados e enviados para a análise química.

**Tabela 1:** Parâmetros da flotação de pirocloro utilizando CM em escala contínua na MPP.

Parâmetros	RG	SCV	CL 1	CL 2	CL 3	CL 4
Número de células (n°)	3 a 4	1	2 a 3	1 a 2	1	1
Rotação flotação (rpm)	1230	1300	1106	1106	1160	1240
Velocidade superficial do ar - $J_{ar}$ (cm/s)	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4
Tempo médio de residência (min)	9	9	8	7	7	24
Dosagem (g/t) de Acetadamin T50 (coletor) + Lupromin FPN315 (umectante)	1500	56	47	-	27	-
Dosagem (g/t) de RV 418 antiespumante	740	12	1000	500	150	70
pH (faixa), controlado por ácido fluossilícico	5,9 – 7,0	5,8 - 6,8	4,8 - 6,7	3,5 - 5	2,6 - 3,8	1,9 - 2,8
Altura média (mm) da camada de espuma	36	8	20	16	14	11

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

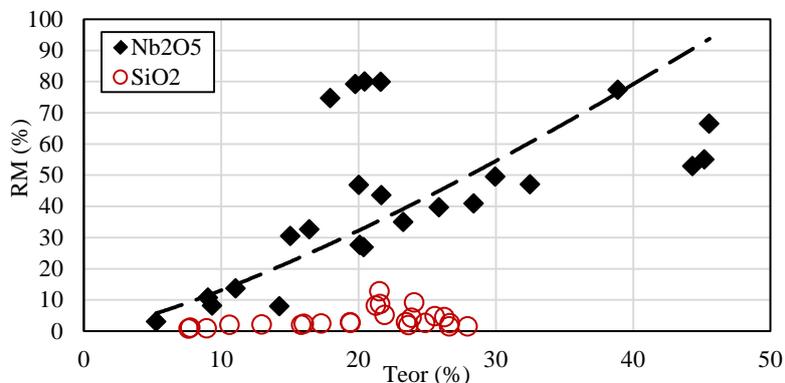
### 4.1. Classificação em 150 $\mu\text{m}$

A AFP apresentou teor de 2,1% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 23,0%  $\text{SiO}_2$  e 20,4%  $\text{CaO}$  e distribuição granulométrica com  $P_{90}$  191  $\mu\text{m}$  e 22% < 38  $\mu\text{m}$ . A granulométrica indicou que os maiores teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  estão compreendidos na fração < 150  $\mu\text{m}$ , com valores de 1% a 3,6%, que correspondem a 95% do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O principal contaminante se concentra na fração >150  $\mu\text{m}$ , com valor médio de  $\text{SiO}_2$  de 31% e 17% de  $\text{CaO}$ . Enquanto  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$  apresentam valores próximos de 21% e 22% nas frações < 150  $\mu\text{m}$ . A amostra AFP classificada em 150  $\mu\text{m}$  gerou o *undersize* (<150  $\mu\text{m}$ ) que representa 81,2% da massa total,  $P_{90}$  131  $\mu\text{m}$  e 22% <38  $\mu\text{m}$  e teores de 2,4%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 22%  $\text{SiO}_2$  e 21%  $\text{CaO}$ . Já o *oversize* (>150  $\mu\text{m}$ ), 18,8% da massa total, apresentou  $P_{50}$  em 242  $\mu\text{m}$  e 2,5% da massa < 150  $\mu\text{m}$ , com valores de teor de 0,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 31%  $\text{SiO}_2$  e 17%  $\text{CaO}$ .

### 4.2. Ensaio de Flotação

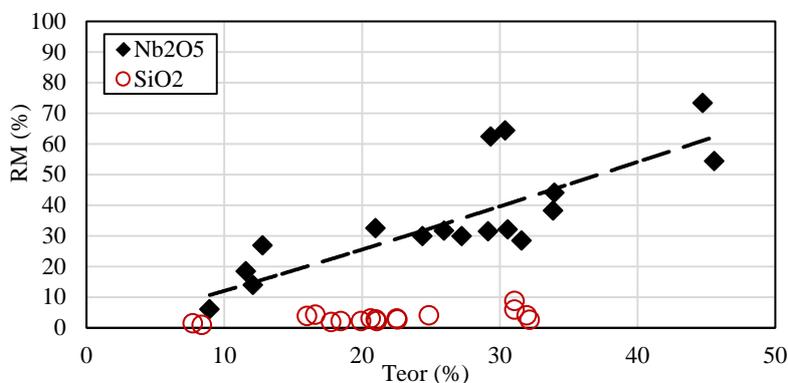
Nos 24 ensaios de flotação com amostra da AFP, sob dosagens de coletor + umectante de 620-2105 g/t e antiespumante de 69-6439 g/t, com pH decrescendo de ~ 7 a 1,9 para as etapas RG a

CL4, foram obtidos concentrados com teores entre 5,3 a 45,5% de  $Nb_2O_5$  e 7,6 a 28,0% de  $SiO_2$ . Já a recuperação metalúrgica (RM) foi de 3,1 a 80,0% de  $Nb_2O_5$  e 0,8 a 12,7% de  $SiO_2$ , conforme Figura 1. O melhor concentrado obtido foi com teor de  $Nb_2O_5$ , de 45,6% e RM 66,5%, com dosagens de total de coletor + umectante de 1806 g/t, de antiespumante de 4588 g/t e pH para cada etapa: RG = 6,6; CL1 = 4,8; CL2 = 3,6; CL3 = 2,6; CL4 = 1,9.



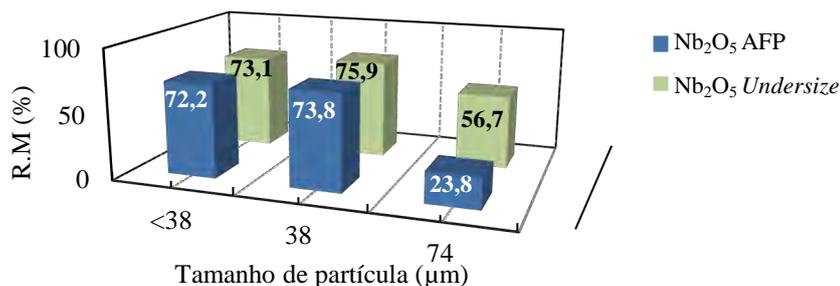
**Figura 1:** Valores de teor (%) versus recuperação (%) para  $Nb_2O_5$  e  $SiO_2$  dos testes com amostra AFP.

Nos 19 ensaios de flotação com a amostra *undersize*, sob dosagens de coletor + umectante de 1009-2102 g/t e antiespumante de 535-3691 g/t, com pH decrescendo de ~ 7 a 1,8 para as etapas RG a CL4 foram obtidos concentrados com teores entre 8,9-45,6% de  $Nb_2O_5$  e 7,7-32,2% de  $SiO_2$  com R.M entre 6,0-73,3% de  $Nb_2O_5$  e 0,9-8,7% de  $SiO_2$ , como observado na Figura 2. O melhor concentrado obtido foi com o teor de  $Nb_2O_5$  de 44,7% e RM 73,3%, com dosagens total de coletor + umectante de 2046 g/t, antiespumante de 3646 g/t e pH para cada etapa: RG = 5,9; CL1 = 5,0; CL2 = 3,5; CL3 = 2,6; CL4 = 1,9.



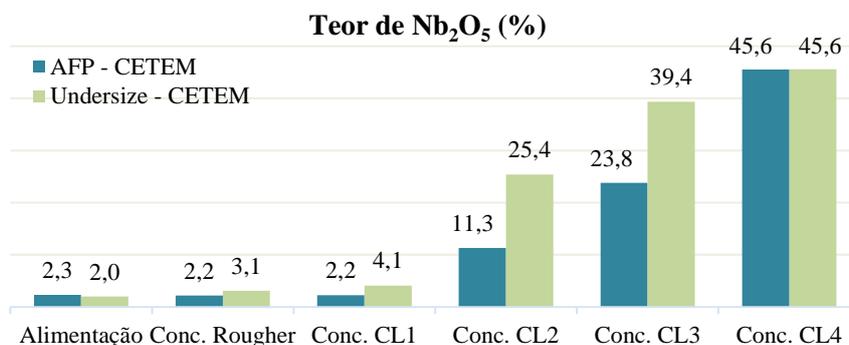
**Figura 2:** Valores de teor (%) versus recuperação (%) para  $Nb_2O_5$  e  $SiO_2$  dos testes com amostra *undersize*.

Conforme apresentado acima, os melhores concentrados obtidos com ambas as amostras apresentam similaridade no teor de  $Nb_2O_5$  (~45%), porém a R.M obtido com a amostra *undersize* foi 7% maior. A Figura 3 apresenta a recuperação por tamanho de  $Nb_2O_5$  para as faixas de 38 a 74  $\mu m$  das amostras da AFP e da amostra *undersize*. No gráfico fica evidente que a baixa recuperação dos ensaios com a amostra AFP ocorre na faixa de 74  $\mu m$ , onde 24% de  $Nb_2O_5$  é recuperado frente aos 56% obtidos pela amostra *undersize* na mesma fração granulométrica. Para as faixas de < 38  $\mu m$  e > 38  $\mu m$  < 74  $\mu m$  a recuperação de  $Nb_2O_5$  é praticamente a mesma, com valores em média de 73 e 74%



**Figura 3:** Gráfico em colunas de tamanho de partícula (µm) versus R.M de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) para amostras trabalhadas.

A Figura 4 apresenta a relação entre o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e as etapas da flotação para ambas as amostras. Nota-se que o teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos ensaios realizados com a amostra *undersize* é maior em todas as etapas, sobretudo nos concentrados CL2 e CL3, em que foi obtido 25,4% e 39,4% de teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente, frente a 11,3% e 23,8% para a AFP. Para ambas as amostras, foi observado que a razão de enriquecimento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao longo do circuito de flotação desde o RG até a CL 1 é baixa. Nas etapas CL2, CL3 e CL4 a razão de enriquecimento é até 6 vezes maior, similar com a obtida em escala industrial.



**Figura 4:** Relação entre etapas da flotação e teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%) para ambas as amostras testadas.

Destaca-se que nos ensaios com teor final de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acima de 40%, o pH foi de forma geral menor, para cada etapa na faixa de: RG = 5,9-6,1; CL1 = 4,7-5,0; CL2 = 3,5-3,6; CL3 = 2,5-2,9; CL4 = 1,8-1,9. Firma-se, portanto, como um parâmetro que apresenta tendência de melhora na eficiência de separação entre o pirocloro e a principal ganga, os silicatos e, assim, deve ser estudado para futuras aplicações.

## 5. CONCLUSÃO

A classificação, mesmo com uma remoção mínima de silicatos, apresentando teor de SiO<sub>2</sub> de 22% no *undersize* a partir de amostra com 23%, foi crucial para obtenção dos melhores concentrados. Foi observado um aumento na recuperação metalúrgica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, comparando teores similares de concentrado, para a flotação da amostra *undersize* (<150 µm), sendo essa uma possível etapa a ser adicionada nas plantas industriais. Destaca-se que quando foram alcançados teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> acima de 40% no concentrado final, a recuperação da amostra *undersize* foi maior, acima de 70%, comparado à recuperação da amostra de alimentação da flotação, que foi no máximo 66%. Para um mesmo teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de 45 a 47%, a recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de 73 a 75% para a amostra *undersize* e 53 a 66% para a amostra de alimentação. Uma possível explicação para esse melhor desempenho pode ser os resultados de recuperação de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em função do tamanho de partícula conforme apresentado na Figura 3, em que a fração > 74 µm a recuperação foi muito superior na amostra *undersize*, que atingiu valor de 57% contra 24% apenas na AFP.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Saliento meu agradecimento aos meus orientadores Amanda de Freitas e Elves Matiolo pelo aprendizado, aos técnicos e demais funcionários do CETEM pelo apoio incondicional, à minha família pela confiança e suporte, e ao CNPQ pela bolsa de Iniciação Científica.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BRUZIQUESI, C.G.O. et al. Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil. *Quím. Nova*, vol. 42, n. 10, p. 1184-1188, 2019.

SILVA Jr., A.F. da; CAMPOS, M.F. de. Relevância das terras raras para o setor energético. *HOLOS*, vol. 1, p. 350-363, 2016.

GIBSON, C.E; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: a review of relevant literature and the current state of industrial operations *International Journal of Mineral Processing*, vol.137 p. 82-97, 2015.

# **ANÁLISE DOS DADOS DE CULTURA DA CIDADE DE PARAUAPEBAS**

## **ANALYSIS OF CULTURE DATA IN THE CITY OF PARAUAPEBAS**

**Joyce Leal da Costa**

Aluna da graduação em Geografia, 8º período  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
Período PIBIC: maio a julho de 2023

**Fábio Giusti Azevedo de Britto**

Orientador, Geógrafo, Doutor em Recursos  
Hídricos e Meio Ambiente

**Maria Pereira de Lima Green**

Coorientadora, Geógrafa  
Mestre em Políticas Públicas

### **RESUMO**

Ao elaborar a análise dos dados da LOA do município de Parauapebas no ano de 2020, foi constatado que naquele ano a cidade não tinha o desenvolvimento cultural como uma prioridade local, devido ao baixo investimento orçamentário que foi destinado para lidar com os gastos.

**Palavras-Chave:** cultura, CFEM, Parauapebas.

### **ABSTRACT**

When analyzing LOA data from the municipality of Parauapebas in 2020, it was found that in that year the city did not have cultural development as a local priority, due to the low budget investment that was intended to deal with expenses.

**Keywords:** culture, CFEM, Parauapebas.

## **1. INTRODUÇÃO**

Através da análise de artigos e livros de autores que estudam o conceito de região e regionalização, foi possível constatar a importância da cultura e seu papel fundamental na construção identitária de um território. O processo de regionalização, entende a cultura como fator de impulso no desenvolvimento econômico e turístico para uma região, o autor Eudes Leopoldo combina o pensamento de dois autores que são pilares no desenvolvimento do conceito de região no Brasil, Sandra Lencioni e Rogério Haesbaert, que acrescentam ao plano de desenvolvimento regional, a perspectiva social e abordam o nível de desperdício de sutilezas cotidianas de uma região.

Pensando nessa análise, surgiu o questionamento acerca da quantia do fundo orçamentário de uma cidade que recebe royalties da mineração em relação ao quanto essa cidade investe no desenvolvimento de atividades culturais, a partir desse questionamento foi escolhida a cidade de Parauapebas como modelo a ser analisado para tentar elucidar o nível de prioridade que essa cidade proporciona ao desenvolvimento da cultura.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo dessa pesquisa é realizar a análise da relação entre os gastos da CFEM e o planejamento de investimento em cultura no município de Parauapebas e a partir desses dados analisar a possibilidade de desenvolvimento acerca de atividades culturais.

## **3. METODOLOGIA**

Foi realizado o levantamento da LOA de 2020 da cidade de Parauapebas e a partir disso, a análise com o levantamento dos seguintes dados: Receita total estimada do município, a receita total da CFEM do município, a receita total da secretaria municipal de cultura e do fundo municipal de cultura para discutir os resultados da relação da receita total com o que está sendo destinado à cultura.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A partir da análise de dados da LOA de 2020 da cidade de Parauapebas, foi realizado o levantamento de dados referentes aos gastos da cidade com a cultura, expondo questões acerca da distribuição monetária realizada pela prefeitura local. A dependência exacerbada dos Royalties da CFEM por parte da cidade é exposta pelos dados de investimento na cultura que, apesar de não ultrapassar nem a casa dos 20 milhões de reais, mais de 60% desse valor é pago utilizando a verba da CFEM e esse valor pago anualmente à cidade pode sofrer alterações, tanto para mais quanto para menos, além de ser proveniente de um recurso finito.

Com isso, é possível dizer que a cidade de Parauapebas, precisa de uma outra fonte de renda orçamentária para reduzir a dependência da CFEM e a cultura, é um potencial investimento e isso precisa ser feito levando em consideração o alvo de injeção monetária que leve em conta particularidades que consigam juntar a possibilidade de retorno financeiro, o desenvolvimento local e a melhoria na qualidade vida.

Na tabela 1 é possível observar a porcentagem de gastos da cidade de Parauapebas e constatar o baixo investimento quando o assunto são atividades culturais dentro do território local, evidenciando que a mesma não é vista pela cidade como uma questão prioritária apesar de sua importância pois, além de ser potencialmente rentável, a cultura também é importante para construir a identidade de um local e gerar fortalecimento no orgulho e pertencimento àquele local.

## **5. ANÁLISE DAS TABELAS**

O total recebido pela cidade de Parauapebas pela CFEM é de R\$ 720.000.000,00 a partir desse valor a cidade realiza seu planejamento anual de gastos, para o ano de 2020 foi destinado R\$ 10.363.500,00 como está descrito na Tabela 1. Na Tabela 2 é possível observar o total

destinado para atividades culturais, que somando a secretária municipal de cultura com o fundo municipal de cultura chega-se ao total de R\$ 15.115.000,00, observando a diferença da verba disponível para a cultura dos Royalties da CFEM, calculando a diferença, a maior parcela do dinheiro investido na cultura parte dos Royalties da mineração. Contudo, a quantia destinada não chega a 2% dos Royalties da CFEM, o que isso mostra? O investimento realizado pelos Royalties apesar de importante, não é suficiente para realização de um desenvolvimento pleno e rentável das atividades de cultura em Parauapebas que acaba tornando-se mais uma atividade, dependente das atividades de mineração presentes no território da cidade e não sendo vista como prioridade

**Tabela 1:** Valor total recebido em royalties, junto ao valor destinado para atividades relacionadas a cultura e o percentual total.

Total de CFEM	Total de CFEM com cultura	Porcentagem do valor total de CFEM destinado à cultura
R\$ 720.000.000,00	R\$ 10.363.500,00	1,44%

**Tabela 2:** Valor dividido dos dois órgãos destinados ao trabalho com a cultura, o percentual de participação da CFEM no orçamento anual de cada um deles e o percentual total de dependência de ambos os órgãos pelos royalties da mineração.

Unidade orçamentária	Valor da receita com a cultura	Valor da receita da CFEM com a cultura	Porcentagem de participação da CFEM na cultura
Secretaria municipal de cultura	R\$ 14.820.000,00	R\$ 10.268.500,00	69,29%
Fundo municipal de cultura	R\$ 295.000,00	R\$ 95.000,00	32,20%
Total	R\$ 15.115.000,00	R\$ 10.363.500,00	68,56%

## 6. CONCLUSÕES

A partir dessa análise de dados do município de Parauapebas, foi possível constatar que as atividades culturais não são uma questão prioritária. Mas, os royalties da mineração são recursos finitos e por vezes oscilantes, levantando o questionamento acerca de outros assuntos. Com a falta de investimentos em outras áreas, a cidade de Parauapebas possui um plano de contingência para uma possível escassez financeira caso aconteça algum contratempo relacionado à extração do minério? Com um possível aumento no investimento financeiro no setor de cultura, quais seriam os benefícios imediatos que seriam alcançados para a cidade? A utilização de royalties no pagamento de dívidas que sempre farão parte da cidade como

(iluminação pública, salários de professores, etc.) pode ser prejudicial à economia local? Por conta dessas perguntas, houve a necessidade de observar o conceito de regionalização pois, ao iniciar o estudo de uma cidade, não basta apenas saber o que acontece mas, por que acontece naqueles moldes, sendo necessário o conhecimento acerca das particularidades do local.

## **7. AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Conselho Nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq) por proporcionar através da bolsa o desenvolvimento dessa pesquisa. Agradeço também ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por fornecer a estrutura necessária para realização da pesquisa. Gostaria também de expressar gratidão aos meus orientadores Fábio Giusti e Maria Green por me guiarem nesse projeto e pela paciência. Por último mas, não menos importante agradeço ao meu querido amigo Evandro Rodrigues que ajudou a tornar o processo de escrita do trabalho.

## **8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

HAESBAERT, R. Regional-global: dilemas da região e da regionalização na geografia contemporânea. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2010. (Região e regionalização: a trajetória de um debate, pp. 15-20 / Considerações finais, pp. 181-196).

LAMOSO, L. P. Um ensaio sobre região e regionalização: desafios epistemológicos e políticos. In: OLIVEIRA, M. et al (orgs). O Brasil, a América Latina e o mundo: espacialidades contemporâneas. Rio de Janeiro: Lamparina: Angepe, Faperj, 2008, pp. 269-279.

LEOPOLDO, E. OpenEdition journals; A teoria regional na atualização da Geografia Crítica contemporânea: a urbanização da fronteira na Amazônia, a região do sul e o Sudeste do Pará. Nº44. Confins: Revista Franco-Brasileira; 2020.

LENCIONI, S. Região e Geografia. São Paulo: EdUSP, 1999. (Introdução)

PARAUPEBAS. Lei n. 4851, de 16 de janeiro de 2020. Parauapebas: Prefeitura de Parauapebas, 2020.

# ESTUDO DA DESSORÇÃO DO GLIFOSATO EM PLYGORSKITA ORGANOFILIZADA POR MEIO DA COMPLEXAÇÃO E DA PIRÓLISE

## STUDY OF GLYPHOSATE DESORPTION IN ORGANOPHILIZED PLYGORSKITE THROUGH COMPLEXATION AND PYROLYSIS

**Júlia Ali Baliú**

Aluna de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas  
9º período, UFRJ Período BIC FAPERJ: outubro de 2022 a julho de 2023  
julinhabaliu@gmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

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

**Tainara Cristina de Assis**

Coorientadora, Química, Doutoranda  
tainara.deassis@gmail.com

### RESUMO

O Glifosato, que é o princípio ativo de diversos herbicidas, vem sendo utilizado na agricultura sem controle. Estudos recentes associaram a exposição a esse agrotóxico com possíveis doenças humanas, por isso, a remediação desse herbicida se torna necessária. A Palygorskita é um argilomineral que apresenta ótima aplicação como agente adsorvente de metais potencialmente tóxicos e de pesticidas. Por esse motivo, a regeneração desse mineral é essencial para a sua capacidade de reaplicação. Sendo assim, foram testados dois métodos de dessorção do Glifosato após os ciclos de adsorção: A complexação do Glifosato com o cobre e a Pirólise. Os resultados obtidos mostraram que as duas técnicas são possíveis para essa aplicação, porém, na segunda, o método se tornou mais eficiente, devido a maior dessorção do Glifosato adsorvido. Isso foi visualizado através dos valores obtidos do  $Q_e$  e das respectivas porcentagens de adsorção após as duas técnicas. Portanto, quando o Glifosato sofre a decomposição a porcentagem da adsorção média foi de 49,66% e o valor do  $Q_e$  de  $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ . Enquanto na complexação obteve-se 39,23% e um  $Q_e$  de  $0,63 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Palavras-chaves:** palygorskita, complexação, pirólise, glifosato.

### ABSTRACT

Glyphosate, which is the active principle of several herbicides, has been used in uncontrolled agriculture. Recent studies have associated exposure to this pesticide with possible human diseases, therefore, remediation of this herbicide becomes necessary. Palygorskite is a clay mineral that has excellent application as an adsorbent agent for potentially toxic metals and pesticides. For this reason, the regeneration of this mineral is essential for its ability to reapplication. Therefore, two methods of glyphosate desorption after the adsorption cycles were tested: Glyphosate complexation with copper and Pyrolysis. The results obtained showed that both techniques are possible for this application, however, in the second one, the method became more efficient, due to the greater desorption of the adsorbed glyphosate. This was visualized through the obtained  $Q_e$  values and the respective adsorption percentages after the two techniques. Therefore, when Glyphosate undergoes decomposition the average adsorption percentage was 49.6599% and the  $Q_e$  value was  $1.11 \text{ mg g}^{-1}$ . While in the complexation it was obtained 39.2290% and  $Q_e$   $0.63 \text{ mg g}^{-1}$ .

**Keywords:** palygorskite, complexation, pyrolysis, glyphosate.

## 1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas são produtos químicos usados para inibir ou controlar o crescimento de vegetação indesejável, como por exemplo as plantas daninhas. Dentre os mais utilizados e mais comercializados, o Glifosato é uma das moléculas que ganham destaque pela sua alta eficiência no combate a essas ervas, a facilidade de seu uso e a flexibilidade na sua aplicação. A utilização do Glifosato representa cerca de 62% do total de herbicidas usados na lavoura (BBC NEWS, 2021), de modo que é necessário o conhecimento a respeito dos testes de toxicidade a fim de estabelecer limites permissíveis para várias substâncias químicas (BERTOLLETI, 1990), o que permite uma utilização mais segura.

Estudos dos últimos anos associam o Glifosato a mais de 26 doenças – que podem ser contraídas pela exposição incorreta ao químico via água (ingestão e banho), ar ou alimentos (MODEFICA, 2022). Em 2015, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), ligada à Organização Mundial da Saúde (OMS), classificou o Glifosato como "provavelmente carcinogênico para humanos - Grupo 2A" (Q&A on Glyphosate, 2016).

Diante dessa problemática, pesquisas recentes indicam que argilominerais podem ser usados para a remoção de Glifosato em efluente aquoso (RODRIGUES, 2018). Sendo assim, é imprescindível destacar a importância da Palygorskita. A Palygorskita é um argilomineral pertencente ao grupo dos filossilicatos. Sua composição química é principalmente de silicato hidratado de alumínio e magnésio, com fórmula química geral  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH) \cdot 4H_2O$ . A presença de microporos e canais em sua estrutura, bem como a natureza alongada das partículas e a sua granulometria fina, conferem uma alta superfície específica a esse argilomineral e capacidade de adsorção de diferentes tipos de espécies (MURRAY, 2000). Dessa forma, é possível entender a grande relevância que esse mineral tem, podendo ser aplicado como agente descolorantes, fluído de perfuração, adsorvente de herbicidas, entre outros.

No entanto, para a aplicação do argilomineral como adsorvente do Glifosato, é necessário que a Palygorskita, primeiramente, seja submetida a uma etapa de organofilização, uma vez que a carga superficial das duas moléculas é negativa na qual é possível promover a mudança na sua carga superficial do argilomineral para positiva (YILMAZ, 2004; Rodrigues, 2019). A adsorção de Glifosato por Palygorskita organofilizada com surfactante CTAB, foi confirmada em trabalhos anteriores (ASSIS, 2023), apresentando resultados satisfatórios, o que indica uma possível aplicação da Palygorskita como remediador de Glifosato em efluentes aquosos e em águas de lavagem.

A fim de regenerar o material adsorvente, possibilitando sua reaplicação, técnicas de dessorção do herbicida do argilomineral vem sendo estudadas, como a complexação com íons metálicos de transição (COUTINHO, 2005) e a queima da matéria orgânica adsorvida por pirólise (BRITO, 2001).

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo, avaliar duas metodologias de dessorção de Glifosato do argilomineral Palygorskita, buscando regenerar o material adsorvente. Posteriormente, aplicar as mesmas amostras em novos ensaios de adsorção para confirmar a possível reaplicação.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma amostra de Palygorskita já organofilizada pelos métodos e condições experimentais, determinadas pela Rodrigues em 2020, foram utilizadas na adsorção de solução de Glifosato 100 ppm, preparada a partir do produto comercial ZAPP QI 620, no qual 1,00g de Palygorskita é colocado em contato no shaker com 20,00 mL de solução, em um tubo falcon por 24 horas (ASSIS, 2023). Optou-se por realizar o experimento em 7 tubos falcons para melhores comparações de resultados.

Posteriormente, centrifugou-se à 5000 r.p.m., em seguida, separou-se a Palygorskita do sobrenadante por filtração em funil de vidro e papel de filtro. O sobrenadante foi encaminhado para análises futuras para quantificação de Glifosato.

Na próxima etapa, 3 dos 7 tubos contendo a Palygorskita reagiram por 2 horas no shaker com 20,0 mL de Cobre 400 ppm (pH em torno de 5,90 ajustado com acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Enquanto nos outros 3, a amostra foi transferida para os cadinhos e levados à mufla a 200°C (BRITO, 2001) por 1:30 hora, onde ocorreu a pirólise.

Por último, realizou-se o segundo ciclo de adsorção nos 6 tubos nas mesmas condições e centrifugação. Sendo assim, todos os sobrenadantes foram encaminhados para a quantificação do Glifosato de forma indireta, a partir das concentrações de fósforo (ICP OES).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de Glifosato foi feita de forma indireta pela técnica de espectrometria de absorção atômica com plasma indutivamente acoplado e, por uma relação molar de 1:1 entre a o Glifosato e o fósforo, a quantificação desse herbicida é obtida multiplicando a concentração de fósforo por 5,46. A seguir na tabela 1 e 2 estão os dados obtidos na quantificação do Glifosato em cada sobrenadante e os resultados do primeiro ciclo de adsorção em porcentagem, respectivamente.

**Tabela 1:** Concentrações do Glifosato nos sobrenadantes.

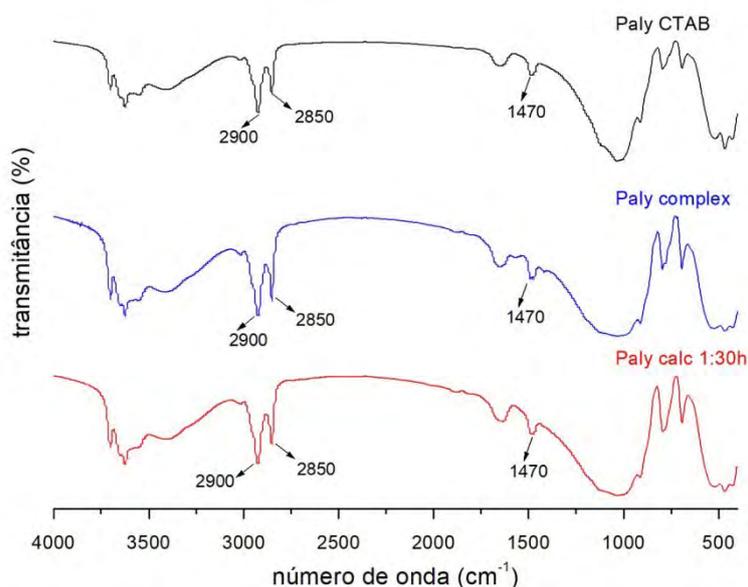
Amostras	P	Glifosato
100 ppm	14,7	80,262
ADS 1	0,52	2,8392
ADS 2	0,51	2,7846
ADS 3	0,48	2,6208
ADS 4	0,52	2,8392
ADS 5	0,5	2,73
ADS 6	0,52	2,8392
ADS 7	0,52	2,8392
ADS. CALC. ADS 1	8,6	46,956
ADS. CALC. ADS 2	6,8	37,128
ADS. CALC. ADS 3	6,8	37,128
ADS. COMPLEX. ADS 1	9	49,14
ADS. COMPLEX. ADS 2	9	49,14
ADS. COMPLEX. ADS 3	8,8	48,048

**Tabela 2:** Porcentagem de adsorção do Glifosato no 1º ciclo.

Amostras	%ADS
ADS 1	96,46259
ADS 2	96,53061
ADS 3	96,73469
ADS 4	96,46259
ADS 5	96,59864
ADS 6	96,46259
ADS 7	96,46259

Diante desses resultados, percebe-se que a média de adsorção do primeiro ciclo foi  $96,53061 \pm 0,19\%$  (Tabela 2), indicando resultados satisfatórios, considerando que quase todo o Glifosato disponível no meio pode ser adsorvido pela Palygorskita, e comprovando o grande poder de sorção que esse argilomineral tem. Além disso, o  $Q_e$  calculado para essa etapa foi de  $1,549548 \text{ mg g}^{-1}$ .

As amostras submetidas às metodologias de complexação e pirólise foram analisadas através da técnica de espectrometria vibracional na região do infravermelho. Os espectros obtidos para as três amostras são apresentados na Figura 1. É possível observar que após as metodologias de dessorção, as bandas características aos carbonos secundários presentes na estrutura do surfactante CTAB, nas regiões de  $2.920$ ,  $2.850$  e  $1.470 \text{ cm}^{-1}$  (WANG e WANG, 2019). Indicando que após as metodologias o surfactante continua adsorvido na superfície do argilomineral, possibilitando a reaplicação do mesmo em novos ciclos de adsorção. Abaixo, na Tabela 3, observam-se os resultados referentes às etapas de regeneração.



**Figura 1:** Espectros infravermelhos (IV) da amostra organofilizada (Paly CTAB) e das amostras após as metodologias de pirólise (Paly calc 1:30h) e complexação (Paly complex).

**Tabela 3:** Porcentagem da adsorção de Glifosato em Palygorskita após a calcinação e a complexação.

Amostras	%ADS	Amostras	%ADS
ADS. CALC. ADS. 1	41,4966	ADS. COMPLEX. ADS 1	38,77551
ADS. CALC. ADS 2	53,7415	ADS. COMPLEX. ADS 2	38,77551
ADS. CALC. ADS 3	53,7415	ADS. COMPLEX. ADS 3	40,13605

A partir dos resultados, é possível dizer que na técnica de Calcinação, onde o Glifosato sofreu a decomposição, a porcentagem da adsorção média foi de  $49,6599 \pm 7,069595\%$  e o valor do  $Q_e$  é de  $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ . Enquanto na complexação obteve-se  $39,2290 \pm 0,785511\%$  e  $0,63 \text{ mg g}^{-1}$ . Em comparação da eficiência da regeneração, os valores mostram que houve uma queda de 28,39% no  $Q_e$  da adsorção quando foi utilizada a Calcinação e de 59,35% na complexação, logo, se mostra mais eficaz para ser aplicada com o propósito de regenerar a Palygorskita. Portanto, espera-se que para a técnica da Pirólise, o Glifosato tenha conseguido uma maior dessorção, possibilitando a regeneração melhor do mineral para os novos ciclos.

