

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos
de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com
um enfoque geoambiental**

EVELIN RODRÍGUEZ SOSA

ORIENTADOR: LUIS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, DSc.

CO-ORIENTADOR: RAFAEL QUINTANA PUCHOL, PhD.

TESE DE DOUTORADO EM GEOTECNIA

PUBLICAÇÃO: G.TD-123/16

BRASÍLIA – DF: SETEMBRO/2016

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos
de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com
um enfoque geoambiental**

EVELIN RODRÍGUEZ SOSA

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.**

APROVADA POR:

LUÍS FERNANDO MARTINS RIBEIRO, DSc. (UnB)
(ORIENTADOR)

ANDRÉ LUIS BRASIL CAVALCANTE, DSc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

HERNÁN MARTÍNEZ CARVAJAL, DSc. (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

MARIA JOSÉ ARAÚJO SALES, DSc. (IQ/UnB)
(EXAMINADOR EXTERNO)

WILSON CONCIANNI, DSc. (IFB)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA-DF, 05 DE SETEMBRO DE 2016.

FICHA CATALOGRÁFICA

SOSA, EVELIN RODRÍGUEZ

Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental. [Distrito Federal] 2016.

xx, 170p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Geotecnia, 2016)

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

- | | | |
|---|----------------------------|------------------------|
| 1. Rejeitos hidrometalúrgicos de níquel e cobalto | 2. Caracterização | |
| 3. Aproveitamento | 4. Reações aluminotérmicas | 5. Misturas asfálticas |
| I. ENC/FT/UNB | II. Título (série) | |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SOSA, E.R. (2016). Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental. Tese de Doutorado em Geotecnia. Publicação: G.TD-123/16. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 170p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Evelin Rodríguez Sosa

TÍTULO DA TESE: Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental.

GRAU/ANO: Doutorado/2016

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Evelin Rodríguez Sosa

Endereço: CLN 413 BL C Apto 106, Asa Norte, Brasília-DF, Brasil.

CEP: 70.876-530

Email: everodsosa@gmail.com

A Deus, por ter me permitido realizar este sonho, pelo conforto e força concedida para me levantar e vencer todas as dificuldades. Sem Ti, nada somos e nada podemos.

A minha bebezinha Amaya Carla, pela valentia que mostrou ficando tanto tempo longe da mamãe. Eu não sou nada sem você, meu amor.

A meu marido Carlos e toda minha família, pelo suporte, a compreensão e a força para continuar em frente. Especial dedicação a minha vovó, por cuidar sempre de mim, me motivar a estudar e batalhar pelo futuro.

AGRADECIMENTOS

A meu orientador Professor Luís Fernando Martins Ribeiro, que aceitou o desafio de trabalhar com uma Bacharelada em Química. Suas contribuições na área de rejeitos de mineração, a paciência e a grande confiança em mim foram à base para meu trabalho. Muito obrigado pela amizade, você é uma pessoa maravilhosa. Vou ter muita saudade das nossas conversas.

A meu co-orientador Professor Rafael Quintana Puchol que aceitou o convite do desafio da presente pesquisa. Obrigado pelos sábios conselhos, pelo apoio e por se fazer presente nos momentos em que precisei. Muito obrigado, a aluminotermia não seria uma realidade sem o seus conhecimentos e apoio.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação de Geotecnia (PPG) da Faculdade de Tecnologia e do Instituto de Geociências, ambos da Universidade de Brasília (UnB) que contribuíram para minha formação.

A meu amigo Roberto L. Rodríguez Pacheco, apaixonado pesquisador do Instituto Geológico e Minero de España (IGME), por me apresentar o mundo da mineração e o papel da química no trabalho com rejeitos. Muito obrigada pela amizade e a grande ajuda nas informações!

À Professora Edi Mendes Guimarães do Laboratório de Difração de Raios X, Instituto de Geociências da UnB, por acompanhar de perto o desenvolvimento da pesquisa e ter se mostrado sempre disposta a dar uma ajuda na interpretação dos raios-x das minhas amostras complexas.

À Professora Mazé do Instituto de Química da UnB pela grande ajuda nas análises térmicas, pelo carinho sincero, pelas boas conversas e a amizade verdadeira. Sou muito abençoada por ter conhecido a você!

A meu amigo Sergio Rodríguez Betancourt, maravilhoso Professor da UCLV, pela valiosa ajuda na realização dos ensaios de asfaltos. Você “salvo” minha vida no trabalho com asfaltos. Meu agradecimento eterno!

Ao Professor Aderbal Carlos de Oliveira do Instituto de Física pela ajuda na realização e interpretação dos espectros Mössbauer. Sou muito grata pela ajuda!

Ao Professor Márcio Muniz de Farias, pela oportunidade ofertada de realização dos ensaios de asfaltos no (LER), pertencente ao Laboratório de Infraestrutura (INFRALAB) da UnB. Foi fundamental Laboratório de Engenharia Rodoviária para a realização de uma parte essencial da presente pesquisa.

Aos técnicos do Laboratório de Geotecnia, laboratórios da Central Analítica do Instituto de Química, Laboratório de Geoquímica e Laboratório de Difração de Raios-x do Instituto de

Geociências, todos da UnB. Em especial ao Thiago, Rafael, Cleber e Julia, por ter sido primordial na execução do trabalho.

Quando a família fica longe, os amigos são uma outra família que nos fazem a nossa vida mais feliz. Durante todo esse tempo que nos leva desenvolver um doutorado, muitas pessoas passaram e acabaram fazendo parte da minha história: passado, presente e futuro se juntaram de aqui em diante. Para todos esses amigos e colegas que formaram parte da minha caminhada pelo Brasil, meu agradecimento pelas demonstrações de amizade: Chan Kou, Silvana Marchezini, Marina Mendonça, Maria Claudia Salomão, Edgar, Ivonne Gutierrez e Jaime Obando, Carlos, Arthur Nnang, Juan, Janaina Lima, Lucia, Tania, Leonardo, Janet, Cristina Uribe e Jader, Alejandra Gómez, Claudia Gómez, Francisco Alba, Nima Rostami, Mariela Ocampos, Renata Cocianni, John Burgos, Carolina e Eliu. Minhas desculpas para todos aqueles que não consigo lembrar os nomes, mas levo as lembranças dos rostos comigo. Também meu agradecimento a nossa pequena “cubanada” de alunos em Brasília. Escutar o nosso “que bola” me fez sentir menos saudade da minha terra.

Aos meus amigos e colegas de trabalho da Universidade Central “Marta Abreu” de Las Villas-UCLV (Cuba), em especial a meus amigos queridos de sempre Surey, Alina, Javier e Yamel – sem vocês, não teria como começar e finalizar este sonho.