## 5. CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir dos cálculos, que os dois métodos (Complexação e Pirólise) apresentados no estudo são eficientes na dessorção do Glifosato. Entretanto, em comparação da eficiência da regeneração, os valores mostram que houve uma queda de 28,39% no  $Q_e$  da adsorção quando foi utilizada a Calcinação e de 59,35% na complexação, logo, se mostra mais eficaz para ser aplicada com o propósito de regenerar a Palygorskita.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à FAPERJ pela bolsa e auxílio financeiro ao projeto, a Co-orientadora e Doutoranda Tainara de Assis (PEMM-UFRJ) e ao meu Orientador Dr. Luiz Carlos Bertolino por me darem todo o suporte necessário, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e aos técnicos do CETEM.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUILERA, J. Glifosato de A a Z: Agrotóxico Mais Utilizado na Produção de Algodão é Associado a Mais de 26 Doenças. Modifica, Revista eletrônica, 15 de outubro de 2022. Disponível em: <https://www.modifica.com.br/glifosato-agrotoxico-algodao-26-doencas/#:~:text=Estudos%20dos%20C3%BAltimos%20anos%20relacionam,de%20fetos%20e%20mortalidade%20infantil.>

ASSIS, T.C. Modificação da Palygorskita da Região de Guadalupe-PI para a Remediação Ambiental. 2023. p.131. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2023.

BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais na grande São Paulo. Ciência e Cultura, 1990. p. 271-277.

CARRANÇA, T.O. Agrotóxico mais usado do Brasil está associado a 503 mortes infantis por ano. BBC NEWS, São Paulo, Revista eletrônica, 27 de maio de 2021. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-57209799#:~:text=V%C3%ADdeos-,Agrot%C3%B3xico%20mais%20usado%20do%20Brasil%20est%C3%A1%20associado%20a,infantis%20por%20ano%2C%20revela%20estudo&text=O%20glifosato%20C3%A9%20o%20agrot%C3%B3xico%20mais%20popular%20do%20Brasil.>

COURS, A.T. Q & A on Glyphosate. International Agency for Reserach on Cancer, IARC, 16 de março de 2016. Disponível em: [https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/11/QA\\_Glyphosate.pdf](https://www.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/11/QA_Glyphosate.pdf).

COUTINHO, C.F.B; MAZO, L.H. Complexos metálicos com herbicida Glifosato: Revisão. Química Nova, vol. 28, n. 6, p 1038-1045, 2005.

NODARI, O.R.; HESS, C.S. Campeão de vendas, cientificamente o Glifosato é um agrotóxico perigoso. Revista eletrônica de extensão 2020; 17 (35); 2-18.

RODRIGUES, P.V. Aplicação de Palygorskita na Adsorção de Glifosato em Efluente Aquoso. Tese de Conclusão de Curso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro; 2018. p. 21-23.

RODRIGUES, P.V.; SILVA, F.A.N.G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; TEIXEIRA, V.G.; ASSIS, T.C.; BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C.; Adsorption of Glyphosate by Palygorskite. 2022. p. 13. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2022.

YILMAZ et al., 2004; ANIRUDHAN et al., 2007; PAIVA et al., 2008; KOSWOJO et al., 2010; SAKAR et al., 2012b; ZHUANG, et al., 2017. Incompleto.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 280, p.27-35, 2004.

WANG, C.C; WANG, S; ZHU, Y; MA, R. The improvement of inverted perovskite solar cells by the introduction of CTAB into PEDOT:PSS. Journal Solar Energy, vol. 188, p.28-34, 2019.

# EFEITOS DO FOGO NA BASE PÉTREA DO MONUMENTO PÉTREO A PEDRO ÁLVARES CABRAL

## FIRE'S EFFECTS AT THE BASE OF THE MONUMENT TO PEDRO ÁLVARES CABRAL

**Julianna Machado de Souza Santos**

Aluno de Graduação em Geologia, 5º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2022 a julho de 2023  
jnmachado0211@gmail.com

**Roberto Carlos Ribeiro**

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

**Rosana Elisa Coppedê Silva**

Co-orientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.  
rosanacoppede@gmail.com

### RESUMO

Os incêndios em monumentos pétreos no Brasil têm sido cada vez mais frequentes, como o incidente que afetou drasticamente o Museu Nacional em 2018 e no Monumento a Pedro Álvares Cabral, ambos no Rio de Janeiro, afetando diretamente a composição mineralógica dos mesmos. Baseado nisso, o presente trabalho teve como objetivo descrever e identificar as alterações físico-mecânicas do gnaiss facoidal presente no pedestal do monumento a Pedro Álvares Cabral que sofreu o incêndio e verificar o comportamento de leptinito são submetido à altas temperaturas. Para tal, foram realizadas análises de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura- MEV, determinação dos índices físicos, determinação da dureza, avaliação da velocidade ultrassônica e determinação colorimétrica da rocha do monumento e em amostras de leptinito são, antes e após serem submetidos à altas temperaturas (800°C, 1.000°C, 1.200°C), em diferentes tempos de exposição (1, 2, 3 e 4h) e também com diferentes métodos de resfriamento (em água e ao ar). Os resultados indicam que o facoidal foi quebrado pela dilatação/pressão da alta temperatura, assim como no Leptinito, com mudança de cor nos feldspatos contra mudança de cor da biotita e granada, fraturas não penetrantes e aumento da rugosidade, nas amostras frescas. Além disso, a densidade aparente foi de 2.692kg.m<sup>-3</sup> nas amostras são para 2.625kg.m<sup>-3</sup> nas amostras do monumento, a porosidade aparente aumentou de 0,71% para 1,38%, e absorção de água, aumentou de 0,26% para 0,52% e o resultado da dureza média reduziu-se de 800HLD nas amostras são para 450HLD nas queimadas. A velocidade ultrassônica reduziu-se de 3000m.s<sup>-1</sup> para 500 m.s<sup>-1</sup> paralelo à foliação e 600m.s<sup>-1</sup> perpendicular à foliação. Tais resultados, indicam alterações substanciais na rocha após serem submetidas à altas temperaturas.

**Palavras-chaves:** incêndios, gnaiss facoidal, altas temperaturas.

### ABSTRACT

Fires in stone monuments in Brazil have been increasingly frequent, such as the incident that drastically affected the National Museum in 2018 and the Monument to Pedro Álvares Cabral, both in Rio de Janeiro, directly affecting their mineralogical composition. Based on this, the present work aimed to describe and identify the physical-mechanical alterations of the facoidal gneiss present on the pedestal of the monument to Pedro Álvares Cabral that suffered the fire and to verify the behavior of leptinite when subjected to high temperatures. For this, analyzes were carried out X-ray diffraction analyzes, scanning electron microscopy - SEM, determination of physical indices, determination of hardness, evaluation of ultrasonic velocity and colorimetric determination of the monument rock and in samples of leptinite are, before and after being

subjected to high temperatures (800°C, 1,000°C, 1,200°C), in different exposure times (1, 2, 3 and 4h) and also with different cooling methods (in water and in air). The results indicate that the facoidal was broken by the dilation/pressure of the high temperature, as well as in the Leptinite, with color change in the feldspars against color change in the biotite and garnet, non-penetrating fractures and increased roughness, in the fresh samples. Furthermore, the apparent density went from 2,692kg.m<sup>-3</sup> in the healthy samples to 2,625kg.m<sup>-3</sup> in the monument samples, the apparent porosity increased from 0.71% to 1.38%, and water absorption increased from 0.26% to 0.52% and the average hardness result reduced from 800HLD in healthy samples to 450HLD in burned ones. The ultrasonic velocity was reduced from 3000m.s<sup>-1</sup>. for 500 m.s<sup>-1</sup> parallel to foliation and 600m.s-1 perpendicular to foliation. Such results indicate substantial changes in the rock after being subjected to high temperatures.

**Keywords:** fire, facoidal gneiss, leptinito gneiss.

## 1. INTRODUÇÃO

O Monumento a Pedro Álvares Cabral (Figura 1) localizado na cidade do Rio de Janeiro representa a tríade que “oficializou” a descoberta do Brasil, com uma escultura composta por Pedro Álvares, Pero Vaz e o Frei Henrique Soares, inaugurado em 1900 para comemorar o quarto centenário da chegada do navegador luso e foi confeccionada por Rodolfo Bernadelli, composta por embasamento em gnaiss Facoidal de 10 m de altura onde está fincada a escultura de bronze. Após ser incendiada (Figura 2) por protestos políticos, a rocha do monumento sofreu alterações que precisavam ser identificadas e mapeadas, para conhecer a profundidade dos danos causados ao patrimônio e orientar futuras ações de restauração (SILVA et al., 2023).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é identificar e descrever as alterações das propriedades físico-mecânicas da rocha do monumento exposta ao incêndio e amostras de leptinitos são submetidas à altas temperaturas.

## 3. METODOLOGIA

Foram estudadas em laboratório amostras de rochas desprendidas do monumento de Pedro Álvares Cabral (Figura 3A) e vinte e quatro amostras cúbicas de um leptinito são do acervo do CETEM (figura 3B). Foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura- MEV em equipamento Hitachi TM3030Plus com detetor EDS (Bruker Quantax 70), determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água por meio da norma ABNT NBR 15845-2, determinação da dureza superficial por meio de aparelho Equotip 3, Proceq, avaliação da velocidade ultrassônica de ondas p – UPV utilizando-se um PUNDIT PL-200 da Proceq e determinação colorimétrica com colorímetro CieLab, Spectroguide Sphere Gloss, BYK Gardner.

As amostras cúbicas de leptinito foram aquecidas em mufla em diferentes temperaturas (800°C, 1.000°C, 1.200°C), com quatro tempos de permanência (1, 2, 3 e 4 horas) e dois métodos de resfriamento diferentes, ar e água fria, realizando-se as mesmas avaliações realizadas com as amostras de Pedro Álvares Cabral.



**Figura 1:** Monumento Pedro Álvares Cabral.



**Figura 2A:** Monumento pós-incêndio **2B** detalhe da esfoliação da rocha.



**Figura 3:** (A) Amostras Pedro Álvares Cabral e (B) Amostras cúbicas de Leptinito.

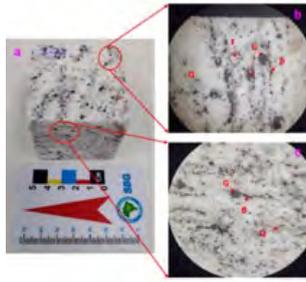
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais danos observados por meio de lupa estereoscópica foram fissuras, alterações de cor e perda de minerais, observados leptinito e na amostra de Cabral devido à exposição a altas temperaturas. Na amostra de facoidal do monumento, foram observadas fraturas, esfoliação, perda de material, depósitos negros e manchas de óleo. Os grandes cristais de feldspato apresentam fissuras. A parte interna apresenta algumas manchas na frente, mas sem alterações aparentes no verso (Figura 4). Já nas amostras de Leptinito submetidas a 800 °C, a rocha se dilatou, mas, quando esfriou, contraiu-se, e foi possível observar algum afrouxamento nos contatos. As rochas que permaneceram por quatro horas nessa temperatura apresentaram maior desenvolvimento de trincas. A cor da biotita mudou para dourado e as amostras ficaram avermelhadas, pela oxidação térmica de minerais com ferro, e mais branca, devido ao intenso fraturamento do quartzo (SIPPEL et al., 2007; VAZQUEZ et al., 2016; SCIARRETA et al., 2021).

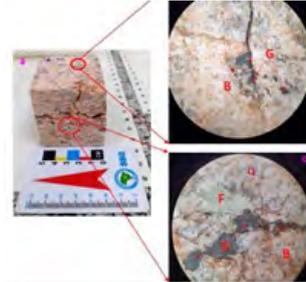
As amostras resfriadas ao ar mostraram uma tonalidade mais vermelha em comparação com as resfriadas com água, que eram mais brancas.

Fraturas foram observadas nas superfícies das amostras resfriadas a ar e na água, principalmente seguindo os planos de foliação, e fraturas propensas ao desprendimento de material foram observadas, principalmente nas amostras resfriadas ao ar.

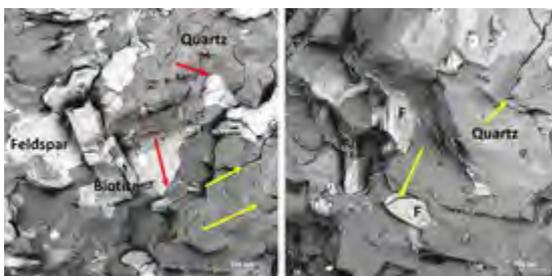
Após o resfriamento das amostras a 1.200 °C (Figura 5), danos foram visíveis em todas as amostras, sendo que as resfriadas ao ar pareciam estar em pior estado. Fraturas e perda de minerais também foram observadas nas amostras resfriadas com água, embora as fraturas tenham sido menos extensas em comparação com as amostras resfriadas ao ar, indicando uma maior redução na rigidez aparente. As análises de difração de raios X na facoidal identificaram a presença de diferentes minerais, como quartzo, k-feldspato, microclina, sanidina, anortita e biotita. A presença de diversos tipos de minerais indica a ocorrência de uma temperatura muito alta durante o incêndio. Na Figura 6 observa-se no MEV a propagação de microfissuras no facoidal e fissuras intragranulares (grãos de quartzo-quartzo e feldspato-feldspato), além de fissuras intergranulares (contatos quartzo-feldspato). Na Figura 7 observa-se o detalhe do contato granada-quartzo com uma fratura e granada-biotita-quartzo sem fratura da amostra de leptinito submetida a 1.200°C por duas horas e resfriada naturalmente



**Figura 4:** Corte normal da superfície queimada, depósitos externos de fumaça e cinzas (a); zona de oxidação térmica (b); e fissuras no feldspato (c). B: biotita, Q: quartzo e F: feldspato.



**Figura 5:** Amostra submetida a 1200 °C e resfriado naturalmente: a) Ruptura da amostra, b) e c) granadas ficaram cinza e biotita dourada, intensificando a formação de fissuras.



**Figura 6:** Imagens de MEV das microfissuras intragranulares (setas amarelas) e intergranulares (setas vermelhas) de Facoidal. F: feldspato.

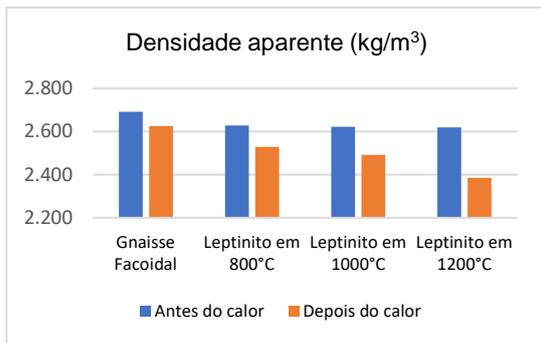


**Figura 7:** Detalhe do contato granada/quartzo no leptinito a 1.200°C (2h).

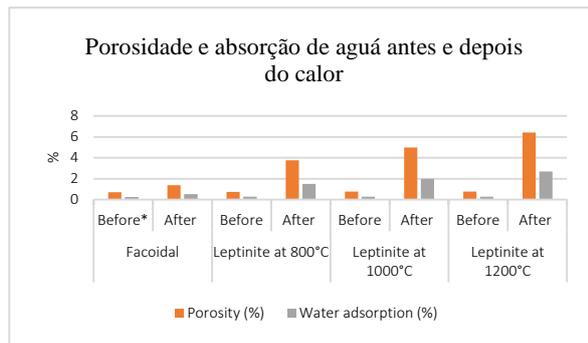
Em relação aos resultados colorimétricos, todas as amostras apresentaram deslocamento nos eixos colorimétricos  $a^*$  e  $b^*$  após o aquecimento, resultando em uma coloração avermelhada devido à oxidação térmica de minerais com ferro. Nas amostras resfriadas ao ar a 1.000 e 1.200°C, ocorreu um clareamento significativo na cor.

Não foram observadas diferenças aparentes na variação de cor entre os métodos de resfriamento a 800°C. A partir de 1.000°C, houve um grande aumento no parâmetro  $L^*$ , resultando em mudanças perceptíveis ao olho humano com uma variação total de cor ( $\Delta E^*$ ) de 4,9 a 11,1.

Os resultados de porosidade e absorção de água estão apresentados respectivamente, nas Figuras 8 e 9. Pode-se verificar um aumento dessas propriedades, em todas as amostras, principalmente no leptinito, devido a diferentes condições de aquecimento, composição e estrutura mineralógica e pela maior presença de quartzo, resultando em expansão térmica que gerou fraturas visíveis. O facoidal, com menor teor de quartzo e estrutura diferente, apresentou menos fraturas, o que leva a menor índice de porosidade e absorção de água, comparado com o leptinito. Estudos anteriores mostraram que o coeficiente de expansão térmica é maior em rochas com maior teor de quartzo e granulometria média. O tempo de exposição ao calor também contribuiu para o aumento das rachaduras. Também é possível observar que para o leptinito, a densidade diminuiu com o aumento da temperatura, refletindo o desenvolvimento de trincas e fraturas. A densidade aparente do facoidal foi um pouco inferior ao valor de referência ( $2.692 \text{ kg/m}^3$ ), mas não pode ser atribuída apenas ao fogo, devido à condição prévia desconhecida da rocha.



**Figura 8:** Densidade aparente das amostras antes e depois do aquecimento.



**Figura 9:** Porosidade e adsorção de água das amostras antes e após o aquecimento

\*Valor de referência do Facoidal de Castro et al., 2020.

Em termos de dureza, o valor de referência, segundo Castro et al (2020) de superfície Leeb para o facoidal é  $800 \pm 100$  HLD. As medições da amostra do monumento resultaram em  $331 \pm 153$  (escala externa) e  $428 \pm 90$  (escala interna). Para as amostras de leptinito, a dureza da superfície caiu de  $802 \pm 22$  para  $331 \pm 76$  HLD e após o aquecimento, uma redução de mais de 50% desse parâmetro. Németh et al. (2021) também verificaram uma redução de 60% no valor de dureza do resalto após um tratamento de aquecimento de 750°C. Os valores de dureza individuais obtidos não permitiram a identificação de nenhuma diferença significativa entre os grupos por tempo de residência ou método de resfriamento.

A velocidade da onda ultrassônica (UPV, onda p) para o Facoidal e o Leptinito de referência é de cerca de 4.000 m/s. O efeito da rachadura nas amostras de Facoidal queimadas e Leptinito aquecidas foi demonstrado pelas baixas UPVs medidas: 500 m/s paralela à foliação e 600 m/s ortogonal à foliação para o Facoidal, e 800 m/s paralela à foliação e 600 m/s ortogonal à foliação para o Leptinito.

## 5. CONCLUSÕES

A exposição ao fogo no facoidal no monumento a Pedro Álvares Cabral no Largo da Glória claramente gerou danos em sua estrutura. Macroscopicamente, eles se refletem em rachaduras visíveis (fraturas), esfoliação, perda de material (arredondamento das bordas), depósitos (fumaça e cinzas) e manchas (óleo). Nas amostras estudadas em laboratório, foi possível identificar rachaduras intragranulares e intergranulares nas imagens de MEV-EDS. A densidade aparente foi um pouco menor do que a da rocha sã, e a porosidade e a adsorção de água foram um pouco maiores, mas com valores semelhantes para as peças externas e internas. A identificação de sanidina por DRX aponta para uma alta temperatura do incêndio. A condição dessa pedra antes do incêndio é desconhecida, portanto, serão necessárias mais investigações.

A exposição do leptinito a altas temperaturas no forno mufla resultou em mudanças intensas de cor em todos os espécimes. Todas as amostras ficaram manchadas de vermelho devido à oxidação do ferro, pelo menos até certo ponto, e embranqueceram. Essas mudanças de cor foram mais acentuadas com o aumento da temperatura. Também foi observado que as amostras resfriadas a ar eram mais vermelhas do que as resfriadas a água, que se tornaram mais brancas.

A densidade e a intensidade das rachaduras aumentaram com o aumento da temperatura: foram observadas rachaduras intragranulares e intergranulares em todas as amostras, e fraturas visíveis se desenvolveram a 1.000 °C e 1.200 °C. A biotita tinha uma aparência estufada e sua cor ficou dourada. A cor das granadas ficou cinza-escuro, e alguns cristais se quebraram na temperatura máxima. O quartzo estava intensamente fraturado e até parecia vitrificado. As transformações minerais e as diferenças na expansão térmica causaram um aumento volumétrico e iniciaram rachaduras na pedra, ativando planos de clivagem e foliação. A densidade aparente diminuiu em até 10%, e a porosidade e a absorção de água aumentaram em 900%. A dureza da superfície foi reduzida para menos da metade o que significa que, após um incêndio, essas pedras podem colocar em risco a estabilidade de edifícios históricos se tiverem uma função estrutural.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

NÉMETH, A., ANTAL, Á., TÖRÖK, Á. Physical Alteration and Color Change of Granite Subjected to High Temperature. *Appl. Sci.* 2021, 11, 8792. <https://doi.org/10.3390/app11198792>.

SCIARRETTA, F.; ESLAMI, A.L.; BEAUCOUR, J.; NOUMOW'E, A. (2021). State-of-the-art of construction stones for masonry exposed to high temperatures, *Constr. Build. Mater.* 304 (2021) 124536.

SILVA, R.E.C.; CASTRO, N. F.; PIACESI, B.F.C.; RIBEIRO, R.C.C.; SANTOS, J.M.S. (2023). Investigation of the effects of fire on stone materials: the rio de janeiro case, 7th Global Stone Congress 2023, Batalha, Portugal, June 18 - 23, 2023.

SIPPEL, J.S.; SIEGESMUND, T.; WEISS, K.H. Nitsch, and M. Korzen. 2007. Decay of natural stones caused by fire. *Geological Society, London, Special Publications* 271:139-51. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2007.271.01.15>.

VAZQUEZ, P.; BENAVENTE, D.; MONTIEL, D.; GOMEZ-HERAS, M. Mineralogical Transformations in Granitoids during Heating at Fire-Related Temperatures. *Appl. Sci.* 2022, 12, 188. <https://doi.org/10.3390/app12010188>.

# **ANÁLISE SWOT: UMA ABORDAGEM PRELIMINAR SOBRE A AVALIAÇÃO DE MATERIAIS DE IMPORTÂNCIA ECONÔMICA PROVENIENTES DOS REEE**

## **SWOT ANALYSIS: A PRELIMINARY APPROACH TO THE EVALUATION OF MATERIALS OF ECONOMIC IMPORTANCE FROM E-WASTE**

**Kimberly Ribeiro Pazenhagem Lima**

Aluna de Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais, 3º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: de junho a agosto de 2023  
kimberly.rpl@gmail.com

**Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas**

Orientadora, Administradora, D.Sc  
efreitas@cetem.gov.br

**Lúcia Helena Xavier**

Coorientadora, Bióloga, D.Sc  
lxavier@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Grande interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento de novas alternativas para a gestão e destinação dos resíduos provenientes de equipamentos eletroeletrônicos (EEE). O objetivo principal deste artigo é verificar o potencial dos minerais críticos e estratégicos provenientes dos resíduos eletroeletrônicos (REEE), uma vez que, minimizar os impactos do descarte desses resíduos ao meio ambiente, por meio de fluxos circulares, é possível devido a recuperação de materiais a partir de fontes secundárias, tornando uma solução para a gestão dos resíduos eletroeletrônicos, reinserindo esses recursos como matéria-prima em novos ciclos produtivos. A pesquisa propõe a aplicação da matriz SWOT como ferramenta para a tomada de decisão, ajudando a compreender e analisar os processos que envolvem a circularidade dos minerais estratégicos e críticos provenientes dos resíduos eletroeletrônicos. Os resultados mostram que a economia circular emerge como uma solução potencial, para novos modelos de negócio sustentáveis, e efetiva mitigação dos impactos resultantes de uma gestão ineficiente dos resíduos eletroeletrônicos.

**Palavras-chaves:** SWOT; economia circular; resíduos eletroeletrônicos.

### **ABSTRACT**

Great interest has been demonstrated in the development of new alternatives for the management and disposal of waste from electrical and electronic equipment (EEE). The main objective of this article is to assess the potential of critical and strategic minerals derived from electronic waste (E-waste) since minimizing the environmental impacts of disposing of these waste materials through circular flows is feasible by recovering materials from secondary sources. This approach becomes a solution for the management of electronic waste by reintroducing these resources as raw materials into new production cycles. This study proposes the application of the SWOT matrix as a decision-making tool, aiding in understanding and analyzing the processes involved in the circularity of strategic and critical minerals from electronic waste. The results indicate that the circular economy emerges as a potential solution, enabling new sustainable business models and effective mitigation of the impacts resulting from inefficient electronic waste management.

**Keywords:** SWOT; circular economy; e-waste.

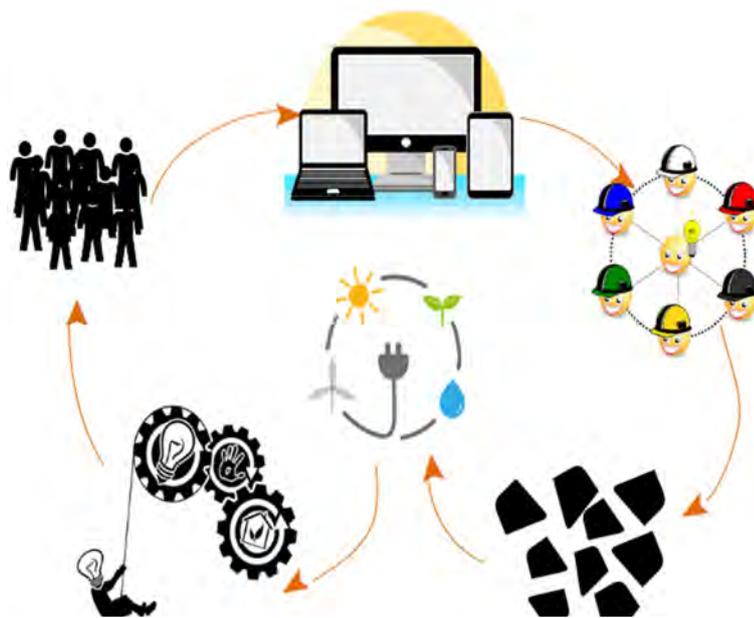
## 1. INTRODUÇÃO

A expansão populacional associada as constantes inovações tecnológicas, tem como consequência o aumento da geração de resíduos, resultando em impactos negativos ao meio ambiente e a saúde humana, a partir de descartes inadequados. Dentro desses resíduos gerados, há os resíduos eletroeletrônicos (REEE), que possuem em sua composição minerais com alto valor agregado (OTTONI e XAVIER, 2019), que quando são descartados na natureza, há desperdício dessa matéria-prima.

Esses minerais possuem grande aplicação no desenvolvimento de produtos de produtos eletrônicos. E devido à crescente demanda no desenvolvimento de novas tecnologias cujas ofertas estão sob riscos consideráveis de suprimento pela finitude dos recursos naturais, explorados de forma excessiva, a necessidade de recuperação desses minerais tem sido vista como uma alternativa para diminuir a exploração mineral, uma vez que a atividade de exploração mineral é causadora de significativo impacto ambiental (MECHI e SANCHES, 2010).

Atualmente, os sistemas produtivos funcionam em processo linear, “extrair-produzir-usar-descartar”, o que não é sustentável devido à exploração excessiva de recursos naturais e a geração de resíduos que não recebem novos usos e se acumulam de forma exponencialmente.

Desta forma, a adoção de novas práticas de produção e consumo que possam dar um novo sentido aos produtos, ampliando sua utilização e mantendo os materiais em circularidade, é fundamental para assegurar a integridade ambiental, representando uma força motivadora para promover o uso de minerais presentes nos resíduos eletroeletrônicos (Figura 1).



Fonte: Elaborado pelas autoras, 2023.

**Figura 1:** A circularidade.

A circularidade dos recursos está presente nesta agregação de valores que possibilita a recuperação de valor a partir de recursos antropogênicos, ou seja, materiais secundários. Assim, a economia circular (EC) pode ser percebida como uma solução para a gestão eficiente dessa categoria de resíduo (FREITAS e XAVIER, 2022), fazendo parte da proposta de desconstruir o conceito de resíduo, ressignificando um produto que chega ao término de seu ciclo como recurso.

## 2. OBJETIVO

Analisar, de forma preliminar, o potencial de minerais economicamente importantes, provenientes dos REEE, como potencial matéria-prima secundária.

## 3. METODOLOGIA

A abordagem metodológica englobou a revisão da literatura sobre resíduos eletroeletrônicos, economia circular e materiais de importância econômica para o Brasil, seguida do levantamento dos dados que foram utilizados, posteriormente, nas análises realizadas neste trabalho, caracterizando-se como um estudo descritivo e analítico. A estruturação da análise SWOT tem como objetivo auxiliar o processo decisório para o setor de exploração de minerais economicamente ativos no Brasil. A estrutura metodológica encontra-se esquematizada na Figura 2.



Fonte: Elaborada pelas autoras, 2023.

**Figura 2:** Estrutura metodológica da pesquisa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise SWOT ressalta as oportunidades, forças, fraquezas e ameaças dos minerais recuperados a partir dos REEE como materiais secundários. A análise teve como objetivo contribuir para o processo decisório, sob a perspectiva de contribuir para consolidar a EC no segmento da gestão dos resíduos tecnológicos. Os resultados da avaliação dos elementos da análise SWOT estão descritos abaixo (Figura 3).

## ANÁLISE SWOT DA MINERAÇÃO URBANA A PARTIR DE REEE



Fonte: Elaborada pelas autoras, 2023.

**Figura 3:** Apresentação da análise SWOT do potencial de minerais economicamente importantes recuperados dos REEE no Brasil

A análise SWOT, se apresenta como uma significativa ferramenta de gestão e tomada de decisão, com base em informações sobre a recuperação dos minerais oriundos dos REEE. Desta forma, representando um fator de importância para consolidar a EC no Brasil, possibilitando garantir novas práticas sustentáveis e conduzir novos hábitos produtivos e de recuperação de valor a partir de materiais secundários.

## 5. CONCLUSÃO

Acredita-se que a análise SWOT, pode favorecer a implementação da EC em diversos setores e em seus processos produtivos. Neste caso, no que tange os resíduos eletroeletrônicos, a EC exerce um papel significativo sobre os fatores que abrangem a gestão e geração de resíduos e a forma como são dispostos e tratados, recuperando valor por meio da circularidade dentro da cadeia produtiva. As alternativas de recuperação de minerais a partir de fontes secundárias podem contribuir para o fornecimento de materiais necessários, inclusive, para a transição energética (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2022).

## 6. AGRADECIMENTOS

As minhas orientadoras e coorientadora, Emmanuelle Soares e Lúcia Xavier, por proporcionarem muito aprendizado. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo apoio financeiro em forma de concessão de bolsas aos autores, para a Iniciação Científica e ao Centro de Tecnologia mineral - CETEM pelo apoio tecnológico (115799/2023).

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

FREITAS, E.S.C; XAVIER, L.H. Gestão de resíduos eletroeletrônicos: estudo de caso dos institutos de ciência, tecnologia e inovação (ICT/MCTI). Congresso de Gestão de Operações e Projetos em Organizações Públicas (GOOP).Brasília, 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2022) The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions. Paris: IEA.

MECHI, A.; SANCHES, D.L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. Estudos Avançados, São Paulo, vol. 24, n. 68, p. 209-220, 2010.

OTTONI, M; XAVIER, L.H. Circularity in the management of waste electrical and electronic equipment (e-waste): contributions to urban mining in Brazil. XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2019.

# **ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE RESINA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DE ROCHAS AGLOMERADAS**

## **ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE TYPE OF RESIN ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF AGGLOMERATED STONES**

**Lahís Menon de Almeida**

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas, 9º período  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Período bolsa iniciação científica FAPES: setembro de 2022 a agosto de 2023  
lahismenon18@gmail.com

**Monica Castoldi Borlini Gadioli**

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

### **RESUMO**

A indústria de rochas ornamentais está em constante crescimento e possui grande produção no Brasil, principalmente no estado do Espírito Santo, onde se concentra a maior produção do país. O Brasil faz parte do grupo de países que mais produzem rochas ornamentais no mundo. O Espírito Santo, por sua vez, permanece na liderança de principal Estado exportador brasileiro. As rochas aglomeradas surgem como uma alternativa sustentável para aproveitar esses resíduos, proporcionando benefícios ambientais e econômicos. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tipo de resina das rochas aglomeradas produzidas com resíduos de rochas ornamentais (quartzito) em uma distribuição granulométrica fina. Foram fabricadas rochas aglomeradas de 200 x 200 mm com resinas PUV e Epóxi, e realizados ensaios de caracterização tecnológica a fim compreender as suas propriedades físico-mecânicas e avaliar a sua capacidade de uso. Os índices físicos analisados foram a densidade, absorção de água, porosidade e ensaio de resistência à flexão. Os resultados indicaram que as rochas aglomeradas produzidas com a resina PUV e com a resina Epóxi foram semelhantes, ou seja, o tipo de resina aparentemente não influenciou nas propriedades físicas e mecânicas. A utilização da carga mineral com a faixa granulométrica fina indica que apesar da diminuição da granulometria resultar em uma rocha aglomerada com um aspecto mais liso, a utilização de uma faixa granulométrica muito fina não é recomendada, uma vez que os resultados foram inferiores aos comparados com a literatura.