À Empresa Geominera del Centro-VC, Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMM), Empresa Cubana do Níquel, Oficina Nacional de Recurso Mineral (ONRM), Sociedade Cubana de Geologia (SCG) e Empresa Ferrocarriles del Centro pela ajuda com os rejeitos utilizados na presente pesquisa.

Ao apoio financeiro fomentado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e o Curso de Pós-graduação em Geotecnia.

Ao Brasil, especialmente a Brasília, por ter me acolhido e mostrado o carinho do povo brasileiro. Vou ter saudade!

A todos vocês, a minha gratidão eterna!

Caracterização e aproveitamento dos rejeitos oriundos de processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto com um enfoque geoambiental.

RESUMO

A mineração constitui uma das atividades básicas no desenvolvimento do mundo moderno, mas, ao mesmo tempo, potencializa um efeito degradante do meio físico local por gerar enormes volumes de resíduos finais. Muitas vezes, estes resíduos contêm substâncias contaminantes, sendo uma das principais causas de contaminação dos recursos naturais e do meio ambiente. Os rejeitos de mineração são materiais remanescentes do processo de beneficiamento e de concentração de minérios em instalações industriais. Entretanto, em várias partes do mundo, diversos tipos de rejeitos e estéreis provenientes de atividades de lavra e de beneficiamento de minerais são simplesmente descartados na natureza por não terem nenhum tipo de aproveitamento economicamente viável, embora do ponto de vista econômico, as grandes bacias de rejeitos podem ser úteis, no sentido de formarem depósitos minerais com teores e características físicas distintas do minério explorado. Com a evolução e mudanças de mercado e tecnologia, os rejeitos podem proporcionar uma alternativa à exploração como subproduto. Portanto, o presente trabalho buscou desenvolver um enfoque sistêmico na caracterização de rejeitos de mineração ferrolateríticos, especificamente os rejeitos dos processos de beneficiamento hidrometalúrgicos do Ni e Co, objetivando propor e avaliar métodos de aproveitamentos empregando um enfoque geoambiental. Os resultados desse trabalho, centrado na caracterização exaustiva dos rejeitos de mineração permitiram aprofundar na mineralogia, o comportamento físico-químico e geoquímico, assim como conhecer as características físicas desses materiais, possibilitando a seleção de métodos de aproveitamento viáveis. Outro aspecto importante foi o desenvolvimento de duas alternativas de aproveitamento dos rejeitos, uma baseada nas contribuições físicas para seu uso como filler em misturas asfálticas, e uma segunda baseada nas contribuições químicas e mineralógicas através de reações aluminotérmicas para a obtenção de produtos de valor agregado. Ainda como aporte desta tese sobressair a conceitualização de um esquema de abordagem na caracterização, avaliação e desenvolvimento de alternativas de aproveitamento de rejeitos de mineração de origem lateríticos. Por último, pode-se destacar a caracterização, empregando ensaios de solubilização e esquemas de lixiviação simples e sequenciais como formas de avaliar o potencial de contaminação dos rejeitos de mineração.

Palavras-chaves: rejeitos hidrometalúrgicos de níquel e cobalto, aproveitamento de rejeitos, filler em misturas asfálticas, reações aluminotérmicas.

Characterization and utilization of hydrometallurgical mine tailings processing of nickel and cobalt with a geo-environmental approach.

ABSTRACT

Mining is one of the basic activities in the development of the modern world, but at the same time, it has degrading effects on the local physical environment, because it generates huge volumes of final wastes. These residues often include contaminants and they are a major cause of pollution of natural resources and the environment. Mine tailings are materials remains of processing and concentrating minerals in industrial plants. However, in many parts of the world, various types of mine wastes from mining activities and mineral processing are simply disposed in the environment because there are no economically viable ways of exploitation for them. Despite this fact, from an economic point of view, the large tailing dams can be useful, given that they may have a different composition and physical characteristics than the ore explored. With the evolution of market and changes in technology, the mine tailings can be alternatively reused as a byproduct. In this sense, this study sought to develop a systemic approach in characterizing lateritic mine tailings, specifically hydrometallurgical mine tailings processing of Ni and Co, aiming to propose and evaluate exploitation methods employing a geo-environmental friendly approach. The results of this work are focused on a comprehensive characterization of mine tailings, allowing to deepen the understanding of their mineralogy and their chemical, physical and geochemical behavior, as well as in the increase of knowledge about the physical characteristics of these materials, thus allowing for the selection of viable exploitation methods. Another important aspect is the development of two alternatives for using mine tailings: one is based on the physical contribution of their use as filler in asphalt mixtures, and the other is based on the chemical and mineralogical contributions of aluminothermic chemical reactions in order to obtain added value products. Even another contribution of this thesis is the conceptualization of a schematic approach in the characterization, assessment and development of alternative use of lateritic origin mine tailings. Finally, it can be highlighted the characterizations made by using solubilization tests and simple and sequential leaching schemes as ways to assess the potential contamination of mine tailings.

Keywords: hydrometallurgical mine tailings, using mine tailings, filler in asphalt mixtures, aluminothermic reactions.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xix
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2 JUSTIFICATIVA	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.4 ESCOPO DA TESE	3
CAPÍTULO 2	5
2 ASPECTOS GERAIS DA MINERAÇÃO E SEUS RESÍDUOS	5
2.1 RESÍDUOS NO MARCO DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA	5
2.2 GENERALIDADES DA MINERAÇÃO	6
2.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS ASSOCIADOS A OS REJEITOS	7
2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS	9
2.4.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NA CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO	10
2.4.1.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMPLES	11
2.4.1.2 ESQUEMAS DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS E MOBILIDADE	12
2.5 APROVEITAMENTO DOS REJEITOS	14
2.5.1 MÉTODOS NA ÁREA DE MATERIAIS	15
2.5.1.1 APROVEITAMENTO EM MISTURAS ASFÁLTICAS E PAVIMENTOS	15
2.5.1.2 APROVEITAMENTO EM CIMENTOS E CERÂMICAS VERMELHAS	15
2.5.1.3 PIGMENTOS CERÂMICOS	16
2.5.2 APROVEITAMENTO ATRAVÉS DE MÉTODOS TECNOLÓGICOS COMPLEXOS	17
2.5.2.1 PROCESSOS DE COMBUSTÃO DE TERMITE	18
2.6 FERRAMENTAS PARA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DOS MÉTODOS DE APROVEITAMENTOS	24
CAPÍTULO 3	26
3 ASPECTOS GERAIS DA MINERAÇÃO DO NÍQUEL E COBALTO EM CUBA	26
3.1 RESERVAS E PRODUÇÃO MUNDIAL DO NÍQUEL E COBALTO	26
3.2 METALURGIA DO NÍQUEL E COBALTO	30
3.3 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DO NÍQUEL E COBALTO EM CUBA	31
3.4 SITUAÇÃO AMBIENTAL DAS ZONAS DE MOA E NICARO	36