**Palavras-chave:** rochas ornamentais, resina, rochas aglomeradas.

### **ABSTRACT**

The ornamental stone industry is constantly growing and has a large production in Brazil, mainly in the state of Espírito Santo, where the largest production in the country is concentrated. Brazil is part of the group of countries that produce the most ornamental stones in the world. Espírito Santo, in turn, remains in the leadership of the main Brazilian exporting State. Agglomerated stones emerge as a sustainable alternative to take advantage of these wastes, providing environmental and economic benefits. Thus, the objective of this study was to evaluate the influence of the type of resin in agglomerated stones produced with ornamental stone waste (quartzite) in a fine granulometric distribution. Agglomerated stones of 200 x 200 mm were manufactured with PUV and Epoxy resins, and technological characterization tests were carried out in order to understand their physical-mechanical properties and evaluate their usability. The physical indices analyzed were density, water absorption, porosity and flexural strength test. The results indicated that the agglomerated stones produced with the PUV resin

and with the Epoxy resin were similar, that is, the type of resin apparently did not influence the physical and mechanical properties. The use of mineral filler with a fine granulometric range indicates that, despite the decrease in granulometry resulting in an agglomerated stone with a smoother appearance, the use of a very fine granulometric range is not recommended, since the results were lower than those compared to the literature.

**Keywords:** ornamental stones, resin, agglomerated stones.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um grande produtor de rochas ornamentais, sendo que durante os períodos de janeiro a maio de 2023, suas exportações somaram-se US\$ 427,3 milhões e um volume de 703,8 mil toneladas. (ABIROCHAS, 2023). De acordo com a (CHIODI FILHO, 2018) o Brasil ocupa a 4<sup>o</sup> posição de países que mais produziram rochas naturais, sendo responsável por 7% da produção mundial do setor de rochas.

As exportações brasileiras de materiais rochosos artificiais no período janeiro-maio de 2022, somaram 4,5 mil toneladas e US\$ 6,3 milhões, com variação de respectivamente 6,3% e 16,1% frente ao mesmo período de 2021. O Brasil exportou esses materiais para 15 países em 2022, com preço médio de US\$ 1.410/toneladas. (ABIROCHAS, 2022).

Mais de 90% dos investimentos do parque industrial brasileiro do setor de rochas ornamentais são realizados no estado do Espírito Santo. O Estado se tornou líder absoluto na produção nacional de rochas, exibindo grande potencial geológico, desenvolvido por meio de investimentos em pesquisas, tecnologias de extração e beneficiamento. (SARDOU FILHO, et al. 2013).

Na mineração de rochas ornamentais, durante os processos de extração e beneficiamento, ocorre uma grande geração de resíduos. Em um maciço rochoso de 30 m<sup>3</sup>, são aproveitados apenas 10 m<sup>3</sup> em forma de bloco, o restante é armazenado na forma de resíduos. Esses resíduos normalmente são blocos fora de padrão, irregulares e com defeitos, pedaços de blocos, lascas de rochas e casqueiros. (VIDAL, et al. 2014).

Uma alternativa econômica e sustentável é o uso desses resíduos como matéria-prima para a fabricação de compósitos, como as rochas aglomeradas, colaborando assim, para a diminuição de resíduos que são descartados no meio ambiente buscando não só reduzir o descarte inapropriado, mas também desenvolver produtos ecológicos com potencial de valor agregado. Essas iniciativas refletem o modelo da Economia Circular, no qual os materiais são reutilizados, recuperados e reciclados visando um ciclo fechado e resíduo zero (LEITE et al., 2021; GADIOLI et al., 2021)

Por serem materiais de aplicação na construção civil e apresentarem como principais características sua qualidade e beleza, torna-se fundamental à execução de ensaios de caracterização tecnológica, com o objetivo de compreender as suas propriedades físico-mecânicas. A aplicação de granulometrias finas como carga mineral se dá principalmente pelo meio industrial. As resinas PUV e resina Epóxi desempenham um papel fundamental na fabricação de rochas aglomeradas, proporcionando uma série de benefícios importantes como alta resistência química e mecânica, durabilidade e estabilidade nas rochas aglomeradas além de, atuar como um agente de ligação, unindo os componentes da mistura e aderindo maior coesão estrutural ao material. No entanto, é necessário averiguar a qualidade da rocha aglomerada produzida e avaliar a sua capacidade de uso.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tipo de resina das rochas aglomeradas produzidas com resíduos de rochas ornamentais (quartzito) em uma distribuição granulométrica fina e posteriormente, avaliar suas propriedades físicas e mecânicas.

## 3. METODOLOGIA

Para a fabricação das rochas aglomeradas, foi utilizado os resíduos finos de rochas ornamentais, denominados como quartzitos, provenientes do beneficiamento por meio da tecnologia tear multifios. O material foi peneirado para a obtenção de partículas grossas (0,063 mm de diâmetro até 0,053 mm) e médias (0,053 mm de diâmetro até 0,044 mm) e finas (diâmetro menor do que 0,044 mm).

Foi utilizado dois tipos de resina: resina Epóxi e resina poliuretano vegetal (PUV) oriunda do óleo de mamona, bi componente, isenta de solventes, estabelecida pela mistura de um componente A (pré-polímero) e um componente B (poliól), com características de impermeabilidade, elasticidade e estabilidade fisico-química.

### 3.1. Produção das Rochas aglomeradas

Foi produzida rochas aglomeradas com 90% em peso de resíduos (66,6% de partículas grossas, 16,66% de partículas médias e 16,66% de partículas finas) e 15% de resina.

O resíduo foi colocado no misturador juntamente com a resina para ser homogeneizado. Em seguida, a mistura foi colocada em um molde e encaminhada à prensa, onde permaneceu por 40 minutos em uma temperatura de 60°C (para resina PUV) e 20 minutos em uma temperatura de 90°C (para resina Epóxi) para compactação dos grãos, pelo método de vibro-termo-compressão a vácuo. A prensa utilizada produz placas de rochas aglomeradas de 200 x 200 mm. Após as placas serem compactadas e retirada da prensa, foi realizado a pós cura. A placa foi colocada em uma estufa para a realização da pós-cura da resina durante um período de 4 (quatro) dias, sendo 3 (três) dias à 60°C e 1 (um) dia à 80°C (para resina PUV) e 5 (cinco) horas à 60°C (para resina Epóxi).

### 3.2. Execução dos ensaios de Índices Físicos e Resistência à Flexão

Foram realizados os ensaios de densidade aparente, absorção de água e porosidade nas placas de rochas aglomeradas produzidas, utilizando a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013).

Para determinação da densidade aparente, absorção de água e porosidade, foram preparados corpos de prova de 50mm x 50 mm.

As rochas produzidas foram colocadas para secar em uma estufa a  $(70 \pm 5)$  °C até alcançar massa constante durante um intervalo de  $(24 \pm 1)$  h. Alcançada à massa constante, os corpos de prova foram armazenados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e em seguida pesados, obtendo-se assim a massa seca ( $M_{sec}$ ).

Em seguida, os corpos de prova foram colocados em uma bandeja e ficaram submersos e cobertos por 2 cm de água em um período de  $(48 \pm 1)$  h. As placas foram retiradas da água, secas com pano úmido e pesadas individualmente no ar ( $M_{sat}$ ). Após a determinação do  $M_{sat}$ , cada amostra foi imersa na água e pesada, para a determinação da massa submersa ( $M_{sub}$ ). Dessa forma foi possível calcular a densidade aparente ( $\rho$ ), a absorção de água ( $\alpha$ ) e a porosidade ( $\eta$ ) por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente.

$$\rho = \frac{M_{sec}\rho_{H_2O}}{(M_{sat} - M_{sub})} \quad (1)$$

$$\alpha = \left( \frac{M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \right) 100 \quad (2)$$

$$\eta = \left( \frac{M_{\text{sat}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sat}} - M_{\text{sub}}} \right) 100 \quad (3)$$

Foi realizado o ensaio de resistência à flexão 3 (três pontos) de acordo com a norma EN 14617-2 (AENOR, 2008). Foi usado 9 (nove) corpos de prova com dimensões de 200mm x 50 mm e espessura conforme os métodos de produção. O ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica Forney modelo F-502F-CPILOT, com capacidade de 50 kN e taxa de carregamento de 0,25MPa/s. Dessa forma foi possível calcular a Resistência à Flexão por meio da equação 4.

$$\sigma_{\text{RF}} = \frac{3 Fl}{2 bh^2} \quad (4)$$

Os resultados do trabalho foram comparados com os apresentados por Agrizzi, et al. (2022). Os autores produziram rochas aglomeradas utilizando as resinas PUV e epóxi e com carga mineral quartzito na mesma proporção deste trabalho. Entretanto os autores utilizaram uma faixa granulométrica diferente, onde o diâmetro das partículas grossas é de 2,38-2,00 mm, média 2,00-0,063 mm e fina < 0,063mm.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por meio dos ensaios de índices físicos e resistência à flexão realizados nas rochas aglomeradas produzidas.

**Tabela 1:** Resultado dos ensaios de índices físicos e resistência à flexão das rochas aglomeradas produzidas com resina PUV e epóxi.

Ensaio	Agrizzi et al. (2022)			
	PUV	Epóxi	PUV	Epóxi
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,61±0,04	1,65±0,05	2,22±0,04	2,35±0,03
Absorção D'água (%)	3,00±0,47	3,15±1,02	0,31±0,13	0,38±0,15
Porosidade Aparente (%)	5,00±0,73	5,16±1,58	0,14±0,06	0,16±0,06
Resistência à Flexão (MPa)	7,65±1,38	6,26±1,45	10,77±0,64	27,96±1,86

Analisando a Tabela 1, nota-se que os resultados dos índices físicos (densidade aparente, absorção de água e porosidade) e resistência a flexão para as rochas aglomeradas produzidas com a resina PUV e com a resina Epóxi foram semelhantes, ou seja, o tipo de resina aparentemente não influenciou nas propriedades físicas e mecânicas das rochas produzidas. Pelo resultado do trabalho de Agrizzi et al. (2022), verifica-se que os valores de índices físicos também foram semelhantes para ambas as resinas, o resultado mais discrepante foi em relação a resistência a flexão.

Comparando os resultados das propriedades físico e mecânicas das rochas aglomeradas produzidas neste trabalho com as de Agrizzi et al. (2022), observa-se que para todos os ensaios a qualidade das rochas produzidas foram inferiores as apresentadas por Agrizzi et al. (2022). Dessa forma, apesar da diminuição da granulometria resultar em uma rocha aglomerada com um aspecto mais liso, a utilização de uma faixa granulométrica muito fina não é recomendada, uma

vez que os resultados foram bem inferiores. Assim, a utilização de carga mineral com diâmetro de partículas maior, aparentemente tem a capacidade de incorporar melhor os resíduos na resina, produzindo uma rocha aglomerada com melhores valores de resistência à flexão, densidade aparente, absorção de água, e porosidade.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se então que, a utilização de carga mineral com diâmetro de partículas maiores tem a capacidade de incorporar os resíduos na resina de forma mais eficiente, resultando em rochas aglomeradas com melhores valores de resistência à flexão, densidade aparente, absorção de água e porosidade. Portanto, é recomendado considerar o uso de cargas minerais com diâmetros de partículas maiores para melhorar a qualidade das rochas aglomeradas.

Verificou-se também que o tipo de resina não exerceu uma influência direta na qualidade do material produzido. Sendo assim, a produção de rochas aglomeradas a partir dos resíduos de quartzito é uma alternativa ambientalmente adequada de destinação para estes resíduos que são gerados na ordem de milhões de toneladas e que representam um grande impacto ambiental, além de ser possível obter um produto competitivo comercialmente.

## 6. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES, pelo apoio financeiro e bolsa concedida. À minha orientadora Monica Castoldi Borlini Gadioli e aos pesquisadores Mariane Costalonga de Aguiar, Rondinelli Moulin Lima e Alan Dutra Pedruzzi pelo apoio e ensinamentos na realização dos estudos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – Balanço das exportações e importações de matérias rochosos naturais e artificiais de ornamentação de revestimento no período de janeiro-maio de 2022.

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – Balanço das exportações e importações de rochas janeiro-maio de 2023.

AENOR – ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

AGRIZZI, C.P.; CARVALHO, E.A.S.; BORLINI GADIOLI, M.C.; BARRETO, G.N.S.; DE AZEVEDO, A.R.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. (2022). Comparação entre matrizes poliméricas sintéticas e biodegradáveis no desenvolvimento de pedra artificial à base de resíduo de quartzito. *Sustentabilidade*, 14 (11), 6388.

CHIODI FILHO, C. Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2018.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.D.; GIORI, A.J.N.; PAZETO, A.D.A.; FERNANDES, M. C.S. (2021). Rochas aglomeradas: uma alternativa tecnológica e ambiental para a utilização dos resíduos de rochas ornamentais.

LEITE, F.R; ANTUNES, M.L.P; SILVA, D.A.L; RANGEL, E.C; CRUZ, N.C. DA. An ecodesign method application at the experimental stage of construction materials development: A case study in the production of mortar made with ornamental rock wastes. In: *Construction and Building Materials*, 2021.

SARDOU FILHO, R.; MATOS, G.M.M.D.; MENDES, V.A.; IZA, E.R.H.D.F. (2013). Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. CPRM.

UNE-EN 14617-6 – Pedra aglomerada. Métodos de ensaio. Parte 2: Determinação da resistência à flexão, 2008.

VIDAL, F.W.H.; AZEVEDO, H.C.A.; FERNÁNDEZ CASTRO, N. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2014, p.435-490.

# **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS PARA PRODUÇÃO DAS ROCHAS AGLOMERADAS**

## **STUDY OF THE INFLUENCE OF OPERATIONAL VARIABLES FOR THE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONES**

**Leandro Marçal Fonseca Couto**

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas, 8º período  
Instituto Federal do Espírito Santo  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: outubro de 2022 a outubro de 2023  
leandromarcalbd@hotmail.com

**Rondinelli Moulin Lima**

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

**Mônica Castoldi Borlini Gadioli**

Coorientadora, Engenharia Química, D.Sc.  
mborlini@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo, setor que está se desenvolvendo e crescendo cada vez mais no país. A geração de resíduos no processo de produção das rochas ornamentais é um dos principais problemas na área, onde ocorre a perda de aproximadamente um terço do bloco original, na transformação deste para chapas. Dessa forma, as rochas aglomeradas surgem como uma alternativa inovadora na reutilização destes resíduos, pois elas são compostas basicamente de agregados naturais misturados com uma resina polimérica. Entretanto, poucos estudos tem se empenhado em analisar a influência das condições operacionais na produção das rochas aglomeradas. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi o estudo e análise das variáveis operacionais utilizadas na produção das rochas aglomeradas. Primeiramente foi realizado a caracterização dos resíduos por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). Depois, com intuito de avaliar a influência da pressão, temperatura e tempo de prensagem, as placas foram produzidas seguindo um planejamento fatorial  $2^k$ . A resistência à flexão das rochas produzidas foi utilizada como variável resposta do planejamento. Os ensaios de FRX demonstraram que o resíduo do casqueiro é composto primordialmente de quartzito, enquanto do tear multifio sugere a presença de pequenas concentrações de resíduo de mármore. A condição operacional com 35°C, 10 tons e 2h produziu uma rocha aglomerada com resistência de 23,10 MPa, superior que as rochas aglomeradas da literatura. A análise do planejamento fatorial  $2^k$  indicou que nenhuma das condições operacionais analisadas influenciou significativamente na resistência a flexão.

**Palavras-chave:** resíduos, rochas ornamentais, rochas aglomeradas.

### **ABSTRACT**

Brazil is one of the largest producers of ornamental stones in the world, a sector that is developing and growing more and more in the country. The generation of waste in the production process of dimension stones is one of the main problems in the area, where approximately one third of the original block is lost when it is transformed into slabs. In this way, agglomerated stones appear as an innovative alternative in the reuse of these residues, as they are basically composed of natural aggregates mixed with a polymeric resin. However, few studies have been engaged in analyzing the influence of operational conditions in the production

of agglomerated stones. Thus, the objective of this work was the study and analysis of the operational variables used in the production of agglomerated stones. First, the characterization of the residues was carried out using X-Ray Fluorescence Spectrometry (FRX). Then, in order to evaluate the influence of pressure, temperature and pressing time, the plates were produced following a 2k factorial design. The bending strength of the produced stones was used as a planning response variable. The FRX tests showed that the waste from the casqueiro is primarily composed of quartzite, while from the multiwire loom it suggests the presence of small concentrations of marble waste. The operational condition with 35°C, 10 tons and 2h produced an agglomerated stone with flexural strength of 23.10 MPa, higher than the agglomerated stones in the literature. Analysis of the 2k factorial design indicated that none of the operational conditions analyzed significantly influenced flexural strength.

**Keywords:** waste, ornamental stones, agglomerated stones.

## 1. INTRODUÇÃO

O mercado brasileiro tem dado cada vez mais valor às rochas aglomeradas, que estão sendo amplamente utilizadas na construção civil. As importações desses materiais superam em dobro as rochas naturais, o que reflete sua importância no mercado nacional. De acordo com a ABIROCHAS (2022), as importações brasileiras de rochas aglomeradas alcançaram US\$ 54,7 milhões e 94 milhões de toneladas, registrando um aumento de 39,7% e 35,8%, respectivamente, em comparação com 2020.

Um dos principais desafios na cadeia produtiva das rochas ornamentais é a alta geração de resíduos, resultando em grandes perdas de matéria-prima, que podem chegar a 83%. No Brasil, estima-se que sejam produzidas cerca de 20 milhões de toneladas de resíduos grossos nas pedreiras e 2,5 milhões de toneladas de resíduos finos nas indústrias, sendo que 2 milhões de toneladas vêm apenas do estado do Espírito Santo (VIDAL et al., 2014). Esse problema é agravado pelo fato de que a maior parte desses resíduos é destinada a aterros, onde se acumulam e podem trazer desafios no futuro para sua remoção.

Uma alternativa para o aproveitamento dos resíduos de rochas ornamentais é a sua utilização na produção de rochas aglomeradas. Essas rochas são compostas por uma pequena porcentagem de material polimérico, geralmente resina, e uma alta porcentagem de agregados naturais, como quartzo, granito, cristais de vidro, entre outros (REVUELTA, 2021). Dessa forma, os resíduos podem ser empregados como agregados naturais.

Lee et al. (2005) estudaram o efeito da pressão de compactação, condição de vácuo e frequência de vibração, nas propriedades físicas de rochas aglomeradas fabricadas com resíduo de vidro. De acordo, quando se utilizou uma pressão de compactação de 14,7 MPa, frequência de vibração de 33,3 Hz e vácuo de 50 mmHg, produziu a melhor rocha aglomerada, com 148,8 MPa de resistência a compressão e 0,02% de absorção de água.

Entretanto, não existem muitos estudos que se empenharam em analisar a influência das variáveis operacionais na produção das rochas aglomeradas e há uma necessidade de aproveitar os resíduos de rochas ornamentais.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar e avaliar a influência de diferentes variáveis operacionais na produção das rochas aglomeradas, fabricadas utilizando resíduo de rochas ornamentais.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais

Para fabricação das rochas aglomeradas foi utilizado como matéria prima o resíduos de rochas ornamentais proveniente da extração (casqueiro) e do beneficiamento (tear multifio). O resíduo coletado do casqueiro, foi moído e peneirado em duas granulometrias, grossa (2,38 a 0,707 mm) e média (0,707 a 0,063 mm). Já para a granulometria fina (<0,063mm) foi utilizado o resíduo proveniente do tear multifio.

#### 3.2 Caracterização dos Resíduos de Rochas Ornamental

Para se obter um melhor conhecimento a respeito dos resíduos, realizou-se a caracterização dos materiais coletados por meio de análise de Fluorescência de Raios-X (FRX).

A composição química das amostras foi determinada utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) no espectrômetro WDS modelo Axios Max (Panalytical), localizado no CETEM, em Cachoeiro de Itapemirim. As pastilhas foram preparadas utilizando uma prensa automática VANEON, com ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) como aglomerante, na proporção de 1:0,3-2,0g da amostra seca a 105°C por 12 horas e 0,6g de ácido bórico. Os resultados semiquantitativos estão expressos em % (peso), calculados como óxidos normalizados a 100%.

#### 3.3 Produção das Rochas Aglomeradas

Para a fabricação das rochas aglomeradas seguiu-se a proporção de partículas grossas, médias e finas recomendado por Agrizzi et al. (2022), onde utilizou-se de 66,66% de partículas grossas, 16,67% de partículas médias e 16,67% de partículas finas. Essa carga mineral foi misturada com 10% da resina poliuretana vegetal, derivada do óleo de mamona.

A mistura foi colocada em um molde e levado à uma prensa hidráulica com aquecedor acoplado, onde foi possível realizar o controle da variação da pressão (P) e temperatura (T), além de cronômetro para a medição do tempo de compactação (Tp).

Para analisar a influência das condições operacionais, seguiu-se de um planejamento fatorial  $2^k$ , conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Planejamento fatorial  $2^k$  utilizado para analisar a influência das variáveis operacionais.

Nº Placas	T (°C)	P (tons)	Tp (h)
1	35	10	1
2	35	10	2
3	35	20	1
4	35	20	2
5	65	10	1
6	65	10	2
7	65	20	1
8	65	20	2

Cada rocha produzida tem dimensões de 200 x 200 mm e espessura de 15mm e após sua produção, elas foram destinadas a uma estufa para realização da pós-cura da resina, ficando três dias com 60°C e um dia a 80°C.

#### 3.4 Resistência a Flexão

A resistência a flexão das placas foi utilizada como variável resposta do planejamento fatorial  $2^k$ . Primeiramente as placas foram cortadas em corpos de prova de 200x50 mm e depois seco em estufa a 70°C durante 24 h. A resistência a flexão foi determinada em uma prensa EMIC da linha DL, seguindo as condições da norma europeia EN 14617-2.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as composições químicas dos resíduos analisados, casqueiro e tear multifio. Nota-se para que a alta concentração de óxido de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) está associada com a fase cristalina do quartzo. Percebe-se que para o resíduo do tear multifio apresenta uma concentração menor de óxido de sílica e uma concentração maior de óxido de cálcio (CaO) e de perda por calcinação (PPC), quando comparado com o casqueiro. Isso sugere uma possível presença de resíduos de mármore, uma vez que rochas carbonáticas apresentam em sua composição principalmente CaO e MgO, e a PPC se deve provavelmente pela decomposição térmica dos carbonatos.

**Tabela 2:** Composição química do casqueiro e do tear multifio.

Resíduo	Composição química (%)					
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	*PPC
Casqueiro	97,70	0,771	0,465	0,213	0,186	0,52
Tear Multifio	89,5	1,28	1,83	-	2,28	4,64

Os resultados de resistência a flexão para cada condição operacional do planejamento fatorial 2k, são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Resultado do planejamento fatorial 2<sup>k</sup>.

Nº Placas	T (°C)	P (tons)	Tp (h)	Resistência a Flexão (MPa)
1	35	10	1	16,72 ± 0,92
2	35	10	2	23,10 ± 0,57
3	35	20	1	21,53 ± 0,57
4	35	20	2	19,51 ± 0,67
5	65	10	1	18,78 ± 1,13
6	65	10	2	18,28 ± 0,19
7	65	20	1	15,42 ± 0,70
8	65	20	2	22,32 ± 0,90

Analisando a Tabela 3 nota-se que a placa 2, onde foi produzida com 35°C de temperatura, 20 tons de pressão e 1 hora de tempo foi a que apresentou a maior resistência à flexão (23,10 MPa). Destaca-se também as placas 3 e 8 que apresentaram resultados próximos da placa 2.

Agrizzi et al. (2022) desenvolveram rochas aglomeradas com 85% de resíduo de quartzito e 15% de resina poliuretana vegetal. Para a fabricação das placas os autores utilizaram uma temperatura de 80°C, pressão de 10 tons e encontraram uma resistência à flexão de 10,77±0,64 MPa. Já Gomes et al. (2022), utilizando 85% de resíduo de granito e 15% de resina poliuretana, nas condições operacionais de temperatura 80°C, pressão de compactação de 10 tons e tempo de 20 minutos, produziram uma rocha aglomerada com resistência à flexão de 17,31±0,82 MPa. Dessa forma, nota-se que para algumas condições operacionais apresentado na Tabela 3 foi possível produzir rochas aglomeradas com uma resistência à flexão superior que as apresentadas por Agrizzi et al. (2022) e Gomes et al. (2022).

Os resultados da Tabela 3 foram utilizados para calcular a significância estatística dos efeitos das condições operacionais sobre a resistência à flexão das placas aglomeradas. A significância de cada parâmetro foi determinada por meio da técnica de regressão associada à análise de variância, utilizando 5% como nível de significância ( $\alpha=0,05$ ).

A análise estatística do planejamento fatorial 2k (Tabela 3) forneceu que nenhuma das variáveis operacionais (temperatura, pressão e tempo) influenciaram significativamente na resistência à flexão. Entretanto, o modelo de regressão apresentou um R<sup>2</sup> de apenas 0,40, ou seja, o modelo não explica de forma adequada toda a variabilidade dos dados. No trabalho de Lee et al. (2008), os autores encontraram que a pressão de compactação foi mais determinante da resistência a

compressão quando comparada com as outras condições operacionais analisada (frequência de vibração e vácuo). Ainda segundo os autores as outras duas condições tiveram mais influência na densidade das rochas aglomeradas produzidas.

## **5. CONCLUSÕES**

Foi realizado a caracterização dos resíduos de quartzito utilizados na produção das rochas aglomeradas. Observou-se que o resíduo do casqueiro apresenta uma alta concentração de óxido de sílica, enquanto o resíduo do tear multifio sugere a presença do processamento de outros tipos de rochas ornamentais, como o mármore.

Foi fabricado rochas aglomeradas utilizando resíduo de quartzito e resina poliuretana vegetal sob diferentes condições operacionais. Verificou-se que quando utilizou uma temperatura de 35°C, pressão de 10 tons e 2 horas de tempo de prensagem produziu a placa com maior resistência a flexão (23,10 MPa).

Por meio da análise estatística verificou-se que nenhuma das condições operacionais analisadas influenciou significativamente na resistência à flexão das rochas produzidas. Entretanto, devido ao baixo coeficiente de regressão acredita-se que talvez outros fatores possam influenciar na qualidade de rocha e que também seja necessário realizar réplicas no planejamento para se ter uma maior confiabilidade no resultado apresentado.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo nº 160645/2022-0), à Monica Castoldi Borlini Gadioli, Mariane Costalonga de Aguiar, Rondinelli Moulin Lima, Alan Dutra Pedruzzi pelo apoio e ensinamentos na realização dos estudos e aos técnicos do LABRO/NR-ES.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações / Importações Brasileiras. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>. Acesso em: Jul. 2023.

AGRIZZI, C.P. CARVALHO, E.A.S.; GADIOLI, M.C.B.; BARRETO, G.N.S.; DE AZEVEDO, A.R.G.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C.M.F. Comparison between Synthetic and Biodegradable Polymer Matrices on the Development of Quartzite Waste-Based Artificial Stone. *Sustainability*, vol. 14, 2022.

GOMES, M.F.P.M.; CARVALHO, E.A.S.; BARRETO, G.N.S.; RODRIGUEZ, R.J.S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C.M.F. Development of Sustainable Artificial Stone Using Granite Waste and Biodegradable Polyurethane from Castor Oil. *Sustainability*, vol. 14, 2022.

LEE, M.Y.; CHANG, C.H.; LIN, J.D.; SHAN, M.Y.; LEE, J.C. Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction, *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, p. 583-587, 2008.

REVUELTA, M.B. *Construction Materials: Geology, Production and Applications*. 1ª ed. Springer, Switzerland. 602p, 2021.

VIDAL, W.H.; DE AZEVEDO, H.C.A.; CASTRO, N.F. *Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento*, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2014.

# **MAPEAMENTO DA DETERIORAÇÃO DO CALCÁRIO LIOZ NO CONVENTO SANTO ANTÔNIO, RIO DE JANEIRO.**

## **MAPPING THE DETERIORATION OF LIOZ LIMESTONE IN THE CONVENT SANTO ANTÔNIO, RIO DE JANEIRO**

**Lívia Manuela Gomes Caetano**

Aluna de Graduação em Geologia, 5º período, UFRJ  
Período PIBIC /CETEM: setembro de 2022 a julho de 2023  
liviscamanu@gmail.com

**Nuria Fernández Castro**

Orientadora, Enga. de Minas, M.Sc.  
ncastro@cetem.gov.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Coorientador, Eng. Químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O Convento de Santo Antônio, localizado no Largo da Carioca, no centro do Rio de Janeiro, Brasil, é um dos mais antigos e importantes conjuntos coloniais remanescentes na cidade. Diversas rochas foram utilizadas na sua construção, destacando-se o Calcário Lioz, um calcário cretáceo microcristalino e fossilífero de Portugal, designado Pedra do Patrimônio pela União Internacional de Ciências Geológicas – IUGS. Foram identificadas e avaliadas por colorimetria as diversas variedades de Lioz utilizadas no piso, parapeitos, cercaduras bem como em ornamentos, uma fonte e uma mesa nas dependências da sala do lavabo, sacristia e claustro. As formas de deterioração da pedra foram mapeadas seguindo o glossário do ICOMOS: fissuras, colonização biológica, danos de origem mecânica, riscas, lascagem, sujidade, aspecto brilhante, perda de matriz e destacamento. Este mapeamento é muito importante para identificar os agentes de deterioração atuantes e assim auxiliar na tomada de decisão durante uma conservação-restauro.

**Palavras-chave:** calcário lioz, formas de deterioração, convento Santo Antônio.

### **ABSTRACT**

The Convent of Santo Antônio, located in Largo da Carioca, in the centre of Rio de Janeiro, Brazil, is one of the city's oldest and most important remaining colonial complexes. Several rock types were used for its construction, with particular emphasis on Lioz Limestone, a cretaceous microcrystalline and fossiliferous limestone from Portugal and designated as a Heritage Stone by the International Union of Geological Sciences - IUGS. The varieties of Lioz used in the floor, parapets, and door frames, as well as in ornaments, a fountain and a table found in the lavatory room, sacristy, and cloister, were identified and evaluated by colourimetry. The decay patterns of the stone were mapped following the ICOMOS glossary: cracks, biological colonization, mechanical damage, scratches, chipping, soiling, glossy aspect, loss of matrix and peeling off. This mapping is crucial for identifying the active deterioration agents and assisting in decision-making during conservation and restoration processes.

**Keywords:** lioz limestone, decay patterns, convent of Santo Antônio.

## 1. INTRODUÇÃO

O calcário Lioz é uma pedra explotada em Portugal desde o Império Romano. Devido a sua extensa utilização durante o reinado de Dom João V, recebeu o título de “Pedra Real”. No Brasil, foi amplamente utilizada como material de construção ou ornamentação em muitos prédios históricos em diversos estados, como por exemplo: Amazônia, Ceará, Rio de Janeiro e São Paulo. Na cidade do Rio de Janeiro, num inventário preliminar, foram identificados 34 prédios tombados em esfera federal ou municipal, que possuem o calcário Lioz em suas fachadas, pisos, ornamentos, marcos, lápides, igrejas, prédios públicos e privados, chafarizes, fontes, entre outros (MOZER et al., 2022). Em 2018, o calcário Lioz foi reconhecido como Pedra do Patrimônio Global (HS) pela União Internacional de Ciências Geológicas (IUGS) devido à sua importância histórica e cultural ao longo do tempo. As formas de alteração comumente observadas no calcário Lioz e práticas de restauro empregadas em sua conservação são amplamente estudadas em Portugal (RODRIGUES, 2022), um ambiente que difere muito do clima tropical e com influência da poluição encontrados no centro do Rio de Janeiro.

O Convento de Santo Antônio, cuja pedra fundamental foi lançada em 4 de junho de 1608, é uma das mais antigas edificações do Rio de Janeiro. Utiliza calcário Lioz em pisos, paredes, pias batismais, altares, sacadas, fontes e até em uma antiga cisterna. É importante analisar o estado de alteração da pedra, relacionando-o ao tempo de exposição, visto que foi usada em ambientes internos e externos. Dessa forma, pode-se avaliar como os processos intempéricos químicos e físicos afetaram a pedra em diferentes áreas de uso.

## 2. OBJETIVO

Mapear o estado de degradação do calcário Lioz do Convento Santo Antônio, por meio de observação e realização de análises não destrutivas para servir de subsídio técnico-científico à conservação e restauração de monumentos construídos e ornamentados com essa rocha.

## 3. METODOLOGIA

A pesquisa foi sendo desenvolvida através de pesquisas bibliográficas e visitas de campo no sítio histórico, o Convento Santo Antônio, com o intuito de identificar os tipos de rochas utilizados e suas formas de uso, além de mapear as alterações observadas seguindo a terminologia do Glossário Ilustrado das Formas de Deterioração da Pedra (ICOMOS, 2008). Complementarmente, foram realizadas medições de cor e brilho, representadas no espaço CIELab pelos parâmetros  $L^*$  (de preto a branco, escala 0-100),  $a^*$  (de verde a vermelho, escala de -60 a 60) e  $b^*$  (de azul a amarelo, escala de -60 a 60) que permitem calcular outros como tom ( $H^*$ ), saturação ( $C^*$ ) e diferenças totais de cor ( $\Delta E^*$ ), considerando-se perceptíveis ao olho humano a partir de 3-5 unidades. com espectrofotômetro *Sphere Guide Gloss*, da marca BYK Gardner, observador D65 e ângulo  $10^\circ$ , na Sala do Lavabo, com o propósito de analisar possíveis alterações cromáticas ao comparar com dados obtidos no próprio cômodo ou com outros estudos colorimétricos sobre a rocha.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A disposição estrutural do convento é marcada por uma forte manifestação do Barroco na arquitetura religiosa colonial, o que nos diz também sobre a história do Rio de Janeiro. A construção do convento até o que é conhecido nos dias de hoje foi lenta, gradual, os Livros de Tombo relatam que o terreno levou cerca de oito meses para ser preparado e o edifício foi construído com cal e rochas do próprio morro (CARVALHO et al., 2011), o Leptinito. Contudo, podemos ver outro padrão na parte interna do convento, enquanto o Leptinito se manteve na parte do embasamento e nas colunas de sustentação, as ornamentações deram vez para mármore portugueses, com destaque do calcário Lioz. O calcário Lioz é amplamente distribuído nas dependências do convento. O presente estudo abrangeu a sala do lavabo, a

sacristia e o claustro, todos presentes no chamado Primeiro Convento, construído de 1608 a 1750 (CARVALHO et al., 2011), onde diversas variedades de Lioz foram utilizadas, junto com outros mármore também portugueses, em menor quantidade.

O Lioz é um calcário cretáceo microcristalino encontrado em Lisboa e arredores. Essa rocha é notavelmente rica em fósseis, cuja disposição única confere padrões ornamentais distintos. Os fósseis predominantes consistem principalmente em Rudistas Bivalves, Gastrópodes e *Thalassinoides*, que indicam um ambiente de formação caracterizado por águas rasas, quentes e claras, típicas de recifes (MOZER et al., 2022). O calcário Lioz apresenta diferentes colorações, que estão relacionadas à presença e concentração de óxido de ferro e minerais argilosos. Dentre as muitas variedades comercializadas, as mais conhecidas são a de cor bege clara, Lioz Bege ou Clássico, a amarela como Amarelo Negrais e a rosa como Encarnadão. O Lioz Bege é o de melhor qualidade, embora seja muito comum uma variação denominada Chainette que pode apresentar estilólitos e que assim como o Amarelo Negrais e o Encarnadão possui maior quantidade de minerais argilosos e óxidos de ferro, o que resulta em uma menor resistência (RODRIGUES 2022).

#### **4.1. Claustro**

O claustro integra o primeiro convento, construído em 1608 e suas galerias eram cobertas por telhas vãs até 1707, quando receberam forros; e ao redor das mesmas, havia pequenas capelas para uso exclusivo dos frades (CARVALHO et al., 2011). O Lioz foi identificado em diferentes variações no cômodo: o Encarnadão reveste a maior parte do piso, onde há também antigas lápides de Chainette, e o Clássico em brasões talhados na pedra que são dispostos na parede. No piso do claustro foi observada intensa perda de matriz, majoritariamente no Encarnadão (Fig. 1). Essa perda de matriz pode ser relacionada ao local onde esta rocha foi empregada, um piso onde há quatro séculos circulam pessoas num local exposto à atuação mais intensa do intemperismo, com a ação da água da chuva e da variação de temperatura, comuns no clima tropical da cidade do Rio de Janeiro. Já nos brasões, podemos ver aspecto brilhante e perda do conteúdo do entalhe original.

#### **4.2. Sacristia**

A sacristia, como a conhecemos ainda hoje, é proveniente, provavelmente, das alterações de 1716 até 1718 (CARVALHO et al., 2011). O cômodo exibe exuberância barroca com pisos, paredes e teto ricos em detalhes. O piso possui ornamentações formando deslumbrantes desenhos compostos de embutidos mármoreos com diferentes colorações, identificados, neste trabalho como fundo de Lioz Encarnadão com detalhes geométricos em Azul de Sintra, Lioz Bege, Amarelo de Negrais e Mármore Preto de Estremoz. O Lioz Bege, do tipo Chainette, também é encontrado nos parapeitos e cachorros das janelas e o Clássico nas cercaduras das janelas e portas. As maiores alterações são observadas nas janelas, mais expostas às variações climáticas, e no piso. Nas janelas foram observadas perdas de matriz, aumento da rugosidade, lascagem, riscas e abrasão; já no piso há aspecto brilhante, perda de matriz, riscas, lascagem, assim como uma intensa restauração artística em grande parte do piso utilizando-se de uma recomposição em resina pigmentada com o intuito de imitar a matriz a textura fossilífera das rochas, principalmente a do Encarnadão. Nota-se que há perdas e lascagem em alguns pontos que foram restaurados com resina pigmentada (Fig. 1).

#### **4.3. Sala do Lavabo**

A Sala do Lavabo é um local que permite os sacerdotes lavarem suas mãos antes dos rituais e foi construída no mesmo período da sacristia (CARVALHO et al., 2011). Nesta sala, foi analisada e avaliada por colorimetria a pedra utilizada nas cercaduras das portas, na janela e em duas ornamentações esculpidas em Lioz que ficam dispostas na mesma: uma fonte (lavabo) e uma mesa (Fig. 1).



**Figura 1:** 1) Claustro. 2 e 3) Deterioração do piso do Claustro. 4) Sacristia. 5) Resina descolando. 6) Restauração com resina imitando o padrão fossilífero do Lioz Encarnadão. 7) Foto na Sacristia visando a Sala do Lavabo, fonte em foco.

O lavabo, do século XVIII, é constituído de uma bacia em formato de concha, esculpida em Lioz Encarnadão, sobre há qual uma coluna de Lioz ornamentada, com quatro golfinhos que jorravam água pela boca, e embutidos de mármore azul. No topo há uma escultura feminina representado a pureza. O Lioz dos golfinhos e ornamentos foi identificado como uma variedade do bege, o Azulino, caracterizado pelos fósseis de tom mais escuro ( $L^* = 59,81 \pm 1,72$ ) na matriz bege ( $L^* = 70,87 \pm 2,11$ ), resultando em tom mais escuro ( $L^* = 64,61 \pm 2,31$ ) a respeito do Lioz Clássico ( $L^* = 80,99 \pm 1,91$ ;  $a^* = 1,45 \pm 0,17$ ;  $b^* = 6,34 \pm 1,34$ ), de acordo à referência de Pozo-Antonio e Dionísio (2021). Alguns ornamentos, aparentemente, em locais de apoio das mãos mostraram perda de brilho ( $0,7$  frente a  $2,5$  em outras partes) e escurecimento ( $L^* = 58,31 \pm 0,05$ ).

A bacia apresenta forte descoloração na parte externa e tratamento com resina avermelhada na parte interna. A descoloração se reflete no forte aumento de luminosidade ( $L^* = 72,85 \pm 0,71$ ) e redução do vermelho ( $a^* = 7,16 \pm 1,14$ ) a respeito dos parâmetros de referência da rocha sã ( $L^* = 59,58 \pm 0,95$ ;  $a^* = 15,29 \pm 1,78$ ;  $b^* = 16,97 \pm 1,81$ ), de acordo com Dias (2020). Já na parte interna tratada com resina pigmentada ( $L^* = 55,60 \pm 2,38$ ;  $a^* = 10,98 \pm 1,17$ ;  $b^* = 18,36 \pm 1,57$ ) a cor tem tom mais forte (diferença de tom,  $\Delta H^* = 11,14$ ) e a diferença com a cor de referência é claramente perceptível ( $\Delta E^* = 6,02$ ).

O efeito da descoloração pela incidência de luz pode também ser observado na cercadura da porta próxima da janela, onde o Lioz utilizado é mais claro, e com menor conteúdo em fósseis que os outros ( $L^* = 79,45 \pm 1,68$ ). O mesmo material, utilizado na mesa que se encontra no outro extremo da sala, apresenta valor inferior da luminosidade ( $L^* = 75,08 \pm 0,21$ ). O piso sob a mesa foi identificado como Chainette, encontrando-se bastante alterado ( $L^* = 65,50 \pm 1,40$ ;  $a^* = 3,18 \pm 0,60$ ;  $b^* = 13,27 \pm 1,42$ ), com danos de origem mecânica, depósitos e brilho heterogêneo, variando de 7 a 15 unidades. O mesmo material foi identificado no degrau da porta e nos parapeitos das janelas, mais claro nestas últimas, provavelmente pelo efeito da incidência de luz solar (valores de  $L^* > 70$ ). Destaca-se que em todas as medições realizadas no Lioz Bege, o parâmetro  $b^*$  é maior (10 – 20) do que apresenta a rocha sã ( $6,34 \pm 1,34$ ) e o encontrado em outros monumentos históricos (8 – 10) por Ribeiro et al. (2018), mostrando uma tendência ao amarelamento, bem pela oxidação mineral, bem pela alteração de resinas ou ceras que possam ter sido usados na conservação.

Quanto às alterações, algumas já citadas, em todos os casos foi possível observar perdas de material, fissuras, lascagem, danos de origem mecânica, colonização biológica, e sujeidade, encontrando-se fortemente alteradas as cercaduras das janelas e os parapeitos. Espera-se continuar este trabalho complementando o estudo com aplicação de outras análises não destrutivas.

## 5. CONCLUSÕES

A presente pesquisa constatou o estado de conservação do calcário Lioz em parte da área do Convento Santo Antônio. Foi possível verificar que há diversos tipos de Lioz em suas dependências do convento e que as principais alterações encontradas foram fissuras, colonização biológica, danos de origem mecânica, riscas, lascagem, sujidade, aspecto brilhante, perda de matriz e recomposição em resina. A avaliação colorimétrica mostrou-se útil para a identificação das variedades utilizadas e registrar algumas das alterações observadas. As alterações encontradas correspondem ao esperado na rocha-tema do trabalho assim como foi possível concluir também que há lugares onde a deterioração ocorreu de forma mais intensa, como nas janelas e no piso do claustro, nos mostrando que a forma em que a rocha é exposta e interage com o ambiente é um fator importante para seu estado de conservação ao longo do tempo. Este mapeamento é muito importante para identificar a deterioração presente no calcário Lioz no sítio histórico e assim auxiliar na tomada de decisão durante uma conservação-restauro.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa, ao convento Santo Antônio, especialmente ao Frei Róger, pela recepção e a Amanda Mozer, Kátia Mansur e Rosana Coppedê pelo apoio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, A.M.F.M. de (Coord.). Memória da arte franciscana na cidade do Rio de Janeiro: convento e igreja de Santo Antônio, igreja da Ordem Terceira de São Francisco da Penitência. Rio de Janeiro: Artway/Artepadilla, 2011.

DIAS, L.C.R. STONECOLOR: color of commercial marbles and limestone - causes and changes. 2020. Tese (Doutorado) – Departamento de Bioquímica, Universidade de Évora, Évora (Portugal). 303p.

ICOMOS. Illustrated glossary on stone deterioration patterns, 2008.

MOZER, A.G.S.; CASTRO, N.F.; MANSUR, K.L.; RIBEIRO, R.C.C. Mapping Lioz Limestone in Monuments at Rio de Janeiro, Brazil. *Geoheritage*, 14, 50, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12371-022-00682-z>.

POZO-ANTONIO, J.S.; DIONÍSIO, A. Effects of accidental staining in carbonate stones: Physical, chemical and mineralogical changes, *Construction and Building Materials*, vol. 297, 2021, 123774, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123774>.

RIBEIRO, R.C.C.; FIGUEIREDO, P.M.F.; BARBUTTI, D.S. Multi-Analytical Investigation of Stains on Dimension Stones in Master Valentim's Fountain, Brazil. *Minerals* 8(10), 2018.

RODRIGUES, J.D. The Portuguese Lioz Stone: an Overview on the Deterioration Problems and Conservation Perspectives. *Geoheritage* 14:23, 2022.

## **PIGMENTOS MINERAIS DAS PINTURAS DE CÂNDIDO PORTINARI - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## **MINERAL PIGMENTS FROM PAINTINGS BY CÂNDIDO PORTINARI - BIBLIOGRAPHIC REVIEW**

**Manuella de Lima Ribeiro**

Graduanda em Engenharia Química, 3º período, UERJ  
Bolsista de Iniciação Científica CETEM/MCT, maio de 2023 até julho de 2023  
manuellar4@gmail.com

**Rosana Elisa Coppedê Silva**

Orientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.  
rosanacoppede@gmail.com

### **RESUMO**

Cândido Portinari foi um pintor brasileiro cujas obras alcançaram reconhecimento internacional e tem diversas obras expostas no Palácio Gustavo Capanema na cidade do Rio de Janeiro. Realizar atividades de caracterização tecnológica em suas obras é uma tarefa extremamente difícil devido a falta de amostras para os ensaios laboratoriais. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi criar um banco de dados no espectrômetro Raman utilizando-se os pigmentos originais de Portinari para posterior identificação de cada um deles em suas pinturas. Para tal, foram realizadas pesquisas bibliográficas dos principais pigmentos utilizados pelo artista e na localização dos mesmos para cadastro. No entanto, devido ao pouco tempo de realização das atividades, apenas 2 meses de bolsa e, atrelado ao sistema burocrático de liberação dos pigmentos para estudo, ainda não se pôde iniciar o cadastramento de tais pigmentos no equipamento Raman.

**Palavras-chave:** Portinari, pigmentos, preservação, conservação, raman.

### **ABSTRACT**

Cândido Portinari was a Brazilian painter whose works achieved international recognition and has several works exhibited at the Gustavo Capanema Palace in the city of Rio de Janeiro. Carrying out technological characterization activities in their works is an extremely difficult task due to the lack of samples for laboratory tests. Thus, the objective of this work was to create a database in the Raman spectrometer using Portinari's original pigments for later identification of each one of them in his paintings. To this end, bibliographic research was carried out on the main pigments used by the artist and on their location for registration. However, due to the short time to carry out the activities, only 2 months of scholarship and, linked to the bureaucratic system of releasing pigments for study, it has not yet been possible to start registering such pigments in the Raman equipment.

**Keywords:** Portinari, pigments, preservation, conservation, raman.

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Cândido Portinari**

Cândido Portinari (Brodowski, 29 de dezembro de 1903 – Rio de Janeiro, 6 de fevereiro de 1962) foi um dos principais nomes do modernismo cujas obras alcançaram reconhecimento internacional. Portinari teve contato com outros artistas como Van Dongen e Othon Friesz. No ano de 1935 ele recebeu uma premiação em Nova Iorque pela pintura "Café" e, deste momento em diante, sua obra passou a ser mundialmente conhecida. O que vai lhe proporcionar o desabrochar de seus projetos é a contratação de Gustavo Capanema para que ele realize os “ornamentos” artísticos para o edifício sede do Ministério da Educação e Saúde. Cândido Portinari, querendo inovar, resgata técnicas tradicionais do fazer artístico para decorar o espaço hoje conhecido, não por acaso, como Salão Portinari, com grandes painéis em afresco.

Para pintar os doze painéis de afresco que ornamentam as paredes do Salão de Conferências do Palácio, Salão Portinari, levou oito anos. Cada painel mede 2,80 m x 2,80 m e representa os ciclos econômicos do Brasil, sendo eles intitulados: Pau-Brasil, Colheita da Cana-de-açúcar, Gado, Garimpo, Colheita do Fumo, Colheita do Algodão, Colheita da Erva-mate, Colheita do Café, Colheita do Cacau, Fabricação de Ferro e Extração da Borracha. O tema abordado é o ciclo econômico brasileiro no início do século XX, sendo que cada painel simboliza uma atividade econômica. Estes painéis foram as primeiras obras elaboradas para a edificação. O artista realizou vários estudos a lápis e em pastel seco, que depois foram transpostos para papel de seda e decalcados sobre a argamassa fresca (RIBEIRO et al., 2023)

### **1.2. Pigmentos Minerai**

Os pigmentos inorgânicos (minerai) compreendem compostos de diferentes classes e propriedades químicas, como os óxidos, os sulfetos, os carbonatos, os cromatos, os sulfatos, os fosfatos e os silicatos de metais. Há também alguns materiais que são usados em sua forma elementar, como o ouro e o alumínio (PEREIRA et al., 2007).

Os pigmentos minerai vêm ganhando aceitação comercial em consequência da crescente conscientização ecológica, que visa diminuir o impacto ambiental provocado pelos métodos sintéticos de produção. Os pigmentos minerai mais comuns são os óxidos de ferro, manganita, cromita, o quartzo, o feldspato, monazita, zirconita, titânia e micas (moscovita e biotita). A seleção das matérias-primas é de suma importância para se adquirir pigmentos minerai de alta qualidade, pureza e luminescência de cor. Por exemplo, a granulometria é um fator que influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos e, assim sendo, materiais muito finos são mais recomendados para a produção de pigmentos (CASQUEIRA e SANTOS, 2008).

### **1.3. Palácio Capanema**

O Palácio Gustavo Capanema, localizado no Centro do Rio de Janeiro, foi construído para ser a sede do Ministério da Educação e Saúde durante o Governo de Getúlio Vargas, tendo sido inaugurado em 1943. Sua construção teve grande importância por ser uma edificação moderna, possuindo obras de arte de importantes artistas brasileiros e europeus. Entre estes jovens artistas convidados para decorarem o edifício, destacava-se Cândido Portinari (SANTOS et al., 2020).

### **1.4. Raman**

A microscopia Raman tem se mostrado nos últimos anos uma técnica analítica poderosa para determinação qualitativa de pigmentos utilizados em obras de arte, sendo uma técnica não destrutiva que combina sensibilidade e especificidade, imune a interferências (como por exemplo fluorescência). A utilização do efeito Raman ressonante, no qual utiliza-se como fonte de excitação uma radiação eletromagnética com comprimento de onda no qual o pigmento absorve, torna ainda mais seletiva a técnica. Dentre os vários os objetivos que justificam o

estudo dos pigmentos em uma obra de arte estão a caracterização, ou seja, quais foram os pigmentos utilizados pelo artista; restauração e conservação da obra, através do conhecimento dos pigmentos utilizados torna-se possível restaurar áreas danificadas, fazendo uso do material original; e datação e autenticação, considerando-se que o uso de determinados pigmentos pode indicar a data ou época de utilização de tais espécies, é possível ter uma ideia do período de confecção do trabalho, bem como de sua autenticação (OLIVEIRA et al. 1998).

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho tem como objetivo realizar um cadastramento no banco de dados Raman utilizando os pigmentos de Cândido Portinari e, posteriormente, localizar os mesmo nas pinturas do Palácio Capanema.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Revisão Bibliográfica**

Foi realizada uma revisão bibliográfica dos pigmentos utilizados nas obras de Cândido Portinari, a fim de criar-se um banco de dados no equipamento Raman e facilitar o trabalho de campo de futuras pesquisas, realizadas no laboratório do LACON.

### **3.2. Raman**

O ensaio, não destrutivo, foi realizado com auxílio de espectrofotometro portátil do modelo TruScan RM Analyzer, da marca Thermo Scientific.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Revisão Bibliográfica**

Na Figura 1 estão apresentados pigmentos originais que pertenciam a Cândido Portinari onde é possível identificar que os principais pigmentos utilizados por ele em suas obras foram: branco de chumbo:  $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ , branco de bário:  $\text{Ba(OH)}_2$ , ultramarino artificial:  $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$ , Vermelho:  $\text{HgS}$ , vermelho de chumbo:  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , Ocre vermelho:  $\text{Fe}_2\text{O}_2$ , ocre amarelo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ , Ocre castanho:  $\text{FeO}_3$ , Amarelo de cromo:  $\text{PbCrO}_4$ , Amarelo de marte:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ , negro de osso:  $\text{C}+\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Negro:  $\text{C}$ , verde veridiano:  $\text{Cr}_2\text{O(OH)}_2$  e azul de cobalto:  $\text{CoO.Al}_2\text{O}_3$ .



OLIVEIRA, L.F.C., BOSCÁN, J.C.R.P., SANTOS, P.S. e TEMPERINI, M.L.A. (1998) Identificação por Microscopia Raman de Pigmentos da Pintura a Óleo “Retrato de Murilo Mendes” de Candido Portinari. QUÍMICA NOVA, 21 (2) Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/bPh4xFjcFLLk8qtfYTN3RQf/?lang=pt>

PEREIRA, A.R.P.; SILVA, M.J. de S.F. e OLIVEIRA, J.A. (2007) Análise química de pigmentos Copyright © Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas - SBRT - <http://www.respostatecnica.org.br> 33 minerais de Itabirito (MG). Cerâmica, v. 53, n. 325, p. 35-41.

RIBEIRO, R.C.C; CONSOLI, G.O.S.; SOUZA, C.M.; NUNES, C. e MORAES, A.M.L. (2023) Biodeterioração das Pinturas Murais “Coro” e “Escola de Canto” de Cândido Portinari. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI.

SANTOS, M.T.C.C. e RIBEIRO, R.C.C. (2020) Caracterização tecnológica da obra "Colheita da cana-de-açúcar" de Cândido Portinari = Technological characterization of the "Colheita da cana-de-açúcar" by Candido Portinari. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 9. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2406>

SILVA, R.E.C. e RIBEIRO, R.C.C. (2020) Avaliação tecnológica da pintura mural Jogos Infantis, de Candido Portinari = Technological evaluation of mural painting Jogos Infantis, by Candido Portinari. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 9. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI.

# **MINERAIS ESTRATÉGICOS PARA A SEGURANÇA ALIMENTAR: UMA ANÁLISE UTILIZANDO A PLATAFORMA COMEXMIN**

## **STRATEGIC MINERALS FOR FOOD SECURITY: AN ANALYSIS USING COMEXMIN PLATFORM**

**Marcella Moraes Peregrino Gelio**

Aluna de Graduação da Engenharia Ambiental, 13º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: junho de 2023 a julho de 2023

marcella.gelio@poli.ufrj.br

**Lúcia Helena Xavier**

Orientadora, Pesquisadora Titular do CETEM e

Bióloga, Doutora em Engenharia de Produção, D.Sc.

lxavier@cetem.gov.br

**Luciana Marelli Mofati**

Coorientadora, Geógrafa, M.Sc. em Eng. de Produção e

Doutoranda em Meio Ambiente

lumofati@gmail.com

### **RESUMO**

Os agrominerais, como fósforo, potássio e nitrogênio, desempenham um papel fundamental na produção agrícola e possuem grande relevância econômica no cenário geopolítico atual. No entanto, considerando o uso expressivo desses minerais e a dependência de importações, a disponibilidade desses recursos em escala global requer uma análise mais detalhada e uma representação geoespacial dos fluxos de comércio. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é avaliar dados de importação e exportação de dois minerais estratégicos, fosfato e potássio, no cenário brasileiro e mundial. Para tal, foram utilizados dados das plataformas digitais ComexMin e ComexStat relativos ao período de 2013 a 2022. Como resultado, foi possível perceber e analisar as variações dos padrões do comércio exterior brasileiro nos últimos dez anos e, ainda, relacionar dados de NCMs e atividades econômicas dos minerais escolhidos. Através deste estudo, espera-se contribuir para o conhecimento científico e fornecer subsídios relevantes para as pesquisas agrominerais desenvolvidas no CETEM.

**Palavras-chave:** minerais estratégicos, agrominerais, ComexMin.

### **ABSTRACT**

Agrominerals, such as phosphorus, potassium, and nitrogen, play a fundamental role in agricultural production and hold significant economic relevance in the current geopolitical landscape. However, considering the significant use of these minerals and dependence on imports, the global availability of these resources requires a more detailed analysis and geospatial representation of trade flows. In this context, the main objective of this study is to evaluate the import and export data of two strategic minerals, phosphate and potassium, in the Brazilian and global scenarios. For this purpose, data from the virtual platforms ComexMin and ComexStat were utilized. As a result, changes in Brazilian foreign trade patterns over the past decade were observed, and data from NCMs and economic activities of the chosen minerals were related. This study is expected to contribute to scientific knowledge and provide relevant insights for agrominerals research conducted at CETEM.

**Keywords:** strategic minerals, agrominerals, ComexMin.

## 1. INTRODUÇÃO

Considerando o protagonismo da agricultura na economia brasileira, avalia-se a autossuficiência do país na produção dos insumos utilizados nesse setor como um aspecto estratégico para o país. Os fertilizantes, por exemplo, possuem uma fração significativa de seus insumos obtidos por meio da importação, resultando na dependência de fornecimento de outros países.

Segundo o Plano Nacional de Mineração 2030 (BRASIL, 2021a) e o Decreto 10.657 de 2021 (BRASIL, 2021b), os minerais estratégicos para o Brasil são definidos e divididos em três eixos:

- i) Minerais que o país depende de importação em grande escala e aqueles em que há previsão de aumento da demanda.
- ii) Minerais cuja demanda mundial deve se expandir nas próximas décadas devido ao seu uso em produtos de alta tecnologia.
- iii) Minerais nos quais o Brasil possui vantagens competitivas em função de suas reservas naturais e conquistou liderança internacional.

Neste sentido, os minerais potássio e fosfato estão inseridos no primeiro eixo, como aqueles que o Brasil depende de importação em larga escala. Por isso, soluções que viabilizem a autossuficiência podem ser priorizadas em setores estratégicos. Para avaliar este contexto, foram analisados dados disponibilizados por fontes oficiais. Desta forma, foi utilizado o Comércio Exterior do Setor Mineral (ComexMin), um painel interativo virtual da Agência Nacional de Mineração (ANM), que fornece aos usuários dados estatísticos atuais e séries históricas sobre o comércio exterior do Setor Mineral Brasileiro.

Composto por 14 páginas, o ComexMin fornece informações sobre: Balança Comercial (desempenho e variação), Exportação e Importação (panorama geral, países de destino, atividade econômica), Cesta de produtos (detalhamento por SH|NCM, descrição de NCM e ProdList - Indústria), Cotação do dólar e Cotação de commodities.

A Matriz de Relacionamentos de Classificações de Produtos e de Atividades Econômicas é a principal vantagem comparativa da plataforma digital ComexMin, tornando possível uma análise detalhada sobre os NCMs relacionados à produção de fertilizantes.

## 2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é analisar dados de exportação e importação de dois minerais estratégicos para a segurança alimentar: fósforo (fosfato) e potássio. Através do ComexMin e ComexStat, pretende-se avaliar a distribuição espacial desses agrominerais nos últimos dez anos (2013-2022), relacionando os NCMs associados à produção de fertilizantes e o contexto internacional.

## 3. METODOLOGIA

A fim de atingir os objetivos propostos, a metodologia deste trabalho aborda o uso da plataforma digital ComexMin, disponível no software Power BI, e a base de dados ComexStat. Visando o esclarecimento de dúvidas, foi realizada uma entrevista com o criador do ComexMin, o economista e geólogo Mariano Laio. Além disso, realizou-se a consulta de legislação e artigos científicos relacionados aos agrominerais.

Em relação ao uso da ferramenta, o PowerBI permite a navegação e cruzamento de diversos dados por meio de filtros interativos e fáceis de manusear, o que possibilitou a seleção dos anos de 2013 a 2022 na série histórica e a filtragem dos minerais fosfato e potássio.

Após esta seleção, nas abas “Descrição de NCM”, “Exportação - CNAE” e “Importação - ISIC”, conseguiu-se identificar os NCMs relacionados à produção de fertilizantes para ambos os minerais. A Figura 1 exemplifica este processo para a exportação de potássio.

CNAE 2.3: Divisao	
20	FABRICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS
20.1	Fabricação de produtos químicos inorgânicos
20.11-8	Fabricação de cloro e álcalis
20.12-6	Fabricação de intermediários para fertilizantes
31042010	Cloreto de potássio, com teor de óxido de potássio (K <sub>2</sub> O) não superior a 60 %, em peso
31042090	Outros cloretos de potássio
31043010	Sulfato de potássio, com teor de óxido de potássio (K <sub>2</sub> O) não superior a 52 %, em peso
31043090	Outros sulfatos de potássio
20.13-4	Fabricação de adubos e fertilizantes
31049090	Outros adubos ou fertilizantes minerais/químicos, potássicos
31059011	Nitrato de sódio potássico, com teor de nitrogênio (azoto) não superior a 15 %, em peso, e de óxido de potássio (K <sub>2</sub> O) não superior a 15 %, em peso
31059019	Outros nitratos de sódio potássico
31059090	Outros adubos/fertilizantes minerais químicos com nitrogênio e potássio

**Figura 1:** Exportação de produtos de potássio por CNAE e NCM (2013-2022).

Vale ressaltar que, nestas abas, há uma vantagem no que se refere ao cruzamento dos dados de NCMs com a classificação de atividades da CNAE. Assim, foi possível separar facilmente os códigos relacionados à extração e produção de fertilizantes. Para a importação, utilizou-se os mesmos NCMs, uma vez que o sistema de classificação internacional ISIC não permite este tipo de cruzamento.

A partir da separação dos códigos NCMs, encontrou-se dados mais representativos sobre a importação e exportação brasileira dos minerais relacionados à produção de fertilizantes.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos representam uma prévia do que é esperado com a continuação da pesquisa e mostram visualizações interessantes sobre os principais países que o Brasil importa e para os quais exporta agrominerais.

No caso da importação de fosfato, nota-se uma forte dependência em relação aos países Marrocos, Rússia, Estados Unidos e China.



**Figura 2:** Distribuição geográfica das Importações de fosfato (2013-2022).

Por outro lado, na importação de potássio, a dependência brasileira passa a ser dos países Canadá, Rússia, Belarus e Alemanha.



**Figura 3:** Distribuição geográfica das Importações de potássio (2013-2022).

Ainda sobre o potássio, comparando os valores USD FOB de cada produto, observou-se que o Brasil importa 27 vezes mais o NCM 31042090 (outros cloretos de potássio) do que os NCMs de fertilizantes prontos para uso. Isto indica que, provavelmente, o Brasil importa este insumo para a fabricação de fertilizantes no mercado interno.

Na aba “Cotação média das principais commodities associadas ao setor mineral”, obteve-se um gráfico representativo sobre o período de 2013 a 2022 para as commodities relacionadas ao fosfato e potássio, conforme mostra a Figura 4.



**Figura 4:** Cotação média das principais commodities associadas ao fosfato e potássio, em USD/t métrica.

A partir da Figura 4, é possível observar como o cenário internacional afeta a cotação de agrominerais e a importância de considerá-lo nas estratégias do setor. De 2020 a 2022, acontecimentos como a pandemia de COVID-19 e a guerra na Ucrânia contribuíram bastante para elevarem ao dobro a cotação média das commodities de fosfato e potássio.

Uma das limitações encontradas foi a impossibilidade de baixar o arquivo do PowerBI direto para o computador, sendo necessária a utilização da base de dados ComexStat e o download de planilhas de Excel visando a manipulação dos dados para a produção de mapas.

## 5. CONCLUSÕES

A autossuficiência do Brasil na produção agrícola está fortemente relacionada com a dotação mineral do país, que possui uma demanda maior de minerais estratégicos para a produção de fertilizantes, como potássio e fosfato, do que a capacidade de produção. O risco de suprimento desses minerais pode ainda representar um fator de significativo impacto para a segurança alimentar considerando-se o próprio país e os que importam a produção nacional.

Neste estudo, foi possível identificar os fluxos de importação e exportação ao longo dos anos de 2013 e 2022. A partir do uso das plataformas ComexMin e ComexStat, verificou-se que é fundamental a manutenção de um banco de dados acessível e atualizado para o setor mineral. Isto permite um melhor entendimento sobre os minerais estratégicos e sobre o papel do Brasil no cenário global através dos anos.

A análise geopolítica permite concluir que as commodities de fosfato e potássio estão suscetíveis a variações de disponibilidade, países de origem e cotação média em USD/t métrica conforme o cenário internacional se altera.

Estudos futuros podem avaliar dados mais específicos relativos às Unidades Federativas e aos portos de entrada e saída do país, subsidiando outras análises, como dos fluxos de comércio interno, por exemplo. Além disso, considera-se que este estudo pode ser reaplicado para outros minerais estratégicos e períodos da série histórica.