3.5	MARCO LEGAL PARA A CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS DE MINERAÇÃO EM CUBA.....	38
3.6	METODOLOGIA DE TRABALHO NO DESENVOLVIMENTO DE ALTERNATIVAS DE APROVEITAMENTO.....	39
	CAPÍTULO 4.....	43
4	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS DE NÍQUEL E COBALTO	43
4.1	COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE REJEITOS	43
4.2	MÉTODOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS	43
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	44
4.2.1.1	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS MEDIANTE PENEIRAMENTO.....	44
4.2.1.2	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS PELO GRANULÔMETRO A LASER.....	45
4.2.1.3	MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS	45
4.2.1.4	ANÁLISE MORFOLÓGICA	45
4.2.1.5	DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE.....	46
4.2.1.6	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	47
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	48
4.2.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
4.2.2.2	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	49
4.2.2.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	50
4.2.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA.....	51
4.2.3.1	ANÁLISES QUÍMICAS PELO MÉTODO ICP-AES	52
4.2.3.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	52
4.2.3.3	ANÁLISES TÉRMICAS	52
4.2.4	ANÁLISES GEOQUÍMICAS	53
4.2.4.1	DETERMINAÇÃO DE pH, POTENCIAL DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO E CONDUTIVIDADE.....	53
4.2.4.2	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA.....	53
4.2.4.3	ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SIMPLES.....	55
4.2.4.4	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SEQUÊNCIAIS	58
	CAPÍTULO 5.....	60
5	ANÁLISES DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS	60
5.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	60
5.1.1	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS.....	60

5.1.2	MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS	66
5.1.3	ANÁLISES MORFOLÓGICAS	67
5.1.4	DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE.....	68
5.1.5	AVALIAÇÃO QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	74
5.2	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	76
5.2.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	76
5.2.2	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	81
5.2.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	88
5.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	91
5.3.1	ANÁLISES TÉRMICAS COM AQUECIMENTO CONTROLADO	92
5.4	ANÁLISES GEOQUÍMICAS	96
5.4.1	ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SIMPLES	98
5.4.2	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SEQUÊNCIAIS	104
	CAPÍTULO 6.....	113
6	AVALIAÇÃO DAS POSSIBILIDADES DE REAPROVEITAMENTO.....	113
6.1	CONSIDERAÇÕES ADOTADAS.....	113
6.2	ALTERNATIVA I: UTILIZAÇÃO DOS REJEITOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS COMO FÍLER.....	115
6.2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FÍLER EMPREGADOS	118
6.2.1.1	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	119
6.2.1.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	120
6.2.1.3	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS.....	121
6.2.2	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO	122
6.2.3	AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DA MISTURA DO LIGANTE ASFÁLTICO COM REJEITOS COMO MATERIAL FÍLER.....	123
6.2.3.1	ENSAIO DE PENETRAÇÃO	125
6.2.3.2	ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO.....	127
6.2.3.3	ENSAIO DE VISCOSIDADE BROOKFIELD	129
6.3	ALTERNATIVA II: PROCESSO ALUMINOTÉRMICO.....	132
6.3.1	MATERIAIS E FORMULAÇÃO DO PROCESSO TERMITE POR ALUMINOTERMIA	137
6.3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS	140
6.3.2.1	MASSA ESPECÍFICA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO	141

6.3.2.2	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	142
6.3.2.3	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	143
6.3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS.....	144
6.3.3.1	DETERMINAÇÃO DE DUREZA ROCKWELL	146
6.3.3.2	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	147
6.3.3.3	CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	148
6.4	CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS EM PROJETOS DE APROVEITAMENTO DOS REJEITOS DE MINERAÇÃO ESTUDADOS	151
	CAPÍTULO 7.....	152
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	152
7.1	CONCLUSÕES.....	152
7.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1</i> Classificação dos resíduos sólidos.....	5
<i>Figura 2.2</i> Classificação geral das atividades de mineração.....	6
<i>Figura 2.3</i> Fluxograma das principais etapas que acompanham o processo de mineração.....	6
<i>Figura 3.1</i> Porcentagem das reservas mundiais do níquel no 2015 (USGS, 2016a).....	27
<i>Figura 3.2</i> Porcentagem da produção mundial do níquel do 2011 até 2015 (USGS, 2016a).	28
<i>Figura 3.3</i> Porcentagem das reservas mundiais do cobalto no 2015 (USGS, 2016b).....	29
<i>Figura 3.4</i> Porcentagem da produção mundial do cobalto do 2011 até 2015 (USGS, 2016b).....	30
<i>Figura 3.5</i> Localização das zonas mineiras de Moa e Nicaro dentro do arquipélago de Cuba.	32
<i>Figura 3.6</i> Fluxograma dos processos de obtenção do níquel e cobalto pelas tecnologias ACL e HPAL em Cuba.	33
<i>Figura 3.7</i> Localização das barragens de rejeitos em Moa e Nicaro (Modificado de Rodríguez, 2002).	34
<i>Figura 3.8</i> Ponto de deposição dos rejeitos do processo HPAL na barragem em Moa (Rodríguez, 2002).	35
<i>Figura 3.9</i> Ponto de deposição dos rejeitos e as águas residuais do processo ACL na barragem em Moa (Modificado de Rodríguez, 2002).	35
<i>Figura 3.10</i> Imagens de zonas próximas á usina do processo Caron no município de Moa em Cuba	36
<i>Figura 3.11</i> Esquema conceitual do aproveitamento de rejeitos.	41
<i>Figura 4.1</i> Rejeitos dos processos ACL e HPAL (I- Nicaro Caron, II-Moa e III-Moa Caron).	43
<i>Figura 4.2</i> Componentes do medidor de área superficial específica e porosidade da Quantachrome Instrument-Modelo Nova 2200e (Farias, 2012).	47
<i>Figura 4.3</i> Difração de raios X em um cristal.	49
<i>Figura 4.4</i> Modelo da dupla camada elétrica (Modificado de Malvern Instruments, 2004).....	54
<i>Figura 4.5</i> Cédula capilar usada na medição do potencial zeta (Modificado de Malvern Instruments, 2004).	55
<i>Figura 4.6</i> Fluxograma para a determinação da solução de extração empregada no método TCLP.	56
<i>Figura 4.7</i> Fluxograma representando o procedimento de extração SPLP.	57
<i>Figura 5.1</i> Curvas granulométricas pelo método de peneiramento: A- Curvas de frequências (acima) e B- Curvas de frequências acumulativas ascendente (abaixo).	61
<i>Figura 5.2</i> Curvas granulométricas pelo granulômetro a laser. A- Curvas de frequências (acima) e B- Curvas de frequências acumulativas ascendentes (abaixo).	62
<i>Figura 5.3</i> Curvas granulométricas sem defloculante e sem ultrassom dos rejeitos pelo granulômetro a laser na escala logarítmica.	65