## 6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao grupo de pesquisa R3minare e ao CETEM pela oportunidade de aprendizado, às pesquisadoras Luciana Mofati, Lúcia Helena Xavier, Emanuelle Freitas e Luciana Contador pelo acolhimento em tão pouco tempo e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANM, 2022. Agência Nacional de Mineração. ANM lança painéis interativos para dados econômicos do Setor Mineral. 16 Ago. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/anm-lanca-paineis-interativos-para-dados-economicos-do-setor-mineral>>. Acesso em: 17 Jul. 2023.

BRASIL, 2021a. Ministério de Minas e Energia. Plano nacional de mineração 2030. Brasília: MME, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/plano-nacional-de-mineracao-2030-1/documentos/pnm-2030.doc/view>>. Acesso em: 17 Jul. 2023.

BRASIL, 2021b. Decreto Nº 10.657, 24 de março de 2021. Institui a Política de Apoio ao Licenciamento Ambiental de Projetos de Investimentos para a Produção de Minerais Estratégicos – Pró-Minerais Estratégicos. Disponível em: <[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2019-2022/2021/Decreto/D10657.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2021/Decreto/D10657.htm)>. Acesso em: 17 Jul. 2023.

CASTRO, F.F.; PEITER, C.C.; GÓES, G.S. Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira. Brasília: IPEA, 2022.

# **ECONOMIA CIRCULAR POR MEIO DA VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO COMO MATÉRIA-PRIMA EM MATERIAIS CERÂMICOS**

## **CIRCULAR ECONOMY THROUGH THE RECOVERY OF WASTE AS A RAW MATERIAL IN CERAMIC MATERIALS**

**Matheus Moura Amorim**

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas  
9º período, Instituto Federal do Espírito Santo  
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2022 a julho de 2023  
matheusamorim0910@gmail.com

**Mônica Castoldi Borlini Gadioli**

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

**Mariane Costalonga de Aguiar**

Coorientadora, Química, D.Sc.  
maguiar@cetem.gov.br

### **RESUMO**

O Brasil possui grande participação no mercado global de rochas ornamentais, e o estado do Espírito Santo é um dos principais produtores e exportadores. No entanto, uma quantidade significativa de resíduos é gerada durante o processo de extração e beneficiamento, com baixa taxa de aproveitamento. O aproveitamento desses resíduos na fabricação de cerâmica vermelha tem se mostrado uma alternativa viável para reduzir o impacto ambiental e mitigar o uso da matéria-prima, argila. O objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha com a incorporação do resíduo de rochas ornamentais e estabelecer diretrizes para o uso desses resíduos na fabricação de cerâmica vermelha, com foco na redução do impacto ambiental e na otimização do uso de matérias-primas. Foram realizadas incorporações nas seguintes proporções: 0, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso. Nas composições elaboradas, foram preparados corpos de prova por extrusão e posteriormente queimados a 700 e 800°C. Em seguida, foram realizados ensaios de densidade, retração linear, absorção de água, porosidade e resistência mecânica. Os resultados indicaram que a incorporação dos resíduos de rochas ornamentais na massa da cerâmica vermelha resultou em melhorias nas propriedades tecnológicas, como menor absorção de água e maior resistência mecânica. Os resíduos de rochas ornamentais têm aplicações promissoras na indústria cerâmica, proporcionando benefícios significativos ao material.

**Palavras-chave:** resíduos, rochas ornamentais, cerâmica vermelha.

### **ABSTRACT**

Brazil has a large share in the global ornamental stone market, and the state of Espírito Santo is one of the main producers and exporters. However, a significant amount of waste is generated during the extraction and processing process, with a low rate of use. The use of these residues in the manufacture of red ceramics has proven to be a viable alternative to reduce the environmental impact and mitigate the use of raw materials, such as clay. The objective of this work was to analyze the physical and mechanical characteristics of red ceramics with the incorporation of ornamental stone waste and to establish guidelines for the use of these residues in the manufacture of red ceramics, with a focus on reducing the environmental impact and optimizing the use of materials -cousins. Incorporations were carried out in the following proportions: 0, 10, 20, 30, 40 and 50% by weight. In the elaborated compositions, specimens were prepared by extrusion and subsequently burned at 700 and 800°C. Then, water absorption, density, linear shrinkage, porosity and mechanical strength tests were carried out. The results

indicated that the incorporation of residues in the red ceramic mass gained in improvements in technological properties, such as less water absorption and greater flexural strength. Ornamental stone residues have promising applications in the ceramic industry, providing benefits to the material.

**Keywords:** waste, ornamental stones, red ceramics.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil desempenha um papel significativo no mercado global de rochas ornamentais, sendo um importante produtor e exportador dessas rochas. Entre janeiro e maio de 2023, o valor total das exportações brasileiras de rochas naturais alcançou US\$ 427,3 milhões, correspondendo a um volume de 703,8 mil toneladas (ABIROCHAS, 2023). A região Sudeste do país abriga a maior parte dessa indústria, que possui uma relevância econômica expressiva devido à sua produção e ao número de empregos diretos gerados por essas atividades.

Mais da metade da produção e das exportações brasileiras de rochas ornamentais é oriundo do estado do Espírito Santo, onde um considerável volume dessas rochas acaba se tornando resíduo durante o processo de extração e beneficiamento. A taxa de aproveitamento desses resíduos é baixa, resultando em seu descarte em aterros.

A preocupação global crescente em relação às questões ambientais como o uso sustentável dos recursos e o manejo adequado dos resíduos industriais, tem impulsionado abordagens para transformar a lógica linear de operação das indústrias de rochas. Nesse contexto, a economia circular surge com o objetivo de os materiais serem reutilizados, recuperados e reciclados visando um ciclo fechado e resíduo zero. Com isso, o intuito é de dissociar o crescimento do consumo de recursos finitos, mantendo produtos, componentes e materiais em seu máximo nível de utilidade e valor por meio da prolongação do seu uso. Os resíduos são considerados matérias-primas para a fabricação de novos produtos, mantendo a integração e retroalimentação do ciclo econômico. (GADIOLI et al., 2021).

Nesse sentido, em 2 de agosto de 2010, entrou em vigor a Lei nº 12.305, conhecida como Política Nacional de Resíduos Sólidos, no Brasil (BRASIL, 2010). A Lei federal foi criada para resolver a questão dos resíduos no país, estabelecendo uma hierarquia de ações para a geração de resíduos: evitar, reduzir, reutilizar, reciclar, tratar e dispor adequadamente.

A utilização dos resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica vermelha é fundamental para promover a sustentabilidade e reduzir o descarte no meio ambiente. Esses resíduos possuem o potencial de reduzir a temperatura necessária para a vitrificação e queima, bem como possibilitar um maior controle da retração linear, uma diminuição da porosidade do material cerâmico e aumento da resistência mecânica (GADIOLI et al., 2022, AGUIAR et al., 2022).

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha fabricada com a incorporação do resíduo de rochas ornamentais e estabelecer diretrizes para o uso desses resíduos na fabricação de cerâmica vermelha, com foco na redução do impacto ambiental e na otimização do uso de matérias-primas.

## 3. METODOLOGIA

Neste trabalho, utilizaram-se como matérias-primas a argila do norte do estado do Espírito Santo e os resíduos de rochas ornamentais (granito) provenientes do município de Cachoeiro de Itapemirim-ES. A Tabela 1 apresenta a composição química dessas matérias-primas usadas para a fabricação de cerâmica vermelha analisadas neste trabalho.

**Tabela 1:** Composição química das matérias-primas (GADIOLI et al., 2022).

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Ti <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	BaO	PPC*
<b>Argila</b>	41.6	30.8	9.0	0.13	1.2	0.92	0.17	0.16	1.3	-	-	14.6
<b>Resíduos</b>	56.0	19.9	5.8	5.4	1.6	4.3	0.48	3.6	1.1	0.19	0.59	0.74

PPC = Perda por calcinação

### Produção dos corpos de prova cerâmicos

Os corpos de prova foram moldados por extrusão a vácuo, utilizando uma extrusora laboratorial da marca Verdés. Após a moldagem, os materiais foram secos ao ar e em estufa a 110°C até atingirem peso constante.

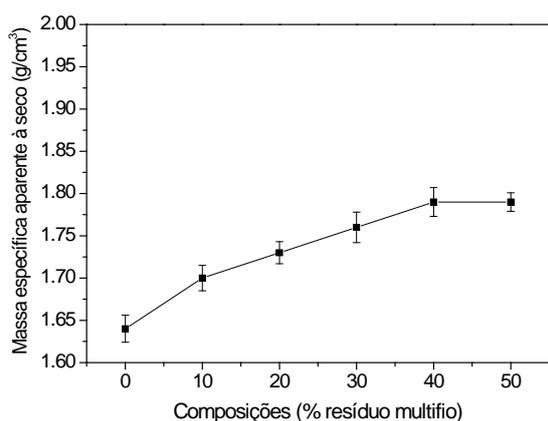
As dimensões das cerâmicas foram medidas após a moldagem e a secagem em estufa. Utilizou-se um paquímetro digital MITUTOYO para essa medição, com precisão de  $\pm 0,01$  mm. O peso das cerâmicas foi registrado utilizando uma balança digital SHIMADZU, modelo UX6200H, com precisão de 0,01g.

A queima das cerâmicas foi realizada em um forno mufla laboratorial, modelo Maitec FL 1300, nas temperaturas de 700°C e 800°C. A taxa de aquecimento foi de 2°C/min, e as cerâmicas permaneceram na temperatura de patamar por 180 minutos. Após a queima, as cerâmicas foram resfriadas naturalmente por convecção, desligando o forno.

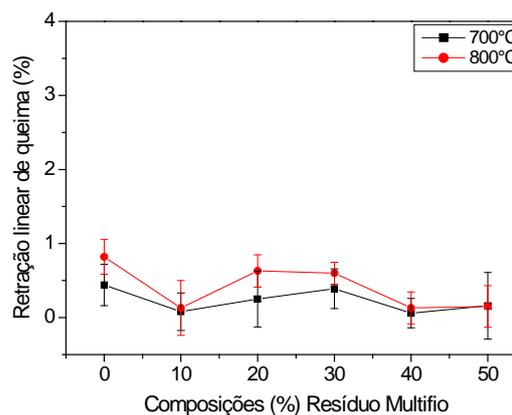
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a massa específica aparente a seco das cerâmicas estudadas. Nota-se que a densidade à seco aumentou com a adição de resíduo, indicando um melhor empacotamento das partículas durante a etapa de conformação.

A Figura 2 apresenta a retração linear das cerâmicas. Nota-se que nas porcentagens de 10, 40 e 50% de resíduo houve uma diminuição da retração. Essa diminuição na retração colabora para um melhor controle dimensional das cerâmicas. As cerâmicas com uma retração muito alta pode acarretar trincas durante a etapa de queima. As cerâmicas fabricadas na temperatura mais alta (800°C) tiveram maior retração, devido à evolução da densificação do material e consequentemente diminuição da porosidade.



**Figura 1:** Massa específica aparente a seco.

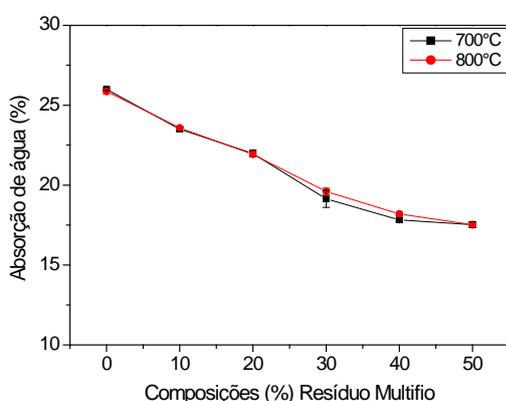


**Figura 2:** Retração linear de queima das cerâmicas estudadas.

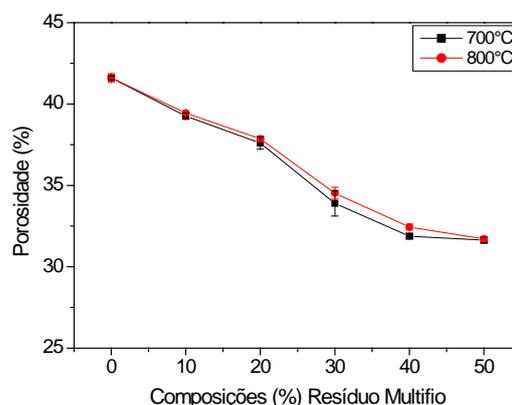
A absorção de água e porosidade, podem ser observadas nas Figuras 3 e 4. Nota-se que houve uma redução na absorção de água da cerâmica com o aumento da incorporação do resíduo de rochas ornamentais. Isso ocorreu devido a reações de sinterização. A formação de fase líquida durante a sinterização preencheu os poros e densificou o corpo cerâmico, resultando em uma menor absorção de água.

As normas brasileiras NBR 15270-1 (2017) e NBR 15310 (2009) estabelecem limites de absorção de água para a fabricação de materiais cerâmicos. De acordo com a NBR 15270-1 (2017) para a fabricação de blocos de vedação e tijolos maciços a absorção de água deve estar entre 8% a 25%. E de acordo com a NBR 15310 (2009) para a fabricação de telhas, a absorção de água não deve ultrapassar 20%. Nota-se que as cerâmicas fabricadas apenas com argila não se enquadraram para a fabricação de nenhum dos materiais estipulados pela norma. Com a adição de resíduo de rocha ornamental todos se enquadraram para a fabricação de blocos de vedação e tijolos maciços e para a fabricação de telhas, apenas as cerâmicas produzidas com 30, 40 e 50% de resíduo.

A porosidade das peças de cerâmica vermelha (Figura 4) é influenciada significativamente pela incorporação do resíduo de granito utilizado. Nota-se um comportamento semelhante da porosidade com a absorção de água, o que comprova a porosidade aberta das peças cerâmicas.

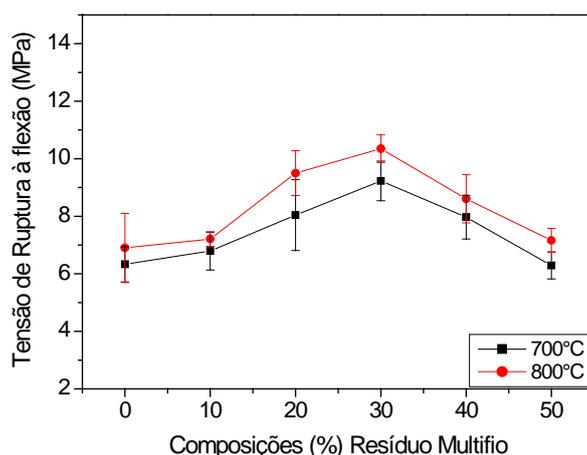


**Figura 3:** Absorção de água das cerâmicas estudadas



**Figura 4:** Porosidade das cerâmicas estudadas

A Figura 5 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas estudadas. Nota-se que com a incorporação de resíduo e com o aumento da temperatura a resistência aumentou, porém, nas incorporações de 40 e 50% a resistência começa a cair. No entanto, a resistência não ficou menor que a cerâmica fabricada com a argila pura. Devido a sinterização que ocorre durante a etapa de queima, há maior formação de fase líquida, reduzindo assim a porosidade do material e promovendo uma melhor consolidação das partículas. De acordo com a norma NBR 15270-1 (2017), a resistência mecânica mínima para a fabricação de blocos de vedação é de 1,5 MPa e para tijolos maciços de 4 MPa. Nota-se que todas as cerâmicas fabricadas se enquadraram nos valores determinados pela norma.



**Figura 5:** Tensão de ruptura à flexão das cerâmicas estudadas.

## 5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que nas temperaturas estudadas, as cerâmicas fabricadas com resíduo de rocha ornamental apresentaram melhores propriedades. Isso ocorreu devido ao melhor empacotamento da massa cerâmica com o resíduo, que auxiliou na densificação das peças, diminuindo a absorção de água e a porosidade do material fabricado.

Nota-se também que pra ambas as temperaturas as propriedades avaliadas tiveram resultados aproximados, com isso, é possível fabricar as cerâmicas na temperatura mais baixa e assim diminuir o gasto energético.

Contudo, a utilização dos resíduos na incorporação das massas cerâmicas, mostrou-se uma alternativa viável, pois o uso desses resíduos colabora para a redução de consumo de matérias-primas naturais e diminuição do impacto ambiental.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e a todos os colaboradores, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica (149300/2022-0) e à FAPES (processo 84323264). Estendo meu agradecimento especial à Mônica Castoldi Borlini Gadioli pela oportunidade de contribuir para a ciência, à Mariane Costalonga de Aguiar por todo o conhecimento e aprendizado compartilhado e ao Kayrone Marvila de Almeida pela assistência e colaboração nesse processo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações / Importações Brasileiras. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>. Acesso em: Jul. 2023.

AGUIAR, M.C.; GADIOLI, M.C.B.; SANT'ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; VIDAL, F.W.H.; VIEIRA, C.M.F. (2022). Red Ceramics Produced with Primary Processing Fine Waste of Ornamental Stones According to the Circular Economy Model. *Sustainability*, 14(19), 12887.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 02 de Agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 02 Ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acessado em: Jul. 2023.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; VIDAL, F.W.H.; SANT'ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; GIORI, A.J.N. Incorporation of Ornamental Stone Waste in the Manufacturing of Red Ceramics. *Materials*, 15, 5635. 2022.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; GIORI, A.J.N.; PAZETO, A.D.A.; FERNANDES, M.C.S. (2021). Rochas aglomeradas: uma alternativa tecnológica e ambiental para a utilização dos resíduos de rochas ornamentais.

NBR 15270-1; Componentes Cerâmicos – Blocos e Tijolos para Alvenaria. Parte 1: Requisitos. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brasil, 2017.

NBR 15310; Componentes Cerâmicos – Telhas – Terminologia, Requisitos e Métodos de Ensaio. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

# RECUPERAÇÃO DE LÍTIO DE BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO POR UMA COMBINAÇÃO DE PROCESSOS PIROMETALÚRGICO E HIDROMETALÚRGICO

## RECOVERY OF LITHIUM FROM LITHIUM-ION BATTERIES THROUGH A COMBINATION OF PYROMETALLURGICAL AND HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

**Matheus Moura Batista**

Aluno de Graduação em Química, 7º período, Faculdade Souza  
Marques, Período PIBIC: novembro de 2022 a julho de 2023  
matheusmourabc17@gmail.com

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.  
Lsobral@cetem.gov.br

**Armando Cherem da Cunha**

Coorientador, Engenheiro Químico  
DSc. (EQ/UFRJ)

### RESUMO

Diferentes tipos de baterias são usados em distintas aplicações, como em carros, rádios, laptops, telefones celulares e relógios. Elas são classificadas como baterias primárias e secundárias. A primeira é conhecida como bateria alcalina, composta de zinco e manganês como fontes primárias, e utilizadas, principalmente, para fins domésticos, convertendo diretamente energia química em energia elétrica. A última é geralmente composta de níquel, cádmio, níquel hidreto metálico de níquel ou íon-lítio e são usadas, principalmente, em telefones celulares, itens eletrônicos, câmeras etc. A principal preocupação do uso de baterias é a ameaça ao meio ambiente ao final de seus usos. Entre todos os tipos de baterias, as baterias de íons de lítio (LIBs – *lithium-ion batteries*) estão ganhando interesse mundial devido ao seu uso em quase todos os dispositivos da vida moderna. Além disso, é de suma importância o desenvolvimento de novas tecnologias para minimizar qualquer impacto ambiental causado na destinação desses resíduos portadores de metais pesados, pois, por um lado, os metais neles contidos podem afetar o meio ambiente e, por outro, tais metais são valiosos a nível industrial. Em nossas atividades de pesquisa, as recuperações de lítio e manganês dos cátodos de baterias esgotadas/exaustas de íons de lítio foram pesquisadas usando um processo de cloração pirometalúrgica, seguido de um processo hidrometalúrgico para a solubilização adequada dos cloretos de lítio e demais metais presentes gerados. Os experimentos foram realizados em condições isotérmicas, em reator de alumina para que fosse possível operar em atmosferas corrosivas. Os produtos da cloração (*i.e.*, LiCl, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> e CoCl<sub>2</sub>) foram caracterizados por espectrometria de absorção atômica (AAS). Uma vez solubilizados esses metais, o lítio foi precipitado na forma de carbonato, que é a matéria-prima para a produção posterior das baterias mencionadas.

**Palavras-chaves:** baterias de íons de lítio, processos piro e hidrometalúrgicos.

### ABSTRACT

Different sort of Batteries are used in many diversified applications such as cars, radios, laptops, mobile phones, and watches. They are classified as primary and secondary batteries. The former one is known as alkaline batteries made up of zinc and manganese as primary source and mainly used for household purposes, which convert directly chemical energy into electrical energy. The later one is usually made up of nickel (Ni), cadmium, nickel metal hydride or lithium-ion and it is mainly used in mobile phones, electronic items, cameras etc. The main concern of

using batteries is the threat to the environment at the end of their usages. Among all type of batteries, Lithium-ion batteries (LIBs) are gaining world-wide interest owing to their use in almost all modern life devices. In addition, it is of paramount importance to develop new technologies to minimize any environment impact caused while disposing of such heavy metal bearing residues, since, on the one hand, the metals they contain can affect the environment and, on the other hand, such metals are valuable at an industrial level. In this work, the recoveries of lithium and manganese from the cathodes of exhausted lithium-ion batteries were investigated using a pyrometallurgical chlorination process, followed by a hydrometallurgical process for the proper solubilisation of the lithium and other metals present as chlorides. The tests were carried out in isothermal conditions, in alumina reactor so as to operate in corrosive atmospheres. The products of the chlorination process (*i.e.*, LiCl, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> e CoCl<sub>2</sub>) were characterized by atomic absorption spectrometry (AAS). Once these metals are solubilized, lithium was precipitated in the form of carbonate, which is the raw material for the subsequent production of the aforementioned batteries.

**Keywords:** lithium ion batteries, pyro and hydrometallurgical processes.

## 1. INTRODUÇÃO

Uma bateria de íons de lítio é um tipo de bateria recarregável. Essas baterias são comumente usadas em dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos e estão crescendo em popularidade para aplicações militares e aeroespaciais.<sup>[1]</sup>

Nessas baterias, os íons de lítio se movem do eletrodo negativo, através de um eletrólito, para o eletrodo positivo durante a descarga e voltam durante o carregamento. As baterias de íons de lítio usam um composto de lítio intercalado como material no eletrodo positivo e tipicamente grafite no eletrodo negativo. As baterias têm alta densidade de energia, sem efeito de memória (exceto células LFP – *lithiumironphosphate*)<sup>[2]</sup> e baixa autodescarga. No entanto, elas podem acarretar um risco à segurança, pois contêm eletrólitos inflamáveis e, se danificados ou carregados incorretamente, podem levar a explosões e incêndios.

As características químicas, de desempenho, custo e segurança variam entre os tipos de baterias de íon-lítio. A eletrônica portátil usa, principalmente, baterias de polímero de lítio (*i.e.*, com um gel de polímero como eletrólito), um material de cátodo de óxido de cobalto e lítio (LiCoO<sub>2</sub>) e um anodo de grafite, que juntos oferecem uma alta densidade de energia.<sup>[3][4]</sup> No caso do Fosfato de ferro e lítio (LiFePO<sub>4</sub>), óxido de manganês e lítio (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou materiais em camadas ricos em lítio à base de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (LMR-NMC)) e óxido de cobalto, manganês, lítio e níquel (LiNiMnCoO<sub>2</sub> ou NMC) podem oferecer vidas mais longas e podem ter melhor capacidade energética. Essas baterias são amplamente utilizadas em ferramentas elétricas, equipamentos médicos e outras funções. NMC e seus derivados são, também, amplamente utilizados em veículos elétricos.

As áreas de pesquisa para baterias de íon-lítio incluem prolongamento da vida útil, aumento da densidade de energia, melhoria da segurança, redução de custos e aumento da velocidade de carregamento,<sup>[5]</sup> entre outros. Outras pesquisas estão em andamento na área de eletrólitos não inflamáveis como um caminho para aumentar a segurança com base na inflamabilidade e volatilidade dos solventes orgânicos usados no eletrólito típico. As estratégias incluem baterias aquosas de íons de lítio, eletrólitos sólidos cerâmicos, eletrólitos poliméricos, líquidos iônicos e sistemas fortemente fluorados.<sup>[6-9]</sup>

As reações químicas que ocorrem dentro dessas baterias<sup>[10]</sup>, no caso do composto catódico LiCoO<sub>2</sub>, durante o carregamento, são mostradas nas Eqs. (1–2). Além disso, as reações inversas ocorrem durante a descarga.



## 2. OBJETIVO

Esse estudo tem por objetivo desenvolver uma rota tecnológica visando à extração de lítio a partir de baterias de íons de lítio esgotadas bem como dos demais metais presentes. Adicionalmente, como resultado desse processamento se produz o carbonato de lítio, ponto de partida para produção de novas baterias.

## 3. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 1 mostra, de forma esquemática, o sistema reacional utilizado na extração de lítio e demais componentes metálicos a partir de baterias de íons de lítio esgotadas. Na Figura 2 pode se observar o sistema reacional completo utilizado nos experimentos.



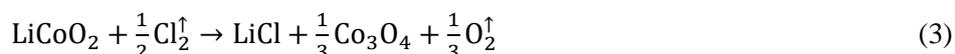
**Figura 1:** Desenho esquemático do reator de alumina onde ocorre a formação dos cloretos dos metais constituintes das baterias de íons de lítio.



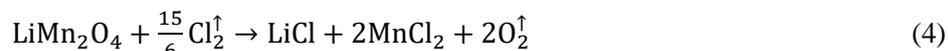
**Figura 2:** Sistema reacional utilizado nos testes de extração de lítio de baterias de íons de lítio esgotadas.

Esse sistema consiste de um forno horizontal, dotado de um reator de alumina onde são inseridas as referidas baterias esgotadas. No início da operação, a faixa de temperatura utilizada foi de 400 a 500°C, sob um fluxo contínuo de nitrogênio para que a referida bateria fosse destruída na ausência de oxigênio e umidade. Uma vez alcançada essa temperatura, um fluxo de cloro gasoso foi passado pelo reator para a devida transformação dos elementos presentes (*i.e.*, Li, Co, Mn e Ni) nos respectivos cloretos, que são solúveis em água.

A primeira zona, entre 400 e 500 °C, apresenta um ganho de massa que é consequência da geração de LiCl devido à cloração parcial do LiCoO<sub>2</sub> do cátodo, como mostrado na reação 3:



Na segunda região, entre 500 e 650 °C, observa-se um aumento significativo no ganho de massa, que pode ser atribuído à continuação da reação (3) e à cloração do LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:



Durante a passagem do cloro pelo reator, um fluxo contínuo de nitrogênio foi, igualmente, continuado para se evitar qualquer reação do lítio, originalmente presente e não reagido, com a umidade e oxigênio, por ventura presentes, no interior do reator. Esse fluxo de cloro foi interrompido após 15 minutos de reação, tempo suficiente para a completa formação dos referidos cloretos. Após o término da reação, o forno foi desligado e assim permanecendo até o completo resfriamento do reator.

Já na temperatura ambiente, o interior do forno foi lavado com água para a completa solubilização dos cloretos formados. A lixívia resultante foi tratada com solução de carbonato de sódio para a precipitação de carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), como mostrado na reação 5, o único carbonato insolúvel dentre os demais presentes. Esse carbonato de lítio foi, exaustivamente, lavado com água quente para isentá-lo dos demais carbonatos solúveis.

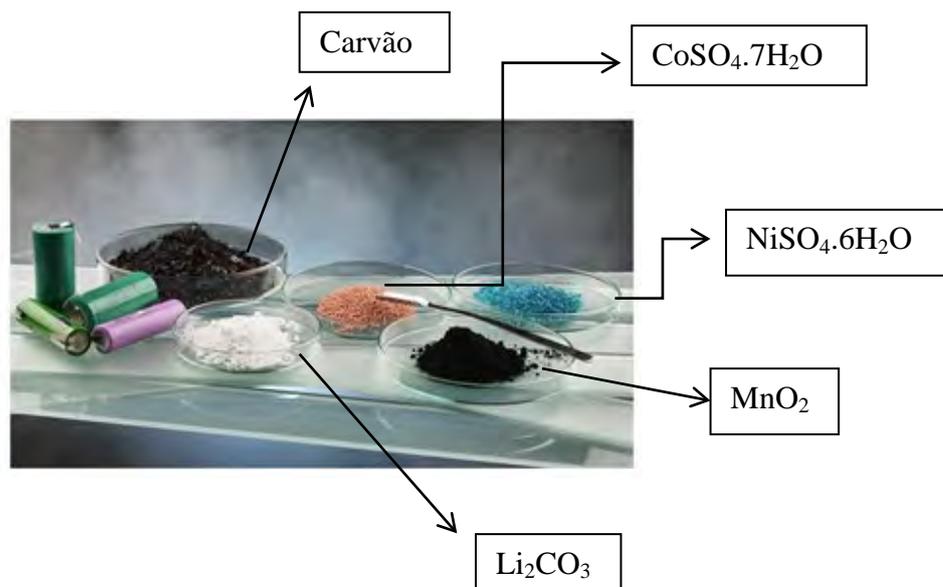


Os demais elementos presentes na fase aquosa foram separados segundo suas características químicas. Esse processo de tratamento pode ser aplicado para recuperar lítio de materiais catódicos de várias composições químicas e, portanto, para uma grande variedade de baterias de íons de lítio disponíveis comercialmente.

As emanções gasosas na saída do reator foram recolhidas em solução de hidróxido de sódio para a devida formação de hipoclorito de sódio, como mostrado na reação 6 e, com isso, se evitar a contaminação ambiental.



A Figura 3 mostra os aspectos físicos dos sais dos metais constituintes das baterias de íons de lítio provenientes dos processos de precipitação dos mesmos a partir das lixívias aquosas.



**Figura 3:** Aspectos físicos dos compostos constituintes das baterias de íons de lítio após processo seletivo de precipitação dos mesmos.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostraram que o processo pirometalúrgico de cloração, seguido de uma lixiviação aquosa, é uma rota eficiente para extrair lítio e manganês em temperaturas moderadas. Os resultados indicaram que a cloração dos óxidos mistos das baterias de íon-lítio esgotadas dá como produtos: LiCl a 400 °C, LiCl e MnCl<sub>2</sub> a 500 °C e LiCl, MnCl<sub>2</sub> e CoCl<sub>2</sub> a 600 °C, sendo o LiCl extraído seletivamente a 400 °C .

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALLON, M.S. Electrovaya, Tata Motors to make electric Indica. cleantech. com. Archived from the original on, vol. 9, 2011.

CHAWLA, N.; BHARTI, N.; SINGH, S. Recent Advances in Non-Flammable Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries" Batteries. 5: 19. doi:10.3390/batteries5010019.

EFTEKHARI, A. ACS Sustainable Chem. 2019.

FERGUS, J.W. "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries". Journal of Power Sources. 195 (15): 4554-4569, 2010.

HOPKINS, G. Watch: Cuts and dunks don't stop new lithium-ion battery - Futurity. Futurity. Retrieved 10 July 2018.

LEIVA, L. Memory effect now also found in lithium-ion batteries, vol. 22, p. 2016, 2013.

LIU et al., Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. Materials Today, vol. 19, Number 2, March 2016.

MARK, E.; SANDY, M. Sandy Munro on Tesla's Battery Tech Domination (video). E for Electric. Event occurs at 3:53-5:50. Retrieved 29 June 2020.

MAUGER, Alain; JULIEN, C.M. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? *Ionics*, vol. 23, p. 1933-1947, 2017.

YAO, X.L.; XIE, S.; CHEN, C.; WANG, Q.S.; SUN, J.; WANG, Q.S.; SUN, J. "Comparative study of trimethylphosphite and trimethyl phosphate as electrolyte additives in lithium ion batteries". *Journal of Power Sources*. 144: 170-175. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.11.042.

# **A VULNERABILIDADE DA DEPENDÊNCIA MINERADORA**

## **THE VULNERABILITY OF MINING DEPENDENCE**

**Murilo dos Santos da Silva e Silva**

Aluno de Graduação da Geografia (7º período)

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Período PIBIC: maio a agosto de 2023

**Fábio Giusti Azevedo de Britto**

Orientador, Geógrafo

Doutor em Recursos Hídricos e Meio Ambiente

**Maria Pereira Lima Green**

Coorientadora, Geógrafa

Mestre em Política Pública

### **RESUMO**

Pelo fato do Brasil deter em seu território uma vasta reserva de recursos naturais, a distribuição de Compensação Financeira Pela Exploração Mineral (CFEM) gera, para os municípios que detém uma atividade mineradora intensiva, diversos benefícios que se dão através de infraestrutura, promoção de saúde, educação, etc. Entretanto, ao ficar dependente desses recursos, alguns municípios se encontram em situações de vulnerabilidade, uma vez que os preços dos minérios extraídos e vendidos são ditados pela demanda internacional. Ademais, cabe ressaltar que tais vulnerabilidades vão se intensificar, à medida que não houver uma tentativa efetiva de promover a diversificação econômica para quando aquele recurso acabar.

Diante disso, realizar uma análise precisa sobre os fatores que desenvolvem instabilidades a esses municípios dependentes é extremamente importante. Convém analisar, também, não só os pensamentos econômicos que cooperam para a manutenção dessa dependência, mas também o motivo das falhas tentativas que determinados municípios tiveram em tentar promover uma diversificação econômica. Desse modo, é possível proporcionar uma contribuição, numa perspectiva econômica, para o debate atual sobre os benefícios e os malefícios da mineração no Brasil.

**Palavras-chave:** dependência, CFEM, vulnerabilidade.

### **ABSTRACT**

Because Brazil has a vast reserve of natural resources in its territory, the distribution of Financial Compensation for Mineral Exploration (CFEM) generates, for municipalities that have an intensive mining activity, several benefits that occur through infrastructure, health promotion, education, etc. However, by being dependent on these resources, some municipalities find themselves in vulnerable situations, since the prices of the minerals extracted and sold are dictated by international demand. Moreover, it should be emphasized that such vulnerabilities will intensify as there is no effective attempt to promote economic diversification for when that resource runs out.

In view of this, conducting a precise analysis of the factors that develop instabilities for these dependent municipalities is extremely important. It is also worth analyzing not only the economic thoughts that cooperate to maintain this dependence, but also the reason for the failed attempts that certain municipalities have had to promote economic diversification. In this way, it is possible to promote a contribution, from an economic perspective, to the current debate on the benefits and harms of mining in Brazil.

**Keywords:** dependency, CFEM, vulnerability.

## **1. INTRODUÇÃO**

A mineração no Brasil, diante de uma perspectiva econômica desenvolvimentista, é tratada como um “desenvolvimento do subdesenvolvimento”, uma vez que o viés extrativista não irá cooperar para um futuro salto produtivo, mas sim trazer dependência e diversas vulnerabilidades.

Dessa forma, é conveniente trazer aqui, alguns pensamentos econômicos que vão fundamentar e legitimar maneiras de agir. A princípio, durante muito tempo o pensamento que se perpetua na periferia do capitalismo mundial é que o subdesenvolvimento é uma etapa para o desenvolvimento. Ocorre que aceitar determinada ideia é ignorar fatores históricos que ocasionaram – e ocasionam- mazelas sociais nos países subdesenvolvidos.

Ressalto aqui também, uma teoria liberal que vem sendo abatida efetivamente por estudiosos no Brasil contemporâneo: a teoria das vantagens comparativas. Acontece que, tal teoria vai indicar que determinadas economias precisam permanecer com atividades primárias vigorantes, devido a abundância de recursos (Como por exemplo o Brasil), enquanto outros devem promover e estimular suas indústrias (como países do capitalismo central). Dito isso, analisando o atual panorama brasileiro, é possível dizer que determinadas ideias estão estabelecidas fortemente.

Diante desse cenário, ao falarmos de mineração no Brasil, é necessário por em debate a dependência da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) de diversos municípios. Ao dar início a esse debate, descobriremos muitas outras problemáticas que derivam não só da dependência desses recursos, mas também da não diversificação da economia. Posto isso, cidades como por exemplo Itabira-MG tiveram inúmeras tentativas de realizar a sua diversificação, porém todas foram inviabilizadas pelo peso dos benefícios finitos da cadeia produtiva da mineração. Sobre isso, qualquer empresa que realizava a tentativa de se fixar em Itabira tinha dificuldade de competir pela demanda de mão de obra que a empresa Vale exigia. Além disso, devido à volatilidade do preço do minério (assunto que será trabalhado posteriormente), crises financeiras ou alta nos preços das commodities geravam grandes oscilações de ofertas de empregos o que afetava diretamente o poder de consumo das famílias e a arrecadação dos municípios.

Devido a sua complexidade, o presente tema da dependência e o que ela pode gerar, requer discussões mais profundas e estudos mais completos. Sendo assim, é importante analisar a política de distribuição de CFEM perante aos municípios recebedores e, ainda, compreender nossas vulnerabilidades.

## **2. OBJETIVO**

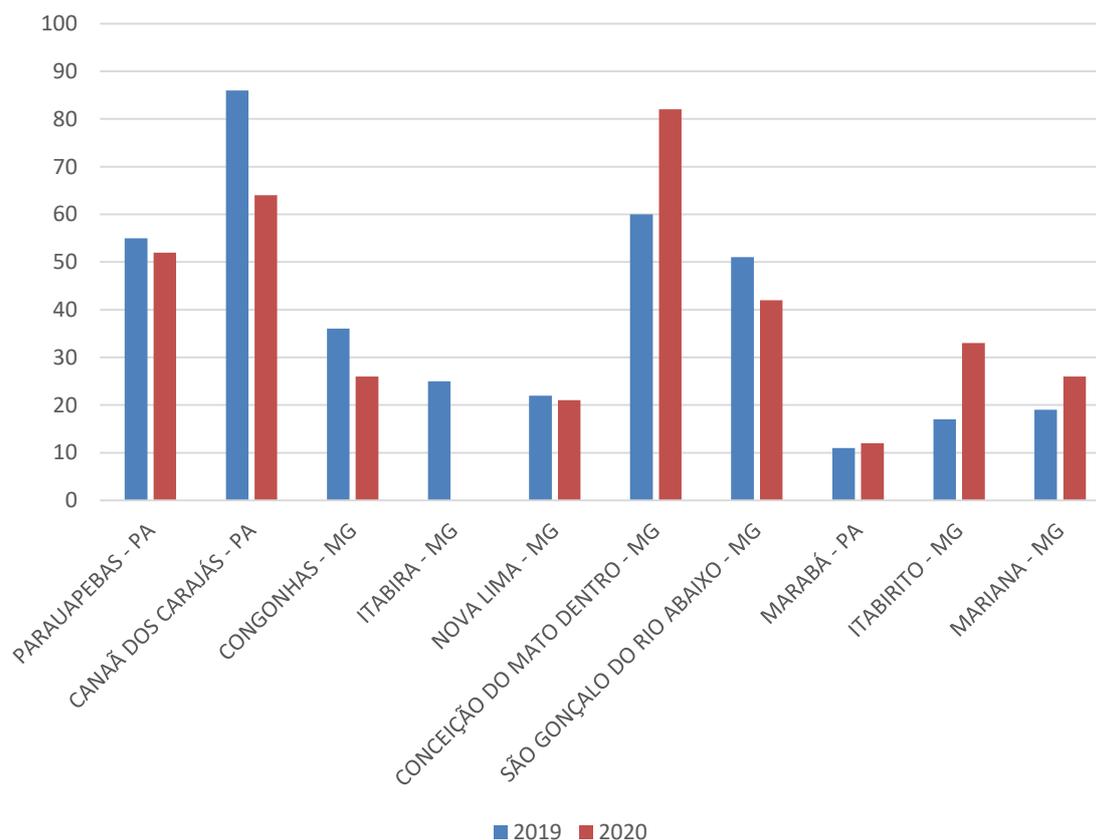
O presente trabalho tem o intuito de não só analisar, bem como evidenciar a vulnerabilidades derivada da dependência mineral que alguns municípios apresentam. Ainda, botar em debate ideias que cooperam para impulsionar o diversificação da economia dos mesmos.

## **3. METODOLOGIA**

O presente estudo foi conduzido através da análise da Lei Orçamentária Anual (LOA) entre 2019 e 2020 dos 10 primeiros municípios que mais receberam CFEM de acordo com dados do tesouro nacional. Os dados foram coletados nos portais dos órgãos municipais como portal transparência e na câmara dos vereadores. Os dados foram tabulados e posteriormente foi calculada a porcentagem do valor do CFEM sobre a previsão do orçamento anual previsto de cada município citado.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A política de distribuição da CFEM vem se tornando extremamente importante para diversos municípios do Brasil. Sendo assim, alguns municípios chegam a ter na composição do seu orçamento anual até 85% de recursos advindos do CFEM como mostra a Figura 1.



**Figura 1:** Participação da CFEM nos 10 municípios com maior arrecadação (2019-2020).

Diante da Figura, é possível analisar, de fato, a dependência desses municípios em relação aos recursos oriundos de fontes minerais. Sendo assim, uma vez que existem municípios que dependem definitivamente do CFEM, os mesmos devem gerir os recursos estrategicamente. O motivo dessa exigência se trata pelo fato da distribuição está diretamente relacionada com a venda de recursos minerais, segundo os quais não são renováveis e, portanto, podem – e irão – acabar um dia. Dessa forma, a pergunta que se faz perante a essa problemática é o que vai acontecer com esses municípios.

Ainda nessa mesma lógica, é possível evidenciar que outro problema que a dependência dos recursos do CFEM vai trazer, se trata da variação de oferta e demanda no mercado internacional, uma vez que a própria CFEM é calculado sob a venda de recursos minerais, especialmente o ferro, que é o minério que mais compõe a nossa exportação de minerais. A esse respeito, já ciente que o principal minério é o ferro, nosso maior parceiro comercial que nos propõe uma boa demanda é a China. Portanto, esse arranjo configura o Brasil como dependente de somente um mercado: o Chinês. Ocorre que, se por ventura o nosso maior e principal parceiro comercial adotar, repentinamente, uma outra política de desenvolvimento, ou até mesmo desencadear uma crise econômica, o preço dos minérios vai despencar e promover, principalmente, nos municípios dependentes uma redução substancial do orçamento anual. Além disso, outro fator que poderá gerar a instabilidades dessas receitas estimadas é a variação cambial, visto que todo comércio internacional é lastreado em dólar.

## 5. CONCLUSÕES

Olhado para os dados orçamentários dos municípios e comparando com o peso que os recursos da CFEM apresenta, é possível constatar não só a dependência, mas também todas as problemáticas que derivam dela. Sendo assim, é imprescindível para aqueles que desejam um

salto produtivo, bem como um futuro autônomo, desenvolver políticas diferentes das que estão vigentes. À vista disso, focar nas diversificações com estratégia e efetividade significará o avanço produtivo tão desejado, segundo o qual a atividade extrativista simples da mineração não pode fornecer.

## **6. AGRADECIMENTOS**

Agradeço aqui o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), segundo o qual viabilizou o desenvolvimento deste trabalho, por meio da bolsa de iniciação científica. Agradeço também ao doutor Fábio Giusti e à mestre Maria Green por todo suporte que me foi dado.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ANM – Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas/Agência Nacional de Mineração; coordenação técnica de Yuri Faria Pontual de Moraes. – Brasília: ANM, 2022.

COELHO, T. Mineração e dependência no Quadrilátero Ferrífero - Aquífero: o discurso do desenvolvimento minerador e o projeto Apolo. 2012. 178 f. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em ciências sociais, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GUIMARÃES, C.L.; MILANEZ, B. Mineração, impactos locais e os desafios da diversificação: revisitando Itabira. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, 41(2), 215-236, 2017.

TESOURO NACIONAL. Transferências Constitucionais. [Online]. Tesouro Nacional. [2023]. Disponível em: <<https://sisweb.tesouro.gov.br/apex/f?p=2600:1::MOSTRA:NO:RP>>. Acesso em: 17 de julho de 2023.

# **BENEFICIAMENTO E CARCTERIZAÇÃO DE PLYGORSKITA PARA ORGANOFILIZAÇÃO COM BIOMOLÉCULAS**

## **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF PLYGORSKITE FOR ORGANOPHILIZATION WITH BIOMOLECULES)**

**Priscilla Mendes de Souza Oliveira Ventura**

Aluno de Graduação do curso de Química Licenciatura, 3º período

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC/CETEM: junho de 2023 a julho de 2023

primendes\_music@hotmail.com

**Larissa Oliveira Alexandre**

Orientador, Química Industrial

larissa1alexandre@eq.ufrj.br

**Luiz Carlos Bertolino**

Coorientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Palygorskita é um argilomineral, com elevada área superficial e capacidade de troca catiônica, suas aplicações são amplas devido sua capacidade de adsorção. As possibilidades de substituição dos íons bi e trivalentes em sua estrutura cristalina conferem uma carga superficial negativa, a organofilização é realizada através da intercalação de moléculas orgânicas entre as camadas das argilas, aumentando a distância entre elas e tornando-as mais compatíveis com compostos orgânicos. Esse trabalho tem como objetivo realizar o beneficiamento e o estudo de caracterização da amostra de palygorskita originária da região de Guadalupe - Piauí, para realizar a organofilização com biomoléculas para adsorção de contaminantes ambientais.

**Palavras-chave:** palygorskita, adsorção, organofilização.

### **ABSTRACT**

Palygorskite is a clay mineral with high surface area and cation exchange capacity. Its applications are broad due to its adsorption capacity. The possibilities of substituting bi- and trivalent ions in its crystalline structure confer a negative surface charge. Organophilization is carried out through the intercalation of organic molecules between the clay layers, increasing the distance between them and making them more compatible with organic compounds. This work aims to perform the beneficiation and characterization study of the palygorskite sample from the Guadalupe region - Piauí, to perform organophilization with biomolecules for the adsorption of environmental contaminants.

**Keywords:** palygorskite, adsorption, organophilization.

## 1. INTRODUÇÃO

Os argilominerais pertencem a família dos filossilicatos e podem possuir em sua estrutura átomos de Al, Fe, e Mg hidratados. Essas estruturas, em sua maioria, formam camadas cristalinas, formadas por folhas tetraedros  $\text{SiO}_4$ , condensados com folhas octaédricas de hidróxido de metais tri e divalentes. A classificação dos argilominerarias é realizada conforme as folhas se rearranjam no espaço podendo ser do tipo 1:1 (T-O), uma folha octaédrica para uma folha tetraédrica ou do tipo 2:1(T-O-T), quando existem duas folhas tetraédricas ensanduichando a folha octaédrica (BRINDLEY e BROWN, 1984; GUGGENHEIM et al., 2006; COELHO et al., 2007).

A palygorskita  $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$  é um filossilicato, fibroso do tipo 2:1, com carga superficial negativa (GALAN, 1996; HADEN; SCHWINT, 1967). Se comparada a outros tipos de argilas industriais como caulinita ou a montmorillonita, por exemplo, a palygorskita apresenta microporos e canais em sua estrutura, natureza alongada das partículas e a sua granulometria é fina, conferindo a este argilomineral uma elevada área superficial, que associada à alta capacidade de troca catiônica, conferem à palygorskita grande importância comercial (GALAN; SINGER, 2011).

O processo de organofilização é realizado nos argilominerais para realizar a troca da carga superficial de negativa para positiva, essa modificação é realizada para melhorar as propriedades das argilas, tornando-as mais adequadas para determinadas aplicações em diversas indústrias. A utilização de argilominerais organofilizados é comum em várias áreas, incluindo a indústria de plásticos, óleo e gás, tintas, cosméticos, farmacêutica, agricultura, tratamento de água, entre outras (SIMÕES, 2017; LUZ e ALMEIDA, 2008; ZHUANG et al., 2017).

## 2. OBJETIVO

O objetivo do estudo é realizar o beneficiamento e a caracterização mineralógica de uma amostra de palygorskita da região de Guadalupe – PI, garantindo que a mesma se encontra dentro das especificações mineralógicas encontradas na literatura e assim prepará-las para organofilização com biomoléculas, visando um processo amigável ecologicamente.

## 3. METODOLOGIA

A amostra utilizada nesse trabalho pertence ao banco de minerais do Laboratório de Argilas Aplicadas do CETEM, e foi coletada na região de Guadalupe no estado do Piauí. Como primeira etapa a amostra passou por uma classificação granulométrica a úmido, utilizando um peneirador vibratório, equipado com um conjunto de peneiras. A fração de interesse é abaixo de  $44\mu\text{m}$ , pois é onde existe a maior concentração da palygorskita, a fração retida na peneira de  $20\mu\text{m}$  ( $>635$  mesh) foi moída um moinho de barras a úmido, contendo 10 barras de 20 mm de diâmetro e novamente passada nas peneiras, esse processo foi realizado para verificar a viabilidade dessa segunda fração da amostra no processo de adsorção de biomoléculas. A fração que possui granulometria abaixo de  $20\mu\text{m}$  na amostra bruta representava 30% do peso total da amostra (PAIVA, 2008).

As duas frações foram filtradas em filtro prensa e a torta seca em estufa,  $60^\circ\text{C}$ , após secas as amostras foram desagregadas e encaminhadas para as etapas de caracterização mineralógica visando determinar a composição de cada fração ao final do beneficiamento, para verificar que as frações de granulometria menor que  $20\mu\text{m}$  (DM e SM) possuem concentração suficiente de palygorskita mineral de interesse para dar continuidade no processo de organofilização. As técnicas utilizadas para caracterizar as amostras foram difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) através do método de azul de metileno.

A determinação da composição química das amostras foi realizada por meio de fluorescência de raios X, em espectrômetro do modelo AXIOS MAX- Panalytical. Os ensaios de perda por calcinação (PPC) foram realizados no TGA-701 da LECO, utilizando 1,0 g de amostra, os

ensaios tiveram duração média de 1h30min, com temperatura de 25° - 1000°C. Para os ensaios de FRX a amostra foi seca em estufa a 100 °C durante 24h em seguida foi transferida para um dessecador. Posteriormente, a amostra foi fundida com tetraborato de lítio (Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) a 1150°C na proporção de 1:10 em máquina de fusão EAGON 2 da PANalytical, utilizando iodeto de lítio (LiI) como desmoldante (0,1 g).

Os difratogramas de raios X, foram obtidos pelo método do pó, em equipamento Bruker-D8, com as seguintes condições operacionais, radiação Cu K $\alpha$  (40kV/ 25mA), com passo de 0,01° 2 $\theta$ , tempo de contagem de 92 segundos por passo com detector linear sensível à posição, coletados de 5 a 80° 2 teta. A interpretação qualitativa dos difratogramas foi realizada por meio de comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014) em software Bruker Diffrac.EVA.

A identificação da morfologia das amostras foi feita por Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG) Zeiss Sigma 300 VP equipado com detectores de elétrons retro espalhados, acoplado a um espectroscópio de fluorescência de raios X (EDS) dispersivo em energia Bruker Quantax com dois Bruker Detectores de desvio de silício XFlash 6|60. Para tal análise, as amostras foram fixadas em fita de carbono e posteriormente recobertas com prata em metalizador e evaporizador BAL-TEC modelo SDC 050, durante 250 segundos.

A capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras foi determinada pelo método de azul de metileno que está de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (ASTM C837-09, 2009). Para tal análise foi preparado uma solução de azul de metileno 0,01 mol L<sup>-1</sup>, na qual foi pesado 0,8 g (0,01 mol ou 0,01 meq) do sal azul de metileno (pureza  $\geq$  95%, Fluka, Sigma-Aldrich), dissolvidos com água ultra pura e avolumada para balão volumétrico de 250 mL. Para os ensaios foi pesado aproximadamente 5,00 g de amostra, que foi colocada em estufa a 60 °C durante 24h, após a secagem as amostras foram resfriadas em dessecador. Em seguida 2,00g de amostra foram pesados e transferidos para um bécher com 30 mL de água ultra pura e teve o pH ajustado entre 2,0 – 3,0 com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão então foi mantida em agitação magnética por 10 minutos, para a homogeneização. A titulação de azul de metileno foi realizada com o auxílio de uma bureta de 50,00 mL. Inicialmente 5,00 mL da solução foram transferidas para a suspensão, sendo mantida a agitação magnética durante 5,0 min após cada adição. Com uma pipeta pasteur uma gota da suspensão foi pingada em papel filtro (80 g m<sup>-2</sup>). As adições foram feitas de maneira sucessivas até ser observado o início da formação do alo azul ao redor da gota pingada, nesse ponto os volumes adicionados passaram a ser de 1,00 mL, e o tempo de espera aumentado para 10 min, até a observação da formação do alo por completo.

A capacidade de troca catiônica foi então calculada pela Equação 1, na qual determina-se o índice de azul de metileno (IAM) que é correspondente a capacidade de troca catiônica em meq 100 g<sup>-1</sup>.

$$IAM = \frac{E \times V}{M} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

E: miliequivalentes de azul de metileno por mililitros (0,01 meq mL<sup>-1</sup>)

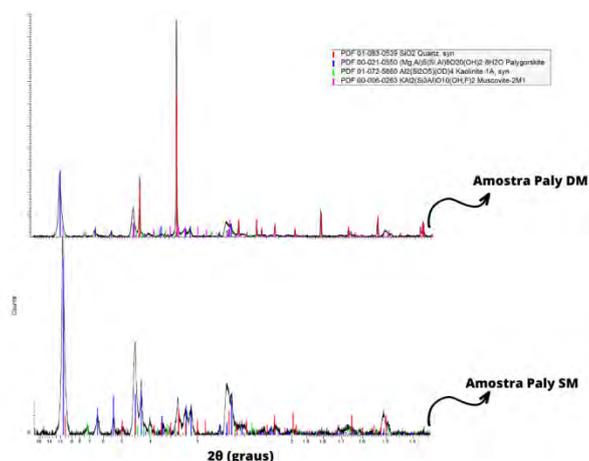
V: volume de azul de metileno titulado (mL)

M: Massa de amostra (2,00g).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras de palygorskita < 20 $\mu$ m, sem moer (Paly SM) e a fração depois de moer (Paly-DM) são apresentados na Figura 1. A amostra de palygorskita DM indica a presença das fases cristalinas palygorskita, associada ao quartzo, a muscovita e ao argilomineral caulinita. Composição mineralógica essa que se assemelha a de outras amostras de palygorskita da mesma região e encontradas na literatura (BERTOLINO et al., 2019). Já a fração da amostra

que não passou pelo processo de moagem, como esperado apresenta uma maior concentração de palygorskita, a concentração de caulinita é baixa bem como a concentração de muscovita e a grande vantagem dessa fração em relação à outra é a ausência de quartzo conferindo assim maior capacidade adsortiva a palygorskita.



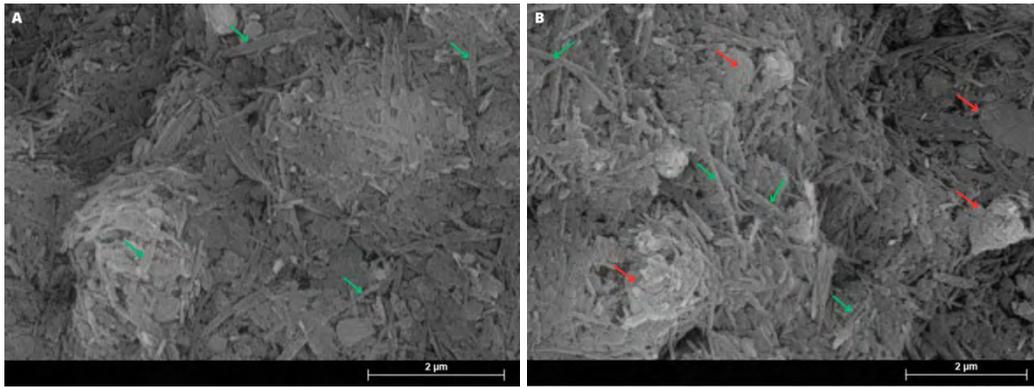
**Figura 1:** Difratoograma de Raios X, Cu K $\alpha$ , da amostra de palygorskita sem moer (SM) e depois de moer (DM).

De acordo com os resultados das análises químicas apresentados na Tabela 1, a composição química encontrada é coerente aos elementos constituintes das fases minerais determinadas pelo DRX, uma vez que, a amostra é majoritariamente formada por óxido de silício, de alumínio e de magnésio, devido a presença dos minerais palygorskita  $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4(H_2O)$ , caulinita  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  e quartzo  $SiO_2$ . O teor de ferro pode ser justificado pelas substituições isomórficas dos cátions  $Si^{4+}$  por  $Fe^{3+}$ . Os teores dos óxidos de  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  referem-se aos cátions trocáveis que podem estar presentes nos canais do argilomineral palygorskita e o teor de óxido de  $Ti^{4+}$  é uma impureza na amostra (WANG e WANG 2019; SOUSA et al., 2019).

**Tabela 1:** Composição química elementar em óxido (% m/m) das amostras de palygorskita.

Amostras	Analitos (%)															
	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>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PPC
Paly SM	6,0	15	56,6	<0,1	2,6	0,16	0,71	<0,1	<0,1	9,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	9,1
Paly DM	4,7	12,2	64,2	<0,1	2,1	0,14	0,65	0,26	0,13	8,4	0,14	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,8

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para determinar a morfologia e textura das amostras. A Figura 2 apresenta as imagens obtidas da amostra de palygorskita < 20 $\mu$ m. Em A é possível observar que a fração que não passou pela etapa de moagem apresenta cristais mais alongados com aspecto fibroso característicos da palygorskita (WENG et al., 2018). A amostra moída apresenta além da caulinita e muscovita, o quartzo, logo as imagens dessa fração possui uma quantidade menor de cristais característicos de palygorskita (setas verdes) e apresenta mais grãos amorfos (setas vermelhas) que corroboram com o resultado obtido no DRX.



**Figura 2:** Imagens obtidas pelo MEV das amostras de palygorskita – Paly SM (A) e Paly DM (B)

Os valores de capacidade de troca catiônica determinada para as amostras de Paly SM e Paly DM foram de 26,5 e 21 meq 100 g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores estão de acordo com amostras já caracterizadas na literatura e dentro da faixa, 20 – 50 meq 100 g<sup>-1</sup>, prevista pela literatura.

**Tabela 2:** Resultado das análises da capacidade de troca catiônica da palygorskita < 20µm.

Amostra	Volume de azul de metileno (mL)	Capacidade de troca catiônica (meq 100g <sup>-1</sup> )
Paly SM	53,0	26,5
Paly DM	42,0	21,0

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que ambas as amostras possuem grãos fibrosos característicos de palygorskita, observado pelo MEV. A amostra Paly DM por ser uma fração da amostra bruta que ficou inicialmente retida na peneira de 20 µm apresenta quartzo em sua composição bem como outras impurezas como cromo e manganês. A capacidade de troca catiônica aponta que ainda que a amostra contenha impurezas ela está dentro das especificações mineralógicas indicando que é possível sua utilização nos ensaios de organofilização que serão realizados utilizando biomoléculas.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter concedido essa oportunidade, a minha família por toda ajuda e apoio, a minha professora Fernanda Arruda que teve papel fundamental para meu ingresso a esse projeto, a minha coordenadora pedagógica Larissa Oliveira Alexandre por me conceder essa oportunidade de aprender ao seu lado e a paciência que comigo durante todo o período, ao professor Luiz Carlos Bertolino e todos os companheiros e conheci e reencontrei no COAMI / CETEM. Agradeço também ao CNPq pela bolsa de iniciação científica que contribuiu muito para meu aprendizado e crescimento profissional.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM C 837: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2009.

BAILEY, S.W. Structures of layer silicates: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Londres: Brindley GW & Brown G ed, p. 1-123, 1980.

BERTOLINO, L.C. et al. Otimização do processo de organofilização da palygorskita (PI/Brasil) visando a remoção de agrotóxico em efluente aquoso sintético. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019.

GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. Clay Minerals. vol. 31, p. 443-453, 1996.

GALAN E., POZO M. 2011. Palygorskite and Sepiolite deposits in Continental Environments: Description, genetic patterns and sedimentary settings. In: Galán E. & Singer A. (eds): Developments in Clay Science, vol. 3, 125-173p.

LUZ, A.B. DA; ALMEIDA; S.L.M. DE. CAPÍTULO 9: Argila/ Atapulgita E Sepiolita Rochas e Minerais Industriais, Usos E Especificações. Editores: Adão B. Luz E Fernando F. Lind, 1 Edição, Rio De Janeiro, p. 201, 2008.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. Organoclays: Properties, Preparation And Applications. Applied Clay Science 2008 42 (1-2); 8-24.

SIMÕES, K.M.A.; NOVO, B.L.; FELIX, A.A.S.; AFONSO, J.C.; BERTOLINO, L.C. & SILVA, F.A.N.G. 2017, "Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals," Minerals, Metals and Materials Series, vol. Part F7, Springer International Publishing, pp. 261.

WANG, W., WANG, A. Chapter 2: PLYGORSKITE NANOMATERIALS: STRUCTURE, PROPERTIES, AND FUNCTIONAL APPLICATIONS. In: WANG, W. WANG, A. Nanomaterials from Clay Minerals, Micro and Nano Technologies, Elsevier, 2019

# INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLOTAÇÃO DE LAMAS DE FERRO

## INFLUENCE OF THE AGITATION ON THE FLOTATION OF IRON ORE SLIMES

**Rafael Martins de Azambuja**

Aluno de Graduação da Engenharia Química - 2º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2023 a julho de 2023

**Elves Matiolo**

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

**Thalia Lopes de Sousa**

Coorientador, Engenheira de Minas

### RESUMO

A flotação reversa do rejeito da flotação de ferro é um processo que vem sendo mais estudado devido à demanda das indústrias de mineração que desejam diminuir o descarte de lamas geradas (partículas minerais com tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$ ) nas plantas de beneficiamento de minério de ferro itabirítico, onde ocorrem perdas entre 20 e 30% destas lamas. Este estudo tem por objetivo avaliar a concentração de lamas de minério de ferro por flotação catiônica reversa realizada em célula mecânica em escala de bancada, visando à produção de um concentrado ultrafino que atenda as especificações químicas para a produção de *pellet feed*. Foi avaliada a influência da rotação (RPM) na flotação de uma amostra de lama de minério de ferro de um depósito localizado no Quadrilátero Ferrífero. Foi avaliado o efeito da rotação da máquina de flotação para valores de 1500, 1780 e 2000 RPM com a porcentagem de sólidos igual a 10%, dosagem de coletor Flotisor 16939 de 300 g/t e pH 10,5. O melhor resultado foi obtido com a condição de menor rotação (1500 RPM), onde a recuperação metalúrgica e teor de Fe foram de 67,2% e 54,1%, respectivamente, com teor de  $\text{SiO}_2$  de 7,5%.

**Palavras-chaves:** flotação, lamas de ferro, viscosidade, cinética, agitação.

### ABSTRACT

The reverse flotation of iron flotation tailings is a process that has been studied more due to the demand from mining industries aiming to reduce the disposal of generated slimes (mineral particles with size below 10  $\mu\text{m}$ ) in itabirite iron ore beneficiation plants, where losses between 20 and 30% of these slimes occur. This study aims to evaluate the concentration of iron ore slimes through reverse cationic flotation carried out in a bench-scale mechanical cell, aiming to produce an ultrafine concentrate that meets the chemical specifications for pellet feed production. The influence of rotation (RPM) on the flotation of a sample of iron ore slime from a deposit located in the Iron Quadrangle was evaluated. The effect of flotation machine rotation was assessed at values of 1500, 1780, and 2000 RPM, with a solids percentage of 10%, Flotisor 16939 collector dosage of 300 g/t, and pH 10.5. The best result was obtained with the lowest rotation condition (1500 RPM), where the metallurgical recovery and Fe content were 67.2% and 54.1%, respectively, with a  $\text{SiO}_2$  content of 7.5%.

**Keywords:** flotation, iron sludge, viscosity, kinetics, agitation.

## 1. INTRODUÇÃO

No beneficiamento de minério de ferro itabirítico podem ocorrer perdas entre 20 e 30% de partículas minerais com tamanho inferior a 10  $\mu\text{m}$ . O equipamento hidrociclone é responsável por remover a fração lama, que é a porção do minério com granulometria inferior a 25  $\mu\text{m}$ , mas que pode variar a depender da especificação de cada minério (Matiolo, 2019). As perdas de material considerado ultrafino (<38  $\mu\text{m}$ ) também é um problema para outros minérios, como por exemplo, cerca de 1/3 da produção global de fosfatos, e 1/10 dos concentrados de ferro nos Estados Unidos, juntamente com milhões de toneladas de outros minerais, são perdidos nestas frações ultrafinas (SUBRAHMANYAN & FOSSBERG, 1990).

Nas plantas de beneficiamento de minério de ferro a deslamagem em hidrociclones é realizada antes do processo de flotação de minério de ferro com o objetivo de remover lama, partículas finas e impurezas, melhorando a qualidade do concentrado, aumentando a eficiência de separação e reduzindo o consumo de reagentes. O tamanho da área superficial é um fator crítico que influencia a flotação de partículas minerais finas e grossas de maneira diferente. Partículas finas possuem uma relação massa-área maiores em comparação com partículas grossas, o que significa que a área superficial por unidade de massa é maior. Isso tem várias implicações na flotação, como maior consumo de reagentes, comportamento coloidal e difusão de reagentes, que pode ser mais lenta devido à grande área superficial específica, resultando em um tempo de contato insuficiente entre partículas e reagentes. Partículas grossas, por outro lado, têm uma área superficial menor por unidade de massa. Nesse caso, a quantidade de reagentes necessária é relativamente menor, já que menos sítios de adsorção estão disponíveis na superfície de partículas maiores (FUERSTENAU et al., 2007; LIU et al., 2017; SMITH & WARREN, 2014).