Figura 5.4 Comportamento do diâmetro das partículas em relação a porcentagem que passa e o ρ_s dos rejeitos.	66
Figura 5.5 Imagens do MEV dos rejeitos de Moa.....	67
Figura 5.6 Imagens do MEV dos rejeitos de Moa Caron.	67
Figura 5.7 Imagens do MEV dos rejeitos de Nicaro Caron.....	68
Figura 5.8 Tipos de isotermas (esquerda) e de histerese (direita)segundo a classificação da IUPAC (Modificado de Sing et al., 1985).....	69
Figura 5.9 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Moa.....	71
Figura 5.10 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Nicaro Caron.....	71
Figura 5.11 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Moa Caron.....	71
Figura 5.12 Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras de rejeitos.....	74
Figura 5.13 Comportamento dos rejeitos sob a ação do campo magnético gerado pelo imã.....	75
Figura 5.14 Difractogramas dos rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron.....	77
Figura 5.15 Difractogramas do rejeito de Moa Caron a diferentes temperaturas.	80
Figura 5.16 Difractogramas do rejeito de Moa a diferentes temperaturas.....	80
Figura 5.17 Difractogramas do rejeito de Nicaro Caron a diferentes temperaturas.....	80
Figura 5.18 Interações hiperfinas para o núcleo do átomo de ^{57}Fe onde podem ser vistos os diagramas de energia (1) núcleo livre, (2) deslocamento isomérico, (3) desdobramento quadrupolar e, (4) desdobramento magnético. Os valores $1/2$ e $3/2$ representam o spin nuclear (Modificado de McCammon, 1995).	82
Figura 5.19 Espectro Mössbauer do ferro metálico (Oliveira, 2010).	83
Figura 5.20 Relação entre o deslocamento isomérico e a interação elétrica quadrupolar e os estados de oxidação do ferro (Modificado de Niemantsverdriet, 2007).....	84
Figura 5.21 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Moa a 300 K.....	85
Figura 5.22 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Nicaro Caron a 300 K.....	85
Figura 5.23 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Moa Caron a 300 K.....	86
Figura 5.24 Espectro FTIR do rejeito Moa de $4500 - 400 \text{ cm}^{-1}$	88
Figura 5.25 Espectros FTIR dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron de $4500-400 \text{ cm}^{-1}$ e ampliação de $1750-400 \text{ cm}^{-1}$	89
Figura 5.26 Espectro FTIR de sílica amorfa (Modificado de Musić et al., 2010).....	90
Figura 5.27 Curva TG/DTA do rejeito de Moa na atmosfera de N_2	93
Figura 5.28 Curvas TG/DTA dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron.....	94
Figura 5.29 Estrutura cristalina espinélio da magnetita.	94
Figura 5.30 Representação esquemática do carregamento da superfície da hematita em meio aquoso (Modificado de Sposito, 1984).	97

Figura 5.31 Representação esquemática do carregamento da superfície da magnetita em meio aquoso (Modificado de Carlson, 2010).	98
Figura 5.32 Concentrações dos metais no extrato de solubilização (gráfico superior) e uma ampliação da escala de 0 a 2 mg/L (gráfico inferior).	100
Figura 5.33 Concentrações dos metais no extrato de ensaio TCLP (gráfico superior) e ampliação da escala de 0 a 4 mg/L (gráfico inferior).	101
Figura 5.34 Concentrações dos metais no extrato do ensaio SPLP (gráfico superior) e ampliação da escala de 0 a 16 mg/L (gráfico inferior).	102
Figura 5.35 Porcentagem de distribuição de metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Moa.	109
Figura 5.36 Porcentagem de distribuição metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Moa Caron.	109
Figura 5.37 Porcentagem de distribuição metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Nicaro Caron.	110
Figura 5.38 Porcentagem de distribuição de Fe e Al na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).	111
Figura 5.39 Porcentagem de Ni, Co, Cr e Mn na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).	111
Figura 5.40 Porcentagem de Cu, Zn e Pb na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).	112
Figura 6.1 Curva granulométrica dos rejeitos segundo a norma DNER-ME 083/98.	122
Figura 6.2 Certificado de ensaios do CAP 50/70– PRETROBRAS (Martinez, 2014).	123
Figura 6.3 Processo de preparação dos mástiques com agitação mecânica.	124
Figura 6.4 Comportamento da concentração volumétrica em relação à proporção de fíler/CAP.	125
Figura 6.5 Amostras submetidas ao ensaio de penetração.	126
Figura 6.6 Comportamento dos mástiques em função do tipo e proporção do fíler/CAP no ensaio de penetração.	126
Figura 6.7 Acessórios do ensaio de determinação do ponto de amolecimento.	127
Figura 6.8 Moldes (esquerda) e amostras (direita) empregados no ensaio de determinação do ponto de amolecimento.	127
Figura 6.9 Comportamento dos mástiques em relação as proporções de fíler/CAP no ensaio de determinação da temperatura no ponto de amolecimento.	128
Figura 6.10 Comportamento dos mástiques em relação as proporções de fíler/CAP no ensaio de determinação da temperatura no ponto de amolecimento (sem presença da cal).	128
Figura 6.11 Viscosímetro Brookfield (esquerda e centro) e acessórios(direita).	129
Figura 6.12 Influência da proporção fíler/CAP na viscosidade Brookfield para mástiques com fíler convencionais e fíler de rejeitos.	131

Figura 6.13 Energia livre de formação para óxidos (esquerda) e energia livre de reação de óxidos com alumínio como agente redutor (direita) (Modificado de Wang et al., 1995).....	133
Figura 6.14 Aparas de alumínio obtidas da indústria local.	138
Figura 6.15 Processo experimental de execução da reação aluminotérmica. A: Crisol de grafite, eletrodo e pinça de solda; B: Adição da mistura pré-aquecida de rejeitos mais alumínio no Crisol de grafite; C: reação aluminotérmica em andamento.	140
Figura 6.16 Cerâmicas obtidas como produto da reação aluminotérmica nos três rejeitos. A: Moa, B: Moa Caron e C: Nicaro Caron.	141
Figura 6.17 Difrátograma da amostra de cerâmica obtida pelo processo aluminotérmico com o rejeito de Moa.	142
Figura 6.18 Difrátograma da amostra de cerâmica obtida pelo processo de aluminotermia a partir dos rejeitos de Moa Caron.	142
Figura 6.19 Amostras da liga metálica obtidas como produto da reação de aluminotermia. A: Moa, B: Moa Caron e C: Nicaro Caron.	144
Figura 6.20 Cortadeira de precisão Struers modelo Secotom-15.....	145
Figura 6.21 Amostras metálicas com presença de porosidades na estrutura do material.	145
Figura 6.22 Durômetro Rockwell empregado nos ensaios de dureza.	146
Figura 6.23 Corpos de prova quebrados em ensaios de dureza Rockwell.	147
Figura 6.24 Difrátogramas de amostras das ligas metálicas obtidas como produto da reação de aluminotermia. Onde, M1: Moa; M2: Moa Caron; M3: Nicaro Caron.....	147
Figura 6.25 Imagem obtidas por MEV da superfície metálica correspondentes ao corpo de prova do rejeito de Moa.	148
Figura 6.26 Imagem obtidas por MEV da superfície metálica correspondentes ao corpo de prova do rejeito de Moa Caron.	149