A flotação reversa de lamas de ferro é um processo que vem sendo mais estudado devido à demanda das indústrias de mineração que desejam diminuir a produção de lamas geradas (MATOS, 2017), já que em plantas de concentração de minérios de ferro em países produtores como Brasil e Índia as perdas de minerais portadores de ferro, como a hematita, na fração de lama durante o processo de beneficiamento são consideradas altas, podendo variar entre 10% e 25% do total alimentado às plantas (THELLA et al., 2012; FILIPPOV et al., 2014). Entretanto, o processo de flotação partículas finas e ultrafinas ainda é um desafio, devido à baixa eficiência do processo de colisão, ou seja, a probabilidade de colisão entre partículas e bolhas de ar (TRAHAR, 1981).

## 2. OBJETIVO

O objetivo geral foi avaliar a influência da rotação (RPM) na flotação de uma amostra de lama de minério de um depósito localizado no quadrilátero ferrífero, em Minas Gerais (MG) considerando o processo convencional de flotação catiônica reversa.

## 3. METODOLOGIA

A amostra foi recebida em forma de polpa com a porcentagem de sólidos de 27%. A medição da densidade foi realizada através da picnometria de gás hélio, as análises químicas das amostras foram feitas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi realizada utilizando o equipamento *Malvern*.

Os ensaios de flotação foram realizados em uma célula mecânica *DENVER*, modelo D12, equipada com inversor de frequência. Foi realizada apenas a etapa *rougher* em uma cuba de 6L. Previamente à etapa de flotação, a polpa foi diluída para a porcentagem de sólidos de 10% e em seguida foi adicionada uma solução de 5% de NaOH para ajuste do pH em 10,5. Posteriormente, foi adicionado o coletor do tipo amida-amina Flotinor 16939, que foi condicionado por 1 minuto. A dosagem de coletor foi mantida em 300 g/t. Foram utilizados três valores de RPM: 1500, 1780 e 2000 e o ar foi auto aspirado. Os produtos concentrado e rejeito de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

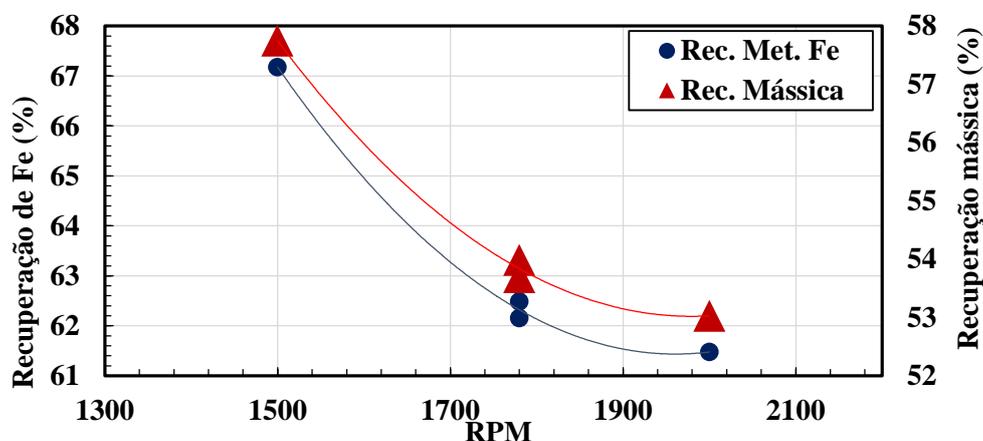
A amostra de lama de minério de Ferro apresentou densidade de 3,7 g/cm<sup>3</sup> e a apresentou teor de Fe de 46,1%, teor de SiO<sub>2</sub> 17%, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 6,5%. A amostra tem P<sub>80</sub> de 32,8 μm e 20% passante em 4,7 μm.

A Tabela 1 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios de flotação de lamas de minério de ferro, utilizando porcentagem de sólidos no condicionamento e na flotação de 10%, com 300 g/t do coletor do tipo amina Flotiner 16939 e ar auto aspirado, que corresponde a 10,5 L/min para a rotação de 1500, 14,4 L/min para a rotação de 1780 e 17,4 L/min para a rotação de 2000 RPM.

**Tabela 1:** Resultados dos ensaios de flotação.

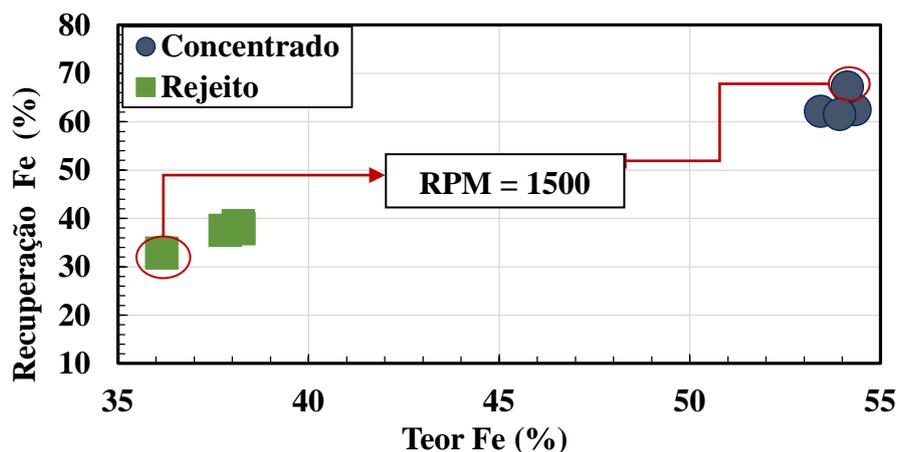
Agitação (RPM)	Rec. Mas. (%)	Concentrado				Rejeito		
		Teor (%)				Rec. Met. (%)		
		Fe	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Fe
1780	54,0	53,4	8,5	0,2	5,1	62,2	24,7	38,2
1780	53,7	54,3	7,2	0,2	5,3	62,5	21,2	37,8
1500	57,7	54,1	7,5	0,2	5,3	67,2	23,3	36,2
2000	53,0	53,9	7,6	0,2	5,2	61,5	21,9	38,2

A Figura 1 apresenta o efeito da rotação do rotor da máquina de flotação sobre a recuperação metalúrgica de Fe e recuperação mássica no concentrado. Foi observado que a recuperação de Fe atinge o valor máximo de 67% para a menor rotação estudada, 1500 RPM, comparando com a recuperação de 62% quando aplicada uma rotação de 2000 RPM. Embora apresentando uma baixa variação, a recuperação mássica também teve a mesma tendência da recuperação metalúrgica de ferro, onde o seu valor máximo (58%) foi atingido com 1500 RPM e o mínimo (53%) com a rotação de 2000 RPM. Os teores de Fe para as rotações testadas se mantiveram praticamente constante, variando entre 53,4 a 54,3%.



**Figura 1:** Gráfico de rotação por minuto *versus* recuperação metalúrgica de Fe e recuperação mássica do concentrado.

A Figura 2 apresenta as curvas de teor *versus* recuperação de Fe no concentrado e no rejeito. Foi observado que o teor de Fe no concentrado foi de, em média 54,0%, para recuperações acima de 61,5%, partindo de um teor de alimentação de 46,5%. No rejeito, o teor de Fe também teve baixa variação, chegando a uma média de 37,6%, com recuperações metalúrgicas entre 32,8 a 38,5%. A recuperação mássica destes testes variou entre 53,0 e 57,7%.



**Figura 2:** Curvas de teor de Fe *versus* recuperação de Fe no concentrado e rejeito *rougher*.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a condição com 1500 RPM a recuperação mássica foi 57,7%, e estes valores diminuem para 53,8% e 53,0% quando a agitação aumentou para 1780 e 2000 RPM, respectivamente. Este comportamento, atrelado à constância do teor de Fe no concentrado, que foi de em média 54,0%, mostra que houve um maior arraste das partículas minerais para o flutuado (rejeito).

Portanto, o melhor resultado foi alcançado com a rotação de 1500 RPM, que obteve teor e recuperação metalúrgica de Fe de, respectivamente 54,1% e 67,2%, e teor de SiO<sub>2</sub> de 7,5%, com mássica de 57,7%.

Embora os resultados obtidos ainda não tenham atingido as metas técnicas desejadas, sugere-se a continuidade dos estudos focados no ajuste das variáveis de processo dosagem e tipo de coletor, porcentagem de sólidos abaixo de 10% e rotações abaixo de 1500 RPM.

## 6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao orientador e coorientadora, pela oportunidade e conhecimentos repassados, à equipe envolvida na realização deste projeto, ao CETEM/MCTI pelo suporte para execução deste estudo, e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica concedida.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V. An overview of beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 127. pp 62-69. 2014.

FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.J.; YOON, R.H. (2007). *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Society for Mining, Metallurgy & Exploration.

LIU, Q.; RONG, Y.; XIE, G. (2017). *Colloid Chemistry in Mineral Processing* (2nd ed.). Elsevier.

MATIOLO, E.; COUTO, H.J.B.; LIMA, N.P.; SILVA, K.; FREITAS, A.S.D.; ALMEIDA, R.N.D. (2019). Estudos de concentração de lama de minério de ferro por flotação em coluna.

MATOS, V. Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro. 2017. 170p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

OLIVEIRA, J.F. Flotação. Setor Mineral: Tendências Tecnológicas. Texto elaborado para o projeto Setor Mineral – Tendências Tecnológicas do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2006.

SMITH, M.J.; WARREN, L.J. (Eds.). (2014). Proceedings of the XXI International Mineral Processing Congress. SME.

SUBRAHMANYAN, T.V.; FOSSBERG, E.F.S. 1990. Fine particles processing: shear flocculation and carrier flotation – a review. International Journal of Mineral Processing 30, 265-286.

THELLA, J.S.; MUKHERJEE, A.K.; SRIKAKULAPU, N.G. Processing of high alumina iron ore slimes using classification and flotation. Powder Technology. 217. pp 418-426. 2012.

TRAHAR, W.J. 1981. A rational interpretation of role of particle size in flotation. International Journal of Mineral Processing 2, 289-327.

# GERAÇÃO DE CADEIRA DE RODAS CONTENDO RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

## USE OF DIMENSION STONE WASTE FOR WHEELCHAIR PRODUCTION

### **Rayara Silva dos Santos**

Aluna de Graduação de Engenharia de Materiais, 10º período, UFRRJ  
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2022 a julho de 2023  
rayara.ssantos@gmail.com

### **Roberto Carlos Ribeiro**

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

### **Daniele Cruz Bastos**

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.  
daniele.bastos@uerj.br

### **Marceli do Nascimento da Conceição**

Coorientadora, Química, D.Sc.  
mconceicao@cetem.gov.br

## RESUMO

Existem no mundo 650 milhões de pessoas que vivem com algum tipo de deficiência física, sendo a inclusão social dessas pessoas um grande desafio a ser enfrentado. Com o avanço da tecnologia hoje temos acesso a impressoras 3D que nos possibilitam a fabricação de diversos produtos mais acessíveis à população. Baseando-se no tripé da sustentabilidade: pilar social, econômico e ambiental, o objetivo desde trabalho foi o desenvolvimento de uma formulação à base de polipropileno (PP) e resíduos da lavra do Mármore Bege Bahia (BB), na geração de encostos e assentos, produzidos por impressão 3D exatamente moldados pelo tipo físico de cada deficiente, para serem encaixados em uma estrutura de cadeira de rodas de alumínio oriundo da reciclagem de latas comerciais e contendo um motor que permite a verticalização da cadeira para que o deficiente possa ficar em pé. Foram gerados compósitos nas seguintes porcentagens mássicas, PP/BB: 100/0; 90/10; 80/20; 70/30; 60/40 e 50/50, por meio da moldagem à compressão. O resíduo mineral foi caracterizado por fluorescência de Raios-X e os compósitos foram processados por injeção e avaliados por meio de espectroscopia de infravermelho, densidade, dureza e impacto Izod, antes e após simulação em câmaras de raios-UV e salinidade. Os resultados indicaram pequena alteração na densidade dos compósitos após a adição de 50% de carga mineral, saindo de 0,9 do PP para 1,2 g.cm<sup>-3</sup> para formulação com 50% de carga, a dureza é aumentada de 63 no PP para cerca de 70 D com 50% de carga. No entanto, a adição de carga reduz a resistência mecânica, que no PP puro é 22 e chega a 4 kJ.m<sup>-2</sup> no compósito com 50% de carga. Dessa forma, verifica-se que a formulação contendo 30% de carga mineral é mais indicada, pois apresenta a maior dureza (70D), a densidade se encontra em 1 g.cm<sup>-3</sup> e a resistência ao impacto é de 8 kJ.m<sup>-2</sup>, considerada adequada dentro dos padrões de resistência para aguentar o peso do corpo e processar os assentos e encostos das cadeiras de rodas por meio de impressão 3D. Além disso, a exposição à salinidade e aos raios-UV indicaram que não houve alteração nos resultados mecânicos, indicando o uso do material em regiões de praia.

**Palavras-chave:** sustentabilidade, polipropileno, resíduo de Mármore Bege Bahia.

## ABSTRACT

There are 650 million people in the world who live with some type of physical disability, and the social inclusion of these people is a great challenge to be faced. With the advancement of technology today we have access to 3D printers that allow us to manufacture various products

more accessible to the population. Based on the sustainability tripod: social, economic and environmental pillar, the objective of this work was to develop a formulation based on polypropylene (PP) and residues from the work of Marble Bege Bahia (BB), in the generation of backrests and seats, produced by 3D printing exactly molded by the physical type of each disabled person, to be fitted into an aluminum wheelchair structure from the recycling of commercial cans and containing a motor that allows the chair to be verticalized so that the disabled person can stand up. Composites were generated in the following mass percentages, PP/BB: 100/0 until 50/50, through compression molding. The mineral residue was characterized by X-ray fluorescence and the formulations processed by means of infrared spectroscopy with Fourier transform, density, hardness and Izod impact. The results indicated a small change in the density of the composites after the addition of 50% of mineral filler, going from 0.9 of the PP to 1.2 g.cm<sup>-3</sup> for the formulation with 50% of filler, the hardness is increased from 63 in the PP par about 70 D at 50% load. However, the addition of filler reduces the mechanical strength, which in pure PP is 22 and reaches 4 kJ.m<sup>-2</sup> in the composite with 50% load. Thus, it appears that the formulation containing 30% mineral filler is more suitable, as it has the highest hardness (70D), the density is 1 g.cm<sup>-3</sup> and the impact resistance is 8 kJ.m<sup>-2</sup>, considered adequate within the resistance standards to support the weight of the body and process the seats and backrests of wheelchairs through 3D printing.

**Keywords:** sustentability, polypropylene, bege Bahia marble waste.

## 1. INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) cerca de 10% da população mundial, vive com algum tipo de deficiência, sendo que 20% delas estão entre os países mais pobres do mundo. No Brasil, segundo o Instituto de Geografia e Estatística (IBGE, 2017) 1,3% da população tem algum tipo de deficiência física e quase metade desse total (46,8%) tem grau intenso ou muito intenso de limitações, necessitando utilizar cadeira de rodas. A deficiência é um tema de direitos humanos e como tal obedece ao princípio de que todo ser humano tem o direito às condições necessárias para o seu desenvolvimento. No entanto, sabe-se que a maioria das pessoas portadoras de deficiência não possui acesso sequer uma cadeiras de rodas.

Com o avanço da tecnologia das impressões 3D hoje se pode fabricar diferentes materiais a partir de camadas sobrepostas de resina de polímeros. Dessa forma, aproveitar essa tecnologia para geração de partes de cadeiras de rodas, como assentos e encostos, poderá atender a milhares de pessoas. No entanto, os polímeros utilizados em impressoras 3D são isentos de cargas e não fornecem materiais impressos com propriedades mecânicas 100% adequadas. Com isso, torna-se necessário a inserção de cargas minerais (LIMA, 2007) para que as propriedades mecânicas possam ser atingidas. Nesse contexto, aparece o setor de rochas ornamentais, onde o Brasil responde pela 4ª posição mundial de produção. Atrélada a essa produção há uma geração de resíduos gerados desde a lavra ao beneficiamento, que correspondem a 70%, em massa de todo o material produzido para o consumo.

Materiais sustentáveis podem ser gerados a partir da reciclagem de outros materiais, como é o caso da produção da estrutura central de cadeiras de rodas por meio de latas de alumínio recicladas. Nessas cadeiras, o encosto e o assento são gerados por polímeros não muito confortáveis e com baixa resistência para suportar o peso do corpo. Dessa forma, adicionar resíduos minerais como carga/enchimento nessa matriz polimérica permitirá o ganho de resistência mecânica (RIBEIRO et al., 2017; BARROS et al., 2020; CHAGAS et al., 2020; GERARDO et al., 2020). Além disso, associar a técnica de impressão 3D permitirá a confecção do assento e do encosto moldado diretamente no corpo de cada deficiente, proporcionando assim maior conforto e melhoria na qualidade de vida. Por fim, integrar a robótica a essa construção de cadeira de rodas permitirá a elevação da cadeira verticalmente, possibilitando que o deficiente possa ficar em pé novamente, sustentado pelo encosto e pelo assento que estão presos à estrutura de alumínio.

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma formulação à base de polipropileno (PP) e resíduos da lavra do Mármore Bege Bahia (BB), para produção de um encosto e um assento para uma cadeira de rodas de estrutura de alumínio e motorizada para elevação vertical, por meio da impressão 3D e com possibilidade de utilização na praia.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais Utilizados

O polímero utilizado foi o polipropileno virgem (PP), da marca Braskem S/A, com densidade de  $0,905 \text{ g.cm}^{-3}$  e índice de fluidez  $3,5 \text{ g.10 min}^{-1}$  ( $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ Kg}$ ). O PP foi moído em um moinho de facas da marca Solab (SL-32) e utilizado com granulometria inferior a 2 mm.

O resíduo do Mármore Bege Bahia é proveniente da lavra do referido mármore da cidade de Ourulândia no Estado da Bahia e foi utilizado com granulometria abaixo de 20  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. Processamento dos Compósitos por Moldagem à Compressão

A Tabela 1 apresenta as proporções de PP e BB utilizadas em cada composição. As misturas foram pré-aquecidas, para retirada da umidade, a  $100^\circ\text{C}$  por 2 h, antes do processamento. Cada proporção foi então levada à prensa quente, a temperatura de  $190^\circ\text{C}$  por 10 min e pressão de 6 t e, imediatamente resfriado em prensa fria a 6 t produção dos filmes.

**Tabela 1:** Proporções (em massa) de cada componente dos compósitos.

Amostra (% m/m)	Massa de PP (g)	Massa BB (g)
PP	20,0	-
PP/BB (90/10)	18,0	2,0
PP/BB (80/20)	16,0	4,0
PP/BB (70/30)	14,0	6,0
PP/BB (60/40)	12,0	8,0
PP/BB (50/50)	10,0	10,0

### 3.3. Caracterização

O resíduo mineral foi analisado quanto à composição química, por Fluorescência de Raio-X (WDS-2), modelo *Axios Max, Panalytical*. A determinação da perda por calcinação foi feita simultaneamente pelo equipamento Leco TGA-701, com duas rampas de aquecimento, uma de  $25-107^\circ\text{C}$  com  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  e a segunda rampa de  $107-1000^\circ\text{C}$  com  $40^\circ\text{C.min}^{-1}$ .

Para caracterizar mudanças na estrutura química das amostras, foram realizadas análises de FTIR (FTIR -modelo Nicolet 6700 da *Thermo Scientific*) no modo ATR, utilizando cristal de ZnSe, na faixa de número de ondas de  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ , com 120 varreduras.

As amostras foram caracterizadas por ensaios de Densidade (ASTM D792-13), Dureza (ASTMD2240-13) e impacto Izod (ASTM D256-05). Antes e após ensaios em câmaras de alterabilidade de exposição aos raios-UV e de névoa salina (NBR 8094/83).

### 3.4. Avaliação de Risco à Saúde Humana

Os cálculos do risco foram realizados utilizando as planilhas da CETESB e os cálculos foram feitos com base na análise química do resíduo.

### 3.5. Geração do Protótipo

Com base nos resultados de impacto Izod, dureza e densidade, será escolhida a melhor composição para a geração do encosto e assento, que serão moldados especificamente no que tange o corpo de uma pessoa com deficiência física motora, e impressa em impressora 3D pertencente ao Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia da COPPE. Posteriormente, tais peças serão fixadas na estrutura da cadeira de rodas de alumínio, oriunda de reciclagem de latinhas comerciais, e com a presença de um motor acoplado que permite a elevação da cadeira verticalmente, por meio do laboratório de robótica do CEFET, unidade Maracanã.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análises Química, Mineralógica e Avaliação de Risco à Saúde Humana

A análise química do resíduo indicou a presença de 50% de CaO, 10% de MgO e 35% de perda ao fogo, este relacionado com a presença de carbonatos. A composição mineralógica indicou picos específicos da calcita. Em relação à avaliação do risco à saúde humana, todos os elementos encontraram-se abaixo dos limites especificados pela US EPA, 2016

Na Figura 1 estão apresentados os resultados da análise química dos materiais processados. Os compósitos apresentam picos característicos de polipropileno e outros picos relacionados à carga inorgânica, BB (CHAGAS et al., 2021), variando-se apenas as intensidades dos picos, devido as diferentes proporções utilizadas, apontando uma interação física entre a carga e a matriz.

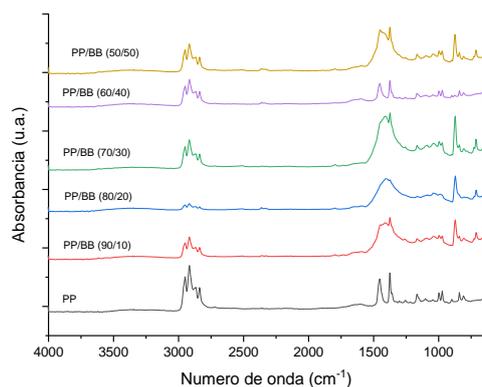


Figura 1: Análise de FT-IR dos materiais processados.

Resultados da análise de densidade, dureza e Impacto Izod estão apresentados na Tabela 2. A adição da carga não altera de forma significativa a densidade e a dureza das amostras. Entretanto, os valores de Impacto Izod diminuem com o aumento da concentração da carga, o que também foi observado no trabalho de Chagas et al. (2021) indicando que o excesso de carga mineral pode fragilizar o material. No entanto, valores mínimos de resistência ao impacto Izod devem ser de 7 kJ.m<sup>-2</sup> (MARTINS et al., 2019).

Tabela 2: Resultados das análises de densidade, dureza e Impacto Izod.

Amostra	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	ANTES	DEPOIS	ANTES	DEPOIS
		Dureza (Shore D)	Dureza (Shore D)	Impacto (KJ.m <sup>-2</sup> )	Impacto (KJ.m <sup>-2</sup> )
PP	0,892±0,016	63,00±0,00	62,00±0,00	21,83±0,00	20,00±0,00
PP/BB (90/10)	0,875±0,013	67,33±0,58	66,33±0,20	11,62±0,00	11,33±0,20
PP/BB (80/20)	1,039±0,020	68,67±1,53	68,67±0,55	8,68±0,00	8,66±0,10
PP/BB (70/30)	1,062±0,031	71,00±0,00	71,00±0,00	9,27±0,00	9,12±0,00
PP/BB (60/40)	1,209±0,011	66,00±0,00	66,10±0,00	6,63±0,00	6,62±0,00
PP/BB (50/50)	1,185±0,015	66,80±0,00	67,00±0,00	4,18±0,00	4,45±0,00

Legenda: Antes e depois dos ensaios de alterabilidade (UV e salinidade).

Com base nos resultados obtidos escolheu-se a proporção de 70% PP e 30% BB para a geração dos filamentos de impressão 3D. Em seguida geraram-se as peças de assento e encosto nos moldes específicos de um deficiente físico, que foram fixadas na estrutura de alumínio como apresentado na Figura 2.



**Figura 2:** Protótipo da cadeira de rodas elevatória contendo resíduo de Mármore Bege Bahia.

## 5. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que os resíduos gerados na lavra do Mármore Bege Bahia podem ser utilizados como carga na matriz do polipropileno, pois além de não causarem riscos à saúde humana, são responsáveis para melhoria nas condições físicas do material, com aumento dos resultados de dureza, de 63 D no PP puro para cerca de 70D com 50% de carga e que a densidade do material é pouco afetada, variando de 0,9 g.cm-3 para 1,2 g.cm-3 com 50% de carga mineral, indicando a leveza do compósito processado. No entanto, por se tratar da fraca interação do tipo Van Der Waals entre a carga e o polímero, o aumento substancial de carga resultará em diminuição da resistência ao Impacto. Dessa forma, verificou-se que a proporção contendo 70% de PP e 30% de carga apresenta condições físicas para geração de filamentos para abastecer a impressora 3D e permitir o processamento do encosto e do assento de uma cadeira de rodas estruturada em alumínio oriundo de reciclagem de latas de alumínio, além da presença de uma motor que permite a elevação vertical, fazendo com que o deficiente possa ficar em pé.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa, ao CETEM, UERJ-ZO, Laboratório de Biopolímeros e Bioengenharia da COPPE e ao Departamento de Robótica do CEFET pela infraestrutura.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, (1983) NBR 8094/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, Rio de Janeiro.

BARROS, M.M.; DE OLIVEIRA, M.F.L.; DA CONCEIÇÃO, R.C.R; BASTOS, D.C; DE OLIEIRA, M.G. Ecological bricks from dimension stone waste and polyester resin. *Construction and Building Materials*, vol. 232, p. 117-252, 2020.

CHAGAS, G.N., BARROS; M.M.; LEÃO, A.G.; RIBEIRO, R.C.C.; BASTOS, D.C. Sustainable composite from PP post-consumer and dimension stone waste. *Brazilian Journal of Development*, vol.7, n.3, p. 22298-222309, 2021.

MARTINS S., BARROS M.M., PEREIRA P.S.C., BASTOS D.C. Use of manufacture residue of fluidized-bed catalyst-cracking catalyzers as flame retardant in recycled high-density polyethylene. *J. Mater. Res. Technol.*, v. 8(2), p. 2386-2394, 2020.

RIBEIRO, R.C.C.; OLIVEIRA, M.G.; DALTO, D.P.S.; TOSCANO, N. 2017. Processo de obtenção de piso gerador de energia a partir de resíduos do corte de rochas ornamentais. Patente depositada BR1020170210197, INPI.

# ESTUDO DE ADSORÇÃO DE GASES COM PLYGORSKITA

## GAS ADSORTION STUDY WITH PLYGORSKITE

**Victor Hugo Lopes dos Reis da Rocha**

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 3º período, UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2023 a julho de 2023

victorhugolopesrr@gmail.com

**Luiz Carlos Bertolino**

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

**Andresa Viana Ramos**

Coorientadora, Engenheira de Agronegócios, MSc.

andresa@pent.coppe.ufrj.br

### RESUMO

A mudança da composição química da atmosfera causa danos as mais diversas áreas da natureza e estão diretamente relacionadas aos gases emitidos pelas ações humanas da agroindústria e indústrias de combustíveis. Membranas poliméricas possuem muitas aplicações na separação de gases e em suas adsorções, podendo ter sua seletividade e capacidade alteradas pela presença de argilominerais com essas características em sua composição. A palygorskita é um argilomineral de fórmula química  $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , com grande capacidade de troca catiônica, área superficial e as substituições isomórficas de  $Si^{+4}$  por íons trivalentes e  $Al^{+3}$  por cátions bivalentes conferem a ela uma carga superficial negativa. Este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção dos gases hidrogênio, nitrogênio, metano, dióxido de carbono, etano e eteno pelo argilomineral palygorskita. As amostras, de aproximadamente 460 mg, tiveram seus coeficientes de sorção calculados através do modelo de Rezende (2016), seguindo um processo em duas câmaras, uma para adsorção e coleta de dados e outra para controle, em tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio. Previamente a este processo, as amostras foram mantidas em uma estufa a 60°C para desidratação e mantidas em temperatura ambiente. Durante o processo, todas foram mantidas em banho a 30°C para estabilização da temperatura. Os coeficientes de sorção e gráficos de pressão *versus* tempo na câmara de adsorção indicam que os gases dióxido de carbono, propano e propeno são mais facilmente e rapidamente adsorvidos, os gases hidrogênio e nitrogênio são mais lentamente e pouco adsorvidos, enquanto o gás metano é um intermediário em adsorção, embora rapidamente adsorvido por essas amostras.

**Palavras-chaves:** palygorskita, adsorção, adsorção de gases.

### ABSTRACT

The chemical composition change of the atmosphere causes damages to the most diverse areas of nature and are directly related to the gases emitted by human actions in agro and fuel industries. Polymeric membranes have many applications in gas separation and their adsorption, being capable of altering its selectivity and capacity by the presence of clay minerals with these characteristics in its composition. Palygorskite is a clay mineral with chemical formula  $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , with high cationic exchange capacity, specific area and the isomorphic substitutions of  $Si^{+4}$  for trivalent ions and  $Al^{+3}$  for bivalent ions give palygorskite a negative superficial charge. This work had the objective of studying the adsorption of the gases hydrogen, nitrogen, methane, carbon dioxide, ethane and ethene by the clay mineral. The samples, approximately 460 mg, had their sorption coefficient calculated by the method of Rezende (2016), following a two chambers process, one for adsorption and data collection and other for control, in sufficient time for the equilibrium to be established. Previously to this process, the samples were kept in a 60°C stove for dehydration and left in room temperature.

During the process, all were kept in a 30°C bath for temperature stabilization. The sorption coefficient and pressure *versus* temperature graphics in the adsorption chamber indicates that the gases carbon dioxide, propane and propene are more easily and rapidly adsorbed, that the hydrogen and nitrogen gases are more slowly and low adsorbed while the methane gas is an intermediary in adsorption, still being rapidly adsorbed by the samples.

**Keywords:** palygorskite, adsorption, gas adsorption.

## 1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é uma mistura complexa de diversos gases, sendo estes em sua maioria presentes em quantidades traço, mas ainda em níveis suficientes para impactar o ambiente local e global, que está em mudança devido a variação da concentração de diversos gases por ação humana (LAJ et al., 2009). O metano é o terceiro gás estufa mais influente depois do vapor de água e o dióxido de carbono, tendo uma emissão anual de aproximadamente 340 teragramas por ações antropogênicas, sendo 230 teragramas provenientes de ações da agroindústria e exploração de combustíveis fósseis (VAN AMSTEL, 2012). Já com relação ao dióxido de carbono, é relatado o aumento de 61% das emissões entre 1990 e 2013, intensificando o efeito estufa em 64% por conta das ações humanas, também associadas a combustíveis fósseis, sendo um dos gases mais influentes nas mudanças climáticas (JAMIL et al., 2020).

Membranas poliméricas correspondem a um método de adsorção e separação de gases com fabricação simples e menor custo energético comparadas aos demais métodos, além de uma funcionalidade otimizada muito utilizado atualmente (HABIB et al., 2020). A palygorskita é um argilomineral de fórmula química  $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , pertencente ao grupo dos filossilicatos, do tipo 2:1, sendo um silicato de magnésio hidratado com uma camada octaédrica deste metal entre duas camadas de tetraedros de silício (LUZ e ALMEIDA, 2005). Ela também possui elevada superfície específica (125 a 210  $m^2 g^{-1}$ ) e capacidade de troca catiônica (30 a 50 meq  $100g^{-1}$ ), sofrendo também substituições isomórficas as quais os íons  $Si^{+4}$  são substituídos por cátions trivalentes ( $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$ ) e os íons  $Al^{+3}$  são substituídos por cátions bivalentes ( $Mg^{+2}$  e  $Fe^{+2}$ ), gerando uma carga parcial negativa em sua superfície, contribuindo para sua aplicação como agente de sorção (ASSIS, 2020).

## 2. OBJETIVO

Essa pesquisa teve como objetivo principal avaliar a adsorção dos gases hidrogênio ( $H_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metano ( $CH_4$ ), propano ( $C_3H_8$ ) e propeno ( $C_3H_6$ ) por amostras do argilomineral palygorskita para determinação do melhor aditivo a membranas.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de palygorskita provenientes de Guadalupe (PI) beneficiadas e com granulometrias entre 20 e 44  $\mu m$ . O processo se deu, previamente, com as amostras deixadas em estufa a 60°C para retiro de umidade. Após essa etapa, as amostras foram deixadas destampadas minutos antes do procedimento em temperatura ambiente. Posteriormente, as análises foram realizadas utilizando valores de aproximadamente 460mg de amostra.

As amostras foram colocadas em uma célula (câmara) com volume conhecido, ao lado de uma segunda célula para controle (pré-câmara). Ambas então foram despressurizadas. O gás desejado foi introduzido através de uma válvula de controle na pré-câmara, que era isolada novamente. A pressão foi dividida com a câmara de sorção de modo a manter ambas a 3 bar. As duas câmaras permaneceram em banho a 30°C para estabilização da temperatura. A pressão inicial na câmara de sorção foi determinada e foi monitorada até atingir o equilíbrio.

O coeficiente de sorção foi calculado baseado na diferença de pressão da câmara, que indica a massa de gás adsorvida, a partir da relação dos gases ideais como descrito na Equação 1, segundo Rezende (2016).

$$S = \frac{V_{gás(CNTP)}}{V_{pl} \cdot P_f} = \frac{\Delta P \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T_{sist} \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pl}}{m_{pl}} \cdot \frac{1}{P_f} \quad (1)$$

Cálculo do coeficiente de sorção (REZENDE, 2016).