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3-1 Reserva e produção mundial do níquel (US, 2016a).</i>	28
<i>Tabela 3-2 Reserva e produção mundial do cobalto (USGS, 2016b).</i>	29
<i>Tabela 3-3 Características principais das barragens (Fonte: Empresa Cubana do Níquel, 2014).</i> ...	35
<i>Tabela 4-1 Procedimento de extração sequencial em 7 fases segundo o método de Silveira et al (2006).</i>	59
<i>Tabela 5-1 Parâmetros estatísticos empregadas na análise granulométrica.</i>	63
<i>Tabela 5-2 Percentis determinados das curvas granulométricas.</i>	63
<i>Tabela 5-3 Valores do parâmetro estatístico Moda determinado na análise granulométrica pelo método de peneiramento.</i>	63
<i>Tabela 5-4 Valores do parâmetro estatístico Moda determinado na análise granulométrica pelo granulômetro a laser.</i>	64
<i>Tabela 5-5 Parâmetros estatísticos obtidos na análise granulométrica pelo método do peneiramento.</i>	64
<i>Tabela 5-6 Parâmetros estatísticos obtidos na análise granulométrica pelo granulômetro a laser.</i>	64
<i>Tabela 5-7 Análise dos parâmetros estatísticos seguindo os critérios de Folk & Ward (1957) para os resultados na análise granulométrica pelo método do peneiramento.</i>	64
<i>Tabela 5-8 Análise dos parâmetros estatísticos seguindo os critérios de Folk & Ward (1957) para os resultados na análise granulométrica pelo método do granulômetro a laser.</i>	65
<i>Tabela 5-9 Classificação das frações com base na norma ABNT NBR 7181(1984) e parâmetros granulométricos gerais dos rejeitos.</i>	65
<i>Tabela 5-10 Valores de massa específica dos grãos dos diferentes rejeitos.</i>	66
<i>Tabela 5-11 Classificação dos poros segundo seu diâmetro (Texeira, 2001).</i>	70
<i>Tabela 5-12 Principais parâmetros obtidos dos métodos BET e BJH para as amostras de rejeitos.</i>	72
<i>Tabela 5-13 Parâmetros da DRX dos Rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron.</i>	77
<i>Tabela 5-14 Parâmetros de DRX dos rejeitos de Moa.</i>	79
<i>Tabela 5-15 Fases mineralógicas determinadas por DRX nas amostras de rejeitos depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas.</i>	81
<i>Tabela 5-16 Parâmetros Mössbauer de óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro de origem natural à temperatura ambiente (Modificado de Murad & Cashion, 2004).</i>	84
<i>Tabela 5-17 Parâmetros Mössbauer das amostras de rejeitos obtidos experimentalmente a 300 K.</i>	86
<i>Tabela 5-18 Parâmetros Mössbauer de hematitas, magnetitas e maghemitas naturais à temperatura ambiente retirados do Mössbauer Mineral Handbook (Stevens et al., 2002).</i>	87

Tabela 5-19 Composição química dos rejeitos determinada pelo ICP-AES.....	91
Tabela 5-20 Composição química dos rejeitos determinada pela FRX.	92
Tabela 5-21 Raios atômicos de diferentes cátions em sítios octaédricos e tetraédricos (Modificado de Cornell & Schuwertmann, 1996).	95
Tabela 5-22 Parâmetros físico-químicos das amostras de rejeitos.....	96
Tabela 5-23 Concentrações de metais (mg/L) nos ensaios de solubilização, TCLP e SPLP das amostras de rejeitos.	99
Tabela 5-24 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Moa.	105
Tabela 5-25 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Moa Caron.....	106
Tabela 5-26 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Nicaro Caron.	107
Tabela 5-27 Mobilidade dos metais em ordem decrescente a partir da concentração extraída em cada uma das fases.	112
Tabela 6-1 Composição mineralógica da cal hidratada e o calcário obtidos por DRX.....	119
Tabela 6-2 Determinação da composição química dos materiais filer convencionais por FRX. ...	120
Tabela 6-3 Parâmetros gerais dos materiais filer convencionais.....	121
Tabela 6-4 Módulo de finura dos rejeitos em condições naturais.	122
Tabela 6-5 Composição dos mástiques segundo o planejamento experimental.	123
Tabela 6-6 Ensaio de viscosidade Brookfield dos mástiques de referência e o CAP.	130
Tabela 6-7 Ensaio de viscosidade Brookfield dos mástiques elaborados com rejeitos.	130
Tabela 6-8 Temperatura de combustão adiabática e temperatura de fusão de metais produtos (Modificado de Wang et al., 1993).	134
Tabela 6-9 Valores de ρ_s das amostras de cerâmicas.	141
Tabela 6-10 Composição mineralógica das cerâmicas.....	143
Tabela 6-11 Composição química das cerâmicas por FRX.	144
Tabela 6-12 Resultados dos ensaios de dureza Rockwell das amostras metálicas.....	146
Tabela 6-13 Composição química das ligas metálicas determinadas por MEV-EDS.	150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrômetro de Absorção Atômica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACL	<i>Ammonium Carbonate Leaching Process</i>
AIA	Avaliação de Impacto Ambiental
ASE	Área da Superfície Específica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BCR	<i>European Communities Bureau of Reference</i>
BET	Método de Brunauer, Emmett & Teller
BJH	Método de Barrett, Joyner & Halenda
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CITMA	Ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Cuba
CE	Condutividade elétrica
CEQA	Centro de Estudio de Química Aplicada
CPO	Cimento Portland Ordinário
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DRX	Difração de raios-x
DTA	Análise Térmica Diferencial
HPAL	<i>High Pressure Acid Leach Process</i>
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
Eh	Potencial redox
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FRX	Fluorescência de raios X
XRF/EDS	Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva
IEP	Ponto Isoelétrico
INFRALAB	Laboratório de Infraestrutura
IR	Infravermelho
ICP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ρ_s	Massa específica dos grãos
NBR	Norma Brasileira
NC	Norma Cubana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDS	Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X
ORP	Potencial de Oxidação-Redução
TCLP	<i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>
TGA	Análise Termogravimétrica
PCZ	Ponto de carga nula
PTMs	Potentially Toxic Metals
PNMAD	Programa Nacional de Medio Ambiente
PZeta	Potencial zeta
RCRA	<i>Resource Conservation and Recovery Act</i>
SHS	<i>Self-propagating high-temperature synthesis</i>
SPLS	<i>Synthetic Precipitation Leaching Procedure</i>
UCLV	Universidad Central de Las Villas
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UnB	Universidade de Brasília

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

USGS	<i>United States Geological Survey</i>
T_{ad}	Temperatura de combustão adiabática
T_f	Temperatura de fusão
ΔH	Variação de Entalpia
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔT	Variação de temperatura
δ	Deslocamento Isomérico
θ	Ângulo de contato
$\Delta \epsilon_Q$	Desdobramento Quadrupolar
Bhf	Desdobramento Magnético
$LiBO_2$	Metaborato de lítio
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Ácido oxálico diidratado
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOAC	Acetato de sódio
NH_2OH	Hidroxilamina
$(NH_4)_2C_2O_4$	Oxalato de amônio

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A mineração constitui uma das atividades básicas no desenvolvimento do mundo moderno, mas, ao mesmo tempo, potencializa um efeito degradante do meio físico local por gerar enormes volumes de resíduos finais. Muitas vezes, estes resíduos contêm substâncias contaminantes, sendo uma das principais causas de contaminação dos recursos naturais e do meio ambiente.

Os rejeitos de mineração são materiais remanescentes do processo de beneficiamento e de concentração de minérios em instalações industriais. Suas características físicas, químicas, geomecânicas e geoquímicas são diretamente dependentes do tipo de minério bruto lavrado e do processo industrial aos quais os mesmos são submetidos. Assim, sua composição pode abranger uma ampla faixa de materiais, variando desde solos arenosos não plásticos até solos de granulometria muito fina. Além disso, em função do processo de beneficiamento, estes rejeitos também podem ser encontrados em condição ativa (contaminados) ou inerte (não contaminados) (Rodríguez & García-Cortés, 2006).

Em várias partes do mundo, diversos tipos de rejeitos e estéreis provenientes de atividades de lavra e de beneficiamento de minerais são simplesmente descartados na natureza por não terem nenhum tipo de aproveitamento economicamente viável. Além disso, geram impactos ambientais, seja pela sua deposição, que requer áreas imensas devido aos grandes volumes estocados, seja pelo risco de contaminação de lençóis freáticos e pelas perdas de água do próprio processo de deposição (Rodríguez, 2002). Podem-se citar como exemplo as lamas das serrarias de mármore e de granito, o lodo resultante do processo de tratamento dos efluentes da galvanoplastia, o mercúrio proveniente do processo de amalgamação do ouro (principalmente em regiões de mineração artesanal) e os rejeitos da mineração de diferentes minérios (ferro, carvão, ouro, níquel, zinco, etc.), muitos contendo substâncias potencialmente contaminantes ou indutoras de mecanismos de geração de drenagem ácida (Rodríguez & García-Cortés, 2006).

Tendo em vista este potencial degradante, as prescrições ambientais vigentes no mundo impõem a necessidade de uma abordagem específica e criteriosa para os projetos de sistemas de disposição final dos rejeitos de mineração. Um aspecto complementar desta realidade é a proposta de proporcionar um panorama favorável ao estudo do potencial de aproveitamento destes rejeitos objetivando diminuir os impactos ambientais gerados.

Do ponto de vista econômico, as grandes bacias de rejeitos podem ser úteis, no sentido de formarem depósitos minerais com teores e características físicas distintas do minério explorado,

com lavra inviável do ponto de vista econômico e tecnológico atual, fato já salientado por Lottermoser (2011). Mas com a evolução e mudanças de mercado e tecnologia, os rejeitos podem proporcionar, em um futuro próximo, uma alternativa e sobrevida à atividade mineral ou ainda à exploração como subproduto (Hudson-Edwards *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de alternativas para o emprego de rejeitos em outras atividades constitui uma fonte adicional de receita, o que tende a diminuir ou até mesmo a eliminar os custos de sua disposição. Embora possa contribuir para um melhor aproveitamento de recursos não renováveis, esta estratégia de atuação pode reduzir significativamente os impactos ambientais decorrentes da atividade mineradora como um todo.

1.2 JUSTIFICATIVA

Para muitos, a ideia de desenvolvimento sustentável é dificilmente aplicável aos minerais, visto que são recursos naturais não renováveis. Ou seja, as reservas seriam finitas e, uma vez extraídas e consumidas, não mais poderiam suprir as necessidades das gerações futuras. Esta visão simplista, no entanto, deixa de considerar fatores como a possibilidade de descoberta de novos depósitos minerais; os avanços tecnológicos em lavra e beneficiamento, capazes de ampliar as reservas minerais; as várias formas de redução do consumo e a reciclagem de matérias-primas minerais como podem ser os rejeitos de mineração.

A preocupação pela conservação ambiental tem levado cada vez mais ao aproveitamento de rejeitos de mineração, especificamente em rejeitos de características metálicas, com o emprego de novas tecnologias de beneficiamento destes “minérios” e a utilização em outras aplicações como matérias-primas. Muitos são os exemplos de aproveitamento de rejeitos de mineração de minérios metálicos nas últimas décadas, com aplicações em campos que vão desde o uso na indústria de materiais até a extração de outros elementos presentes de interesse tecnológico. No entanto, a eleição de um método de aproveitamento ou outro deve passar pelas considerações de viabilidade técnica, econômicas e ambientais que avaliem a proposta. Desta forma, pode ser possível aproveitar todo o potencial destes “recursos mineiros” como novas matérias-primas não renováveis (Bian *et al.*, 2012).

Por exemplo, em Cuba as maiores jazidas de lateritas niqueleiras estão localizadas na região oriental do país e constituem uma das maiores reservas de níquel e cobalto a nível mundial conjuntamente com Nova Caledônia, Austrália, Rússia, Canadá e Brasil. As grandes quantidades de rejeitos dos processos hidrometalúrgicos do Ni e Co em Cuba aumentam anualmente como consequência da importância desse tipo de indústria para o país e a nível mundial. Entretanto, várias foram as tentativas de aproveitar os rejeitos até a atualidade, não tendo sido constatada nenhuma aplicação importante que seja técnica, econômica e ambientalmente viável (Bustamante *et al.*, 2007;

Hernandez *et al.*, 2007; Ferreiro *et al.*, 2006, 2012; Ariza, 2009; Cabrera *et al.*, 2011; Ávila *et al.*, 2013). Neste sentido, as maiores problemáticas verificadas, nos estudos das propostas reportadas pelos pesquisadores, encontram-se nos custos técnico-econômicos (processos complexos com baixas porcentagens de recuperação) e ambientais (geração de resíduos sólidos na mesma proporção dos existentes).