Sendo  $S$  o coeficiente de sorção,  $V_{gás(CNTP)}$  o volume do gás nas condições normais de temperatura e pressão,  $V_{pl}$  o volume da amostra de palygorskita usada,  $p_f$  a pressão final em equilíbrio,  $\Delta P$  diferença da pressão inicial para a final do equilíbrio ( $p_f$ ),  $V_{sist}$  o volume da câmara de pressão,  $T_{sist}$  a temperatura do sistema,  $\rho_{pl}$  a densidade da amostra e  $m_{pl}$  a massa da amostra de palygorskita.

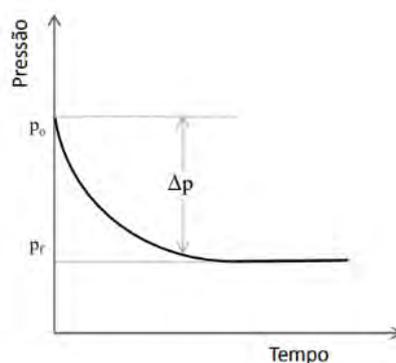
Uma desvantagem desse método está nos erros que podem ser introduzidos no início do procedimento, ao alimentar o gás na câmara, isto se dá devido às flutuações iniciais da pressão ou devido à rápida sorção do gás pela amostra, fazendo com que a leitura do valor da pressão inicial fique subestimada. Entretanto, esses efeitos são minimizados ao utilizar-se um sistema com duas câmaras, uma que contenha a amostra e uma que seja a referência, como no caso deste trabalho (REZENDE, 2016).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os testes experimentais, os coeficientes de sorção foram calculados com os dados obtidos, estando descritos na Tabela 1. A pressão da câmara permanecia monitorada até que o equilíbrio fosse atingido, como ilustrado na Figura 1.

**Tabela 1:** Relação entre os coeficientes de sorção (g/g) de cada amostra com seus respectivos gases testados.

Amostras	Coeficiente de Sorção (g/g)					
	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
P-01	0,001	0,009	0,341	0,062	0,568	0,567
P-02	0,001	0,003	0,026	0,038	0,298	0,182
P-03	0,003	0,035	0,494	0,01	0,315	0,467
P-04	0,004	0,085	0,483	0,02	0,642	0,538
P-05	0,158	0,158	0,079	0,132	0,579	0,289
P-06	0,002	0,009	0,241	0,049	0,613	0,723



**Figura 1:** Representação da queda de pressão na câmara (REZENDE, 2016).

É possível observar que os gases hidrogênio e nitrogênio são os menos e mais lentamente adsorvidos pelas amostras (ainda não superior a 0,158 g/g em ambos os gases para a amostra P-05), que o gás metano é pouco, mas ainda mais adsorvido do que os gases anteriores, enquanto os demais gases são rapidamente e bem adsorvidos.

Podemos verificar os dados através dos gráficos de pressão *versus* tempo na câmara de sorção, presentes nas figuras. Estes indicam uma baixa variação de pressão e longo período até que o equilíbrio seja atingido (ou seja, até que a variação da pressão fosse decorrente quase exclusivamente das variações mínimas de temperatura do banho nos casos dos gases hidrogênio e nitrogênio), enquanto que para os demais gases, a adsorção é realizada mais rapidamente com uma maior queda da pressão interna da câmara, indicando uma maior adsorção das amostras. Já com relação ao gás metano, vemos que ele não é adsorvido com tanta eficiência quanto estes gases, mas ainda é mais rapidamente adsorvido quando comparado aos gases hidrogênio e nitrogênio, sendo um intermediário entre os valores de sorção em algumas amostras.

## 5. CONCLUSÃO

Os coeficientes de sorção e curvas de pressão *versus* temperatura indicaram que os gases hidrogênio e nitrogênio são pouco e lentamente adsorvidos, o gás metano é um pouco melhor e mais rapidamente adsorvido. Os gases dióxido de carbono, propano e propeno são mais facilmente e rapidamente adsorvidos pela maioria das amostras de palygorskita, evidenciando que estas possuem potencial para melhoria da funcionalidade de membranas poliméricas na separação destes gases.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Orientador Luiz Carlos Bertolino, a Coorientadora Andresa Ramos, a infraestrutura laboratorial e pessoal do CETEM, a infraestrutura laboratorial do Centro de Excelência em Gás Natural, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e sua contribuição financeira e ao PIBIC.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIS, T.C.; BERTOLINO, L.C.; RODRIGUES, P.V. Estudo cinético do processo de organofilização da palygorskita com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). XXVII Jornada de Iniciação Científica e IV Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 2020.

HABIB, N. et al. Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax® 1657 and NOTT-300 for CO<sub>2</sub> capture. Separation and Purification Technology, vol. 234, p. 116101, 2020.

JAMIL, A. et al. Development and performance evaluation of cellulose acetate-bentonite mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. Advances in Polymer Technology, vol. 2020, p. 1-12, 2020.

LAJ, P. et al. Measuring atmospheric composition change. Atmospheric environment, vol. 43, n. 33, p. 5351-5414, 2009.

LUZ, A.B. DA; ALMEIDA; S.L.M. DE. CAPÍTULO 9: Argila/ Atapulgita e Sepiolita Rochas e Minerais Industriais, Usos e Especificações (Editores: Adão B. Luz E Fernando F. Lind, 1 Edição, Rio De Janeiro, p. 201, 2005).

REZENDE, C.G.F. Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata. Doctorate Dissertation, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, Brazil, 2016.

VAN AMSTEL, A. Methane. A review. Journal of Integrative Environmental Sciences, vol. 9, n. sup1, p. 5-30, 2012.

# VALIDAÇÃO DE MODELO COMPUTACIONAL PARA CÁLCULO DE HIDRATAÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS

## VALIDATION OF COMPUTATIONAL MODEL FOR CALCULATING METALLIC CATION HYDRATION

**Victória Souza da Silva Miranda**

Aluna de Graduação da química, no 5º período na FTESM  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2023 a julho de 2023  
v.smiranda399@gmail.com

**Julio Cesar Guedes Correia**

Químico Industrial, D. Sc.  
Orientador  
jguedes@cetem.gov.br

**Lucas Andrade Silva**

Engenheiro Químico, Mestrando  
Coorientador  
lucas.asilva@coppe.ufrj.br

### RESUMO

A hidratação de cátions metálicos está presente em inúmeros processos naturais e industriais. A boa descrição deste fenômeno por métodos computacionais permite avaliar complexas reações de interesse na metalurgia extrativa e processamento mineral no meio aquoso. Com isso, neste trabalho foram avaliados dois métodos de cálculo da energia livre de hidratação de cátions por modelagem molecular utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os resultados mostraram que a energia livre de Gibbs de hidratação ( $\Delta G$ ) calculadas por dois métodos, explícito (via 1) e implícito (via 2) estão em bom acordo com resultados experimentais. A via 1 apresenta menor desvio em relação aos dados de referência, com base nos valores dos erros calculados. Porém, para cátions monovalentes, a via 2 apresenta vantagem por envolver menor custo computacional. Mais cálculos estão sendo realizados para outros íons.

**Palavras-chave:** modelagem molecular, terras raras, solvatação, energia de hidratação.

### ABSTRACT

The hydration of metallic cations is present in several natural and industrial processes. The good description of this phenomenon by computational methods allows the evaluation of complex reactions of interest in extractive metallurgy and mineral processing in aqueous media. Therefore, in this work two methods of calculating the free energy of hydration of cations by molecular modeling using the Density Functional Theory (DFT) were evaluated. The results showed that the Gibbs free energy of hydration ( $\Delta G$ ) calculated by two methods, explicit (route 1) and implicit (route 2), are in good agreement with experimental results. Route 1 presents the smallest deviation in relation to the reference data, based on the calculated error values. However, for monovalent cations, route 2 has an advantage because it involves less computational cost. More calculations are being performed for other ions.

**Keywords:** molecular modeling, rare earth, solvation, hydration energy.

## 1. INTRODUÇÃO

A hidratação de íons é um processo em que moléculas de água envolvem e estabilizam os íons, formando uma camada de solvatação ao seu redor. As interações eletrostáticas entre as cargas do íon e os dipolos das moléculas de água são responsáveis por essa estabilização quando o íon é colocado em água. Este fenômeno está presente em diversos processos que envolvam reações em meio aquoso, como extração de terras raras, por exemplo (SCAL; SERUFF; VERA, 2020).

Como a maior parte do processamento mineral e da metalurgia extrativa acontece em meio aquoso, um passo necessário para modelar reações complexas é a boa descrição da termodinâmica de hidratação dos íons envolvidos (KEPP, 2019). Métodos computacionais, como a modelagem por mecânica molecular ou mecânica quântica, possibilitam investigar e descrever detalhadamente reações com íons, permitindo simulações do comportamento atômico (PEREIRA et al., 2021). Essas simulações proporcionam *insights* valiosos sobre as interações íon-água e as propriedades das soluções iônicas (PESSOA et al., 2018).

A validação computacional da hidratação é um processo que compara os resultados das simulações computacionais com dados experimentais disponíveis. Isso é realizado de várias formas, considerando detalhes do sistema e os dados experimentais disponíveis (HEERDT; MORGON, 2011). Aspectos comuns examinados incluem a estrutura da camada de solvatação em torno dos íons, as energias de solvatação, as constantes dielétricas e as constantes de associação.

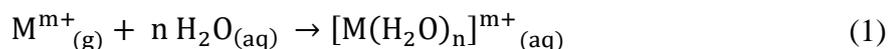
## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é testar e validar duas metodologias de modelagem molecular para cálculo de interação entre água e cátions para obtenção do valor de  $\Delta G$  de hidratação.

## 3. METODOLOGIA

Foram selecionados os cátions metálicos  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ . As estruturas foram desenhadas no *software* gráfico Avogadro (HANWELL et al., 2012).

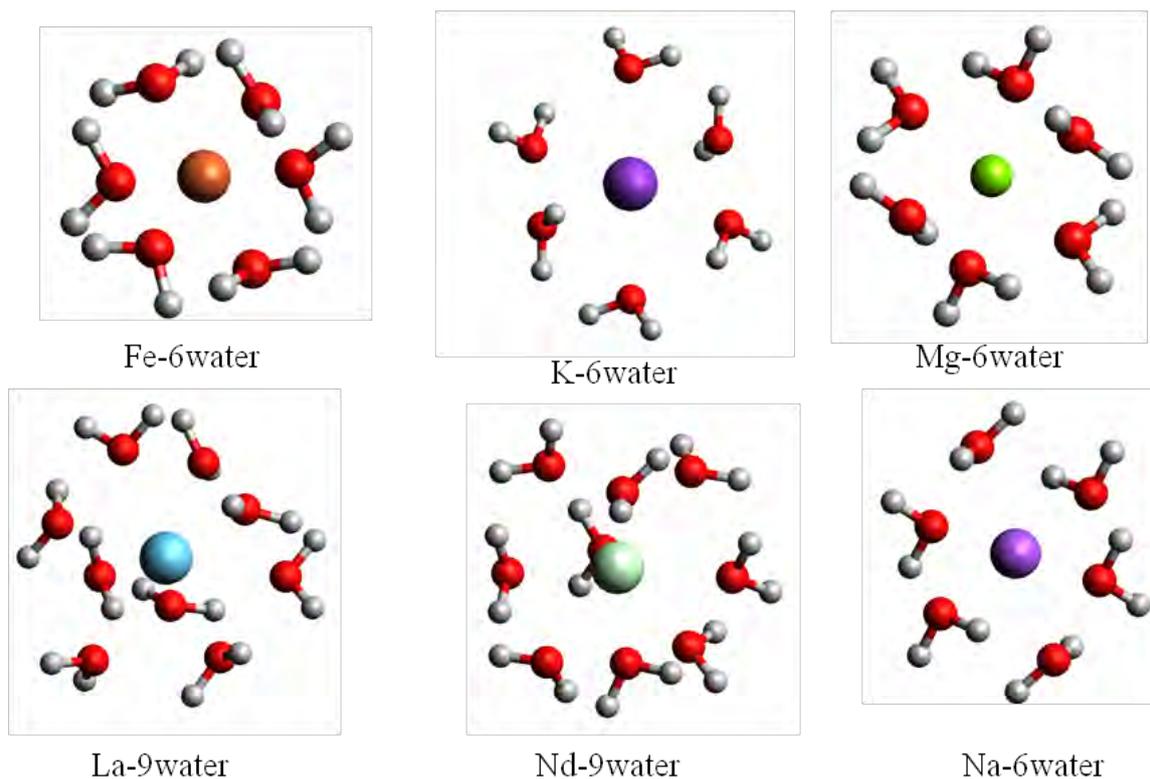
Foram testadas duas vias para o cálculo da energia livre de hidratação dos cátions,  $\Delta G$ . Na via (1) uma reação de hidratação considerando explicitamente as moléculas de água (Equação 1); na via (2) o cátion metálico puro sob efeito do modelo de solvente contínuo implícito SMD (*Solvation Model based on electron Density*) (MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009) (Equação 2).



Cálculos de otimização de geometria, frequência e solvatação foram conduzidos com o pacote Orca (NEESE, 2012) utilizando o método DFT composto B97-3c (BRANDENBURG et al., 2018). Este é um método moderno e robusto de custo computacional balanceado, o que motiva sua testagem e validação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram considerados números médios de hidratação de seis moléculas de água, com exceção do La e Nd, com nove moléculas de água. Os resultados obtidos levaram às estruturas otimizadas dos aqua complexos dos cátions estudados, como mostra a Figura 1.

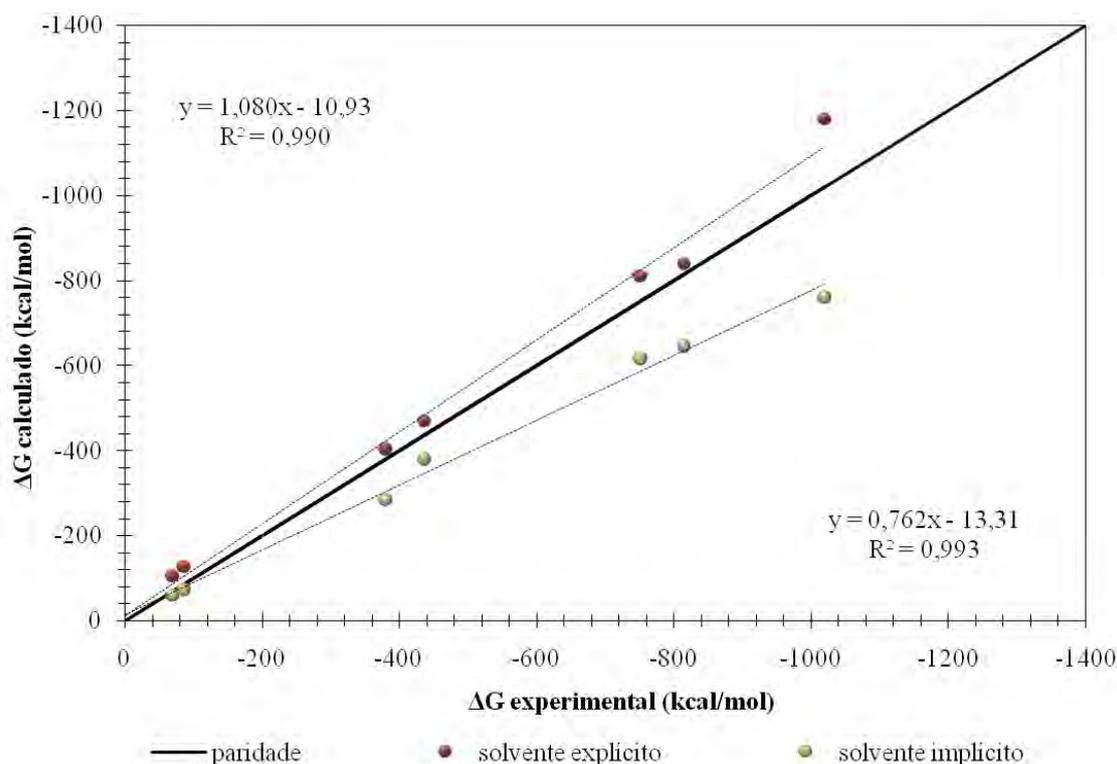


**Figura 1:** Estruturas dos aqua complexos de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$ .

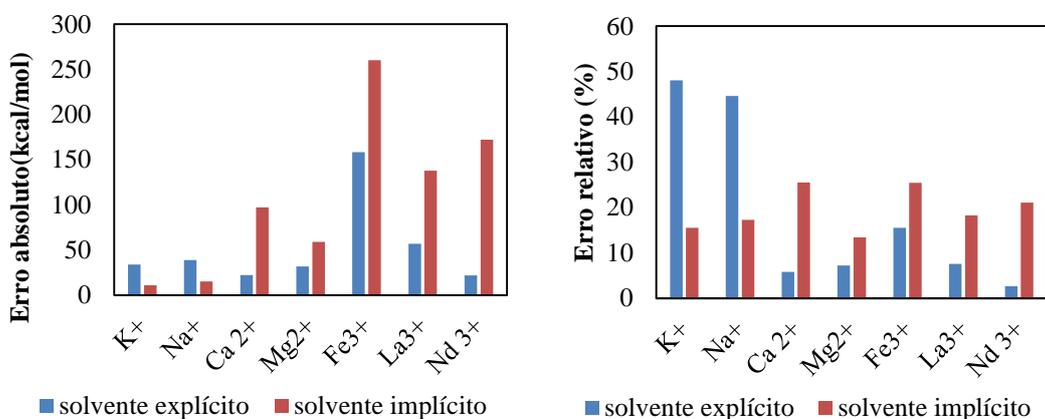
A Figura 2 traz os resultados do comparativo dos valores de  $\Delta G$  calculados pelas duas vias propostas e valores experimentais obtidos da literatura (KEPP, 2019). Observou-se que os resultados obtidos pela via 1 resultam em menor erro comparado a via 2, como mostrado pelo valor do coeficiente angular do ajuste linear. Nas duas vias, a tendência dos valores de  $-\Delta G$  cresce com a carga do cátion, representando o favorecimento do  $\Delta G$  com a carga.

Na Figura 3 são apresentados os erros absolutos e relativos. De forma geral, a magnitude do erro é proporcional à magnitude das cargas, especialmente para o solvente implícito.

Analisando os cátions monovalentes, notou-se que a via 2 apresentou menor erro em contraste à tendência geral. Portanto, o solvente implícito é uma opção com melhor custo benefício para estes cátions, já que o método baseado em SMD não precisa incluir as moléculas do solvente, reduzindo o custo computacional envolvido.



**Figura 2:**  $\Delta G$  calculado versus  $\Delta G$  experimental para os métodos com solventes explícitos e implícitos.



**Figura 3:** Erro absoluto e erro relativo do  $\Delta G$  calculado para os solventes explícitos e implícitos.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que na comparação entre os valores de  $\Delta G$  experimental e calculado, utilizando os métodos implícito (via 2) e explícito (via 1), o método com o solvente explícito é mais acurado, embasado nos valores dos erros calculados. Porém, para cátions monovalentes a via 2 é vantajosa por envolver menor custo computacional.

Mais cálculos estão sendo realizados para expandir a análise para mais íons.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos colegas pelo apoio.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRANDENBURG, Jan Gerit et al. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. *The Journal of Chemical Physics*, [s. l.], vol. 148, n. 6, p. 064104, 2018.

HANWELL, Marcus D et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, n. 8, p. 17, 2012.

HEERDT, Gabriel; MORGON, Nelson H. Validação computacional de métodos compostos no estudo de propriedades moleculares. *Química Nova*, vol. 34, n. 5, p. 868-873, 2011.

KEPP, Kasper P. Free Energies of Hydration for Metal Ions from Heats of Vaporization. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, n. 30, p. 6536-6546, 2019.

MARENICH, Aleksandr V.; CRAMER, Christopher J.; TRUHLAR, Donald G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 113, n. 18, p. 6378-6396, 2009.

NEESE, Frank. The ORCA program system. *WIREsComputational Molecular Science*, vol. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

PEREIRA, Alexandre Moni et al. Reactive liquid-liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA: Equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, vol. 206, n. June, 2021.

PESSOA, Kelly Fernandes et al. STM-98 Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular - Parte I: Mecânica Molecular. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

SCAL, Maíra Labanca Waineraich; SERUFF, Luciana Amaral; VERA, Ysrael Marrero. Study of the separation of didymium from lanthanum using liquid-liquid extraction: Comparison between saponification of the extractant and use of lactic acid. *Minerals Engineering*, vol. 148, p. 106200, 2020.

# RECOMPOSIÇÃO DE ESCULTURA EM MÁRMORE POR MEIO DE IMPRESSÃO 3D

## RESTORATION OF MARBLE SCULPTURE THROUGH 3D PRINTING

**Vitória da Silva Freitas**

Graduação em Conservação e Restauração, 7º período, UFRJ  
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março a agosto de 2023  
freitasvitoria803@gmail.com

**Marceli do Nascimento da Conceição**

Orientadora, química, D.Sc.  
mconceicao@cetem.gov.br

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Orientador, engenheiro químico, D.Sc.  
rcarlos@cetem.gov.br

### RESUMO

A arte funerária em rochas ornamentais data aproximadamente do século XIX, mesmo período em que foi construído o Cemitério São Francisco de Paula no bairro do Catumbi na cidade do Rio de Janeiro, que conta com diversas esculturas em mármore, lioz e gnaisses facoidais, dentre outros, que representam enorme beleza sacra. Tais esculturas, além das ações intempéricas como chuvas ácidas e maresia, sofrem drasticamente pela ação humana, devido aos furtos de objetos metálicos que acarretam danos irreversíveis à parte pétreo. O presente trabalho tem como objetivo a restauração volumétrica de parte de uma asa de uma escultura de um anjo do cemitério supracitado por meio de impressão 3D em pó, uma vez que não se encontram mais escultores de pedras no Brasil. Dessa forma, foram realizadas análises, química (FRX) e mineralógica (DRX), determinações de dureza e colorimetria na escultura para servir de base para geração da asa nas mesmas condições por meio da impressão 3D. Os resultados indicaram que a escultura é constituída de mármore de Carrara, com dureza entre 200 e 400HLD, apresentando padrão colorimétrico de luminosidade em torno de 70°. A asa então foi confeccionada utilizando-se uma mistura de pós de mármore de Carrara com a composição de 29% de 0,85 mm; 43% de 0,106 mm, 14% 0,180 mm e 14% da resina epoxídica, pois apresentou resultado de luminosidade em torno de 70° e dureza superior a 400 HLD, assegurando sua reprodução em impressora 3D, permitindo sua reintegração à escultura seguindo-se os princípios da conservação e restauração, uma vez que há compatibilidade de materiais, reversibilidade, além da reestruturação da instância estética da escultura e a preservação de seu valor histórico e sentimental.

**Palavras-chave:** arte funerária, rochas ornamentais, conservação.

### ABSTRACT

The funerary art in ornamental rocks dates from approximately the 19th century, the same period in which the São Francisco de Paula Cemetery was built in the Catumbi neighborhood in the city of Rio de Janeiro, which has several sculptures in marble, lioz and facoidal gneisses, among others. , which represent enormous sacred beauty. Such sculptures, in addition to weathering actions such as acid rain and sea air, suffer drastically from human action, due to the theft of metallic objects that cause irreversible damage to the stone part. The present work aims

at the volumetric restoration of part of a wing of a sculpture of an angel from the aforementioned cemetery by means of 3D powder printing, since there are no more stone sculptors in Brazil. In this way, chemical (FRX) and mineralogical (DRX) analyses, hardness determinations and colorimetry were carried out on the sculpture to serve as a basis for generating the wing under the same conditions through 3D printing. The results indicated that the sculpture is made of Carrara marble, with a hardness between 200 and 400HLD, with a colorimetric standard of luminosity greater than 70°. The wing was then made using a mix of Carrara marble powders with a composition of X% 0.85 mm; X% 0.106, X% 0.180 mm and X% of the epoxy resin, as it presented a result of luminosity greater than 70° and hardness greater than 400 HLD, ) ensuring its reproduction in a 3D printer, allowing its reintegration into the sculpture following the principles of conservation and restoration, since there is compatibility of materials, reversibility, in addition to the restructuring of the sculpture's aesthetic instance and the preservation of its historical and sentimental value.

**Keywords:** funerary art, ornamental rocks, conservation.

## **1. INTRODUÇÃO**

As rochas ornamentais são muito utilizadas em elementos arquitetônicos como fachadas, pisos e pias, geralmente em granitos, arenitos, ardósias e mármore. Dentre suas aplicações, destaca-se a arte funerária, que é o termo designado para esculturas confeccionadas para ornamentar cemitérios, inclusive envolvendo sepulturas e lápides, que, por meio de sua iconografia buscam trazer conforto para aqueles que ali lamentam perdas (BATISTA, 2009).

Tais esculturas, expostas ao tempo, sofrem a ação do intemperismo verificando-se eflorescências e crostas negras que alteram o aspecto e estrutura das rochas. Atrelado a isso se observa ainda a ação do vandalismo para roubo de peças metálicas que degradam a parte pétreas dos monumentos de forma irreparável, pois já não se encontram escultores que possam reconstitui-las (SANTOS E RIBEIRO, 2021).

A impressão 3D é uma alternativa para reposição de parte dessas obras de arte uma vez que se pode associar o pó da mesma rocha da escultura com uma resina pré-determinada e confeccionar a volumetria que se quer recompor utilizando-se o programa específico das impressoras 3D com o modelo tridimensional que se quer reproduzir, preservando as instâncias estéticas e históricas da obra (CONCEIÇÃO et al., 2018).

## **2. OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo realizar a reintegração volumétrica de uma asa em uma estátua de anjo localizada no em uma sepultura do Cemitério da Ordem Terceira de São Francisco de Paula, no bairro do Catumbi, RJ, por meio de impressão 3D.

## **3. METODOLOGIA**

### **3.1. Mapeamento de Danos**

A escultura foi avaliada por meio de inspeção visual para determinação dos danos com base no Glossário ICOMOS.

### **3.2. Análises, Química e Mineralógica**

Foram realizadas análises, química e mineralógica, utilizando-se um fragmento da escultura, por meio de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX) e também avaliação em lupa.

### 3.3. Determinação de Cor e Brilho

Para determinação da cor e do brilho utilizou-se um equipamento *Guide Sphere Gloss* da marca *BYK* obtendo valores correspondentes às cores nos eixos a, b e L, além do brilho (G). Tal análise foi realizada na escultura *in loco* e nas composições no laboratório para a reprodução de parte do monumento.

### 3.4. Avaliação de Dureza

Determinou-se a dureza média da rocha utilizando a sonda D acoplada ao equipamento *Equotip 550 Leeb* da marca *Proceq* em diversas regiões da escultura.

### 3.5. Preparação dos Compósitos

Após a determinação do tipo de rocha da escultura foram preparadas 10 formulações, como apresentado na Tabela 1, contendo Mármore de Carrara comercial que foi cominuído, peneirado e separado em alíquotas retidas em 0,85 mm, 0,106 mm, 0,180 mm e passante em 0,180 mm.

**Tabela 1:** Composição % das amostras.

Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resina	5g	5g	5g	5g	4g	4g	3g	5g	5g	5g
>0,85mm	25g	20g	15g	10g	25g	20g	20g	0g	0g	0g
>0,106mm	5g	5g	10g	15g	5g	5g	5g	0g	0g	30g
>0,180mm	0g	30g	0g							
<0,180mm	0g	5g	5g	5g	0g	5g	5g	30g	0g	0g

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Mapeamento de Danos

Na Figura 1 estão apresentados os principais danos encontrados na escultura, observando-se arenização, perdas de massa, principalmente metade da asa direita, biodeterioração, eflorescências e crostas negras.



**Figura 1:** Monumento analisado e local de captação de dados.

## 4.2. Análises Química e Mineralógica

A caracterização química indicou que a escultura apresenta cerca de 50% de CaO e 50% perda por calcinação, configurando se tratar de um Mármore e corroborado nos resultados de difração de raios-X que identificou um pico intenso de calcita e a presença de gipsita oriunda da ação da poluição de enxofre, onde o mesmo reage com o cálcio da calcita e o transforma em CaSO<sub>4</sub> (gipsita). A avaliação macroscópica e em lupa determinaram que se trata de uma Mármore de Carrara.

## 4.3. Colorimetria

Os resultados colorimétricos do anjo na situação que se encontrava indicaram valores de L inferiores à 50°, confirmando a presença de crostas negras. Após limpeza com detergente neutro o valor de luminosidade encontra-se em torno de 70°, valor este típico de um mármore exposto aos raios-UV, sem polimento.

Os valores de dureza variaram de 266 HLD na perna da escultura, 262 HLD na asa e 324 HLD no tronco. Tais valores indicam a perda de resistência mecânica da rocha, pois um Carrara são apresenta valores de dureza superiores a 600 HLD. Tal situação ocorre devido ao efeito das intempéries que formaram gipsita na estrutura na escultura, que é um mineral mais frágil que a calcita.

## 4.4. Caracterização dos Compósitos

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados colorimétricos e de dureza de cada uma das 10 composições preparadas. Pode-se verificar que as amostras apresentaram valores de luminosidade em torno de 70°, similares ao da escultura limpa e valores de dureza que chegaram a 420 HLD. Dessa forma, escolheu-se a melhor composição aquela onde a dureza apresentou maior valor, associada à maior luminosidade. Dessa forma, as composições 1 ou 4 apresentaram os maiores valores de dureza, porém a amostra 1 apresenta valor de luminosidade ligeiramente maior, aproximando-se mais da coloração do anjo.

**Tabela 2:** Colorimetria e dureza dos compósitos.

<b>Amostra</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>L</b>	<b>Dureza</b>
<b><i>Amostra 1</i></b>	<b><i>0.33</i></b>	<b><i>5.68</i></b>	<b><i>68.95</i></b>	<b><i>420HLD</i></b>
Amostra 2	0.47	6.10	68.70	282HLD
Amostra 3	0.54	6.18	68.76	308HLD
<b><i>Amostra 4</i></b>	<b><i>0.26</i></b>	<b><i>6.18</i></b>	<b><i>68.06</i></b>	<b><i>429HLD</i></b>
Amostra 5	0.41	5.86	68.49	356HLD
Amostra 6	0.31	5.55	66.54	170HLD
Amostra 7	0.26	5.07	63.72	224HLD
Amostra 8	0.85	6.40	72.66	193HLD
Amostra 9	1.48	8.23	67.90	228HLD
Amostra 10	0.64	6.10	68.89	395HLD

#### 4.5. Impressão 3D em Pó

Baseado nos resultados anteriores escolheu-se a composição da amostra 01 para abastecimento da impressora 3D de pó do INT utilizando-se os parâmetros de impressão da asa esquerda do anjo, que foi espelhada no sistema de impressão obtendo-se o protótipo apresentado na Figura 2, que será pinado na escultura.



**Figura 2:** Protótipo da asa do anjo confeccionada em impressora 3D de pó.

#### 5. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir a possibilidade técnica de confecção de peças escultóricas utilizando pó de rochas idênticas às rochas de esculturas que foram vandalizadas ou sofreram ações intempéricas. Tal fato é de grande importância devido à ausência de escultores de pedras, que inviabilizam a restauração, gerando grandes lacunas volumétricas. Confirmou-se que a amostra contendo 29% de rocha a 0,85 mm, 43% de rocha a 0,106 mm, 14% de rocha passante em 0,180 mm e 14% de resina apresentaram melhores resultados de dureza de cerca de 430 HLD e com condições colorimétricas semelhantes a da escultura ( $L \sim 70^\circ$ ) assegurando sua reprodução em impressora 3D, permitindo sua reintegração à escultura seguindo-se os princípios da conservação e restauração, uma vez que há compatibilidade de materiais, reversibilidade, além da reestruturação da instância estética da escultura e a preservação de seu valor histórico e sentimental.

#### 6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao Cemitério São Francisco de Paula, ao CNPq pelo apoio financeiro e a toda equipe do LACON.

#### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA, H.S.A. (2009). Jardim regado com lágrimas de saudade: Morte e cultura visual da Venerável Ordem Terceira dos Mínimos de São Francisco de Paula (Rio de Janeiro, século XIX). Ceará: Prêmio Arquivo Nacional de Pesquisa.

CONCEIÇÃO, M.N.; THIRÉ, R.; RIBEIRO, R.C.C. (2018). L'utilisation de résidus minéraux avec le poly(acide lactique) (PLA) pour la fabrication additive et étude des pertes de chaleur en surface des pièces imprimées en 3D, Conférence MATERIAUX 2018, Strasbourg, França.

ICOMOS – Glossário Ilustrado das Formas de Deterioração da Pedra.

SANTOS, R.S.; RIBEIRO, R.C.C. (2021). Geração de placas informativas para monumentos constituídas de resíduos de pegmatito e resina poliuretana, XXX Jornada de Iniciação Científica do CETEM, Rio de Janeiro - RJ.