De acordo com resultados das pesquisas de Yellishetty *et al.* (2008), Hudson-Edwards *et al.* (2011) e Bian *et al.* (2012), na avaliação das possibilidades de aproveitamento dos rejeitos, faz-se necessário desenvolver estudos de caracterização que contribuam na seleção e aplicação de alternativas de aproveitamento viável com um enfoque geoambiental.

1.3 OBJETIVOS

Esta tese tem como *objetivo geral* desenvolver um enfoque sistemático na caracterização de rejeitos de mineração ferrolateríticos, especificamente os rejeitos dos processos de beneficiamento hidrometalúrgicos do Ni e Co, objetivando propor e avaliar métodos de aproveitamento, empregando um enfoque geoambiental.

Objetivos Específicos:

- Elaborar uma estratégia metodológica com base à caracterização de rejeitos ferrolateríticos dos processos de beneficiamento hidrometalúrgicos de Ni e Co, com a finalidade de gerar alternativas de aproveitamento destes materiais com um embasamento geoambientalmente sustentável;
- Caracterizar física, mineralógica, química e geoquimicamente os rejeitos dos processos de beneficiamento hidrometalúrgicos de Ni e Co das indústrias cubanas.
- Estabelecer correlações entre as características físicas, químicas e mineralógicas e as alternativas de reaproveitamento;
- Desenvolver os métodos propostos de reaproveitamento desses rejeitos como fíler em misturas asfálticas e processo de aluminotermia;
- Avaliar com base nas características químicas e geoquímicas desses rejeitos e bem como nas possíveis alterações químicas oriundas dos diferentes processos de reaproveitamento as implicações ambientais consequentes do reaproveitamento desses materiais.

1.4 ESCOPO DA TESE

Esta seção apresenta como a Tese está organizada, mostrando sua estrutura e os assuntos mencionados. Seu conteúdo está dividido em sete capítulos e são resumidos a seguir:

O Capítulo 1 expõe brevemente a importância da realização dos estudos de caracterização e aproveitamento de rejeitos de mineração originários de processo hidrometalúrgicos do níquel e cobalto. Este capítulo apresenta também os objetivos que determinaram a realização deste trabalho.

O Capítulo 2 consiste numa revisão bibliográfica sobre os aspectos gerais associados às atividades mineração e seus efeitos ambientais. Aborda, também, os aspectos relevantes aos métodos de caracterização e as principais tendências na área de aproveitamentos de rejeitos de mineração. Acrescenta-se ao final, a importância da realização de estudos de impacto ambiental no planejamento de projetos de aproveitamento de rejeitos.

No Capítulo 3 mostra-se a situação da mineração do níquel e cobalto em Cuba e no mundo, entretanto são apresentadas as características gerais das atividades minero-metalúrgicas nas zonas mineração cubanas. Também realiza-se um breve análises do marco legal que envolve a classificação e disposição dos rejeitos em Cuba. Por último, são analisadas as considerações metodológicas de como será confrontada a temática da caracterização e o aproveitamento dos rejeitos de mineração empregados na presente pesquisa.

No Capítulo 4 apresenta-se a forma de coleta e preparação das amostras dos três tipos de rejeitos objeto de estudo. Também são descritos os métodos usados na caracterização dos rejeitos, englobando-os em métodos de caracterização físicos, mineralógicos, físico-químico e geoquímicos.

O Capítulo 5 apresenta os resultados da caracterização das três amostras de rejeitos analisadas. Os resultados de maior interesse desde o ponto de vista do reaproveitamento estão focados nas análises física, química e mineralógica. O desenvolvimento das análises geoquímicas, através de ensaios de solubilização e lixiviação, possibilitou ter maior conhecimento do comportamento ambiental dos rejeitos.

O Capítulo 6 mostra os critérios e considerações observadas na seleção dos métodos de aproveitamento de interesse. Foram estudadas de forma experimental as aplicações dos rejeitos como fíler em mástiques, assim como as formulações de reações aluminotérmicas usando os rejeitos como fonte de óxidos metálicos. Apresentam-se os resultados de ambos métodos e algumas das considerações mais importantes no desenvolvimento futuro dessas aplicações.

O Capítulo 7 apresenta as principais conclusões obtidas sobre a caracterização de rejeitos de mineração, assim como os resultados dos métodos de aproveitamento empregados. Posteriormente são apresentadas as sugestões para pesquisas futuras.

Por último, as referências bibliográficas empregadas nesta tese são apresentadas ao final do documento.

CAPÍTULO 2

2 ASPECTOS GERAIS DA MINERAÇÃO E SEUS RESÍDUOS

Neste capítulo será feita uma abordagem dos aspectos gerais associados às atividades de mineração e seus efeitos ambientais. Aborda-se também, aspectos relevantes aos métodos de caracterização e as principais tendências na área de aproveitamentos de rejeitos de mineração.

2.1 RESÍDUOS NO MARCO DA INDÚSTRIA MINERO-METALÚRGICA

Os resíduos sólidos são classificados de diversas formas, as quais se baseiam em determinadas características ou propriedades. Os resíduos podem ser classificados quanto à: natureza física, a composição química, aos riscos potenciais ao meio ambiente e ainda quanto à origem (Fig. 2.1). Para o caso dos resíduos sólidos da indústria minero-metalúrgica esses classificam-se como resíduos industriais segundo a classificação da origem da fonte de geração.

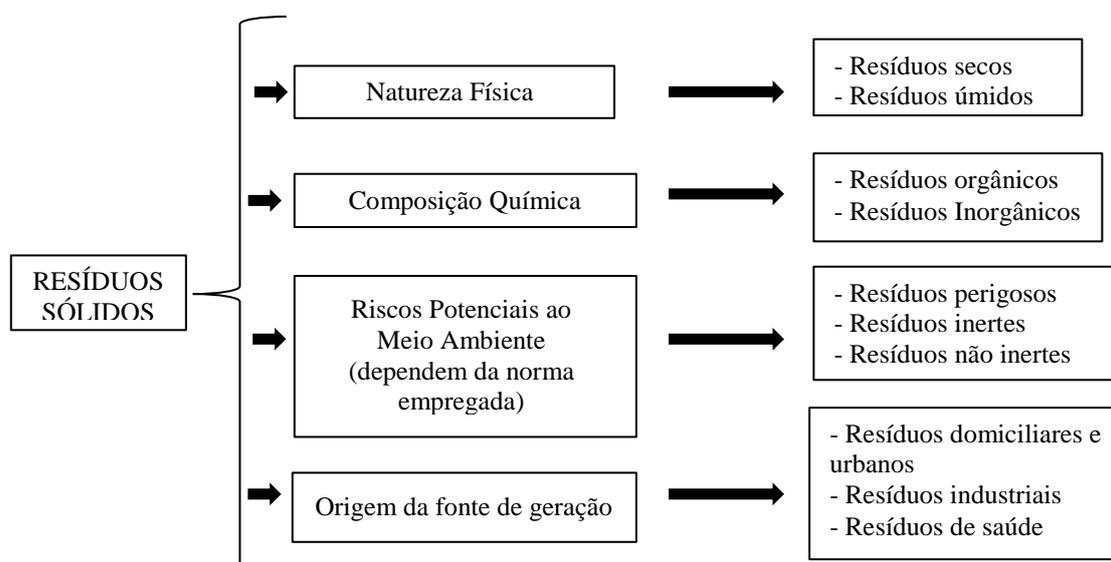


Figura 2.1 Classificação dos resíduos sólidos.

As atividades minero-metalúrgicas geram uma grande quantidade de resíduos sólidos, dos quais os mais importantes em termos de volume são os resíduos sólidos gerados pelas atividades de lavra e pelas usinas de beneficiamento. Os resíduos obtidos durante a operação de lavra, que usualmente não apresentam valor econômico, são denominados de estéreis. Este tipo de resíduo é formado normalmente por solos e rochas provenientes da atividade de decapeamento da jazida. Entende-se por rejeitos, os resíduos sólidos resultantes de processos de extração dos elementos de interesse econômico para a indústria minero-metalúrgica. Ainda que os termos de rejeitos estejam envolvidos na definição de resíduos sólidos nesse documento é utilizado apenas o termo rejeito de mineração para identificar os resíduos sólidos da indústria minero-metalúrgica.

2.2 GENERALIDADES DA MINERAÇÃO

O processo de mineração pode ser definido como o conjunto de atividades que tem como objetivo modificar as propriedades físicas ou químicas dos minerais, de modo tal que a identidade química de interesse seja preservada. A mineração pode ser classificada de acordo aos tipos de minerais tratados (energéticos, metálicos ou não metálicos) e a finalidade de emprego desses minerais de acordo com a Fig. 2.2.

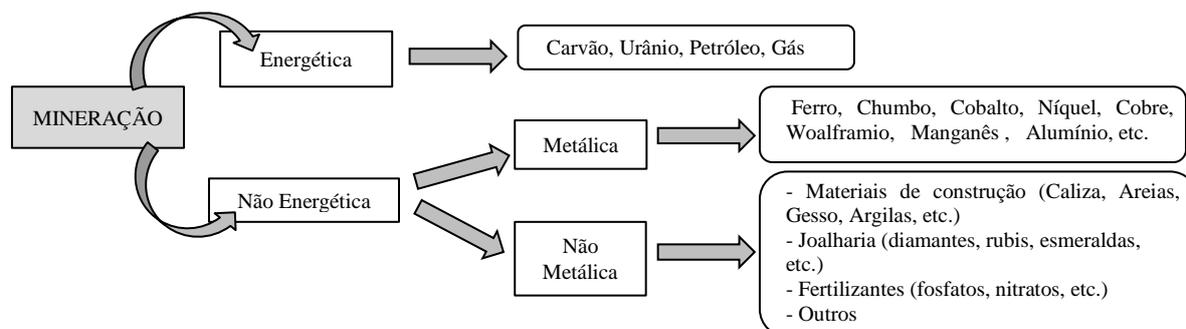


Figura 2.2 Classificação geral das atividades de mineração.

No conjunto de operações que as atividades mineradoras envolvem, desde as atividades de lavra até a obtenção do produto final, estão envolvidas uma série de tratamentos físicos e químicos realizados nos minerais como pode ser observado na Fig. 2.3.

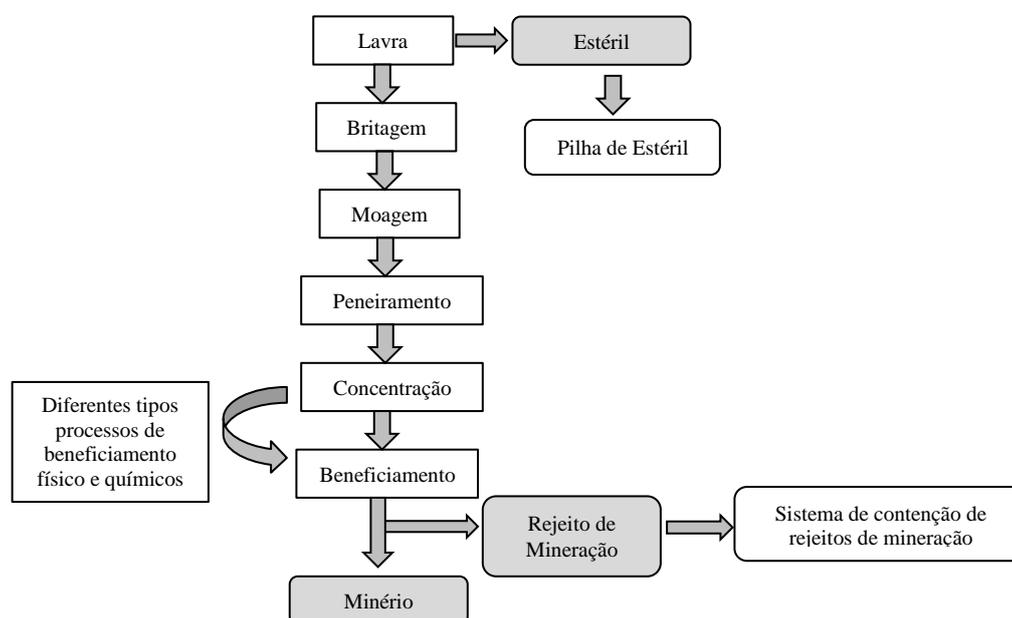


Figura 2.3 Fluxograma das principais etapas que acompanham o processo de mineração.

Os processos de beneficiamento podem ter caráter meramente físico ou químico ou uma combinação dos dois. Exemplos de processos empregados é a separação magnética, a concentração por flotação, a lixiviação, etc. Os processos físicos estão limitados à obtenção de concentrados minerais através de operações como: moagem, britagem e peneiramento. Estas etapas físicas têm a finalidade de regularizar o tamanho dos fragmentos, remover minerais associados sem valor

econômico e aumentar a qualidade, pureza ou teor do minério. Os procedimentos empregados para esse fim são muito variados, pois dependem basicamente do tipo e da qualidade do minério a ser extraído.

Por outro lado, os processos de beneficiamento químicos podem ser classificados em processos hidrometalúrgicos e processos pirometalúrgicos. O processo hidrometalúrgico consiste num conjunto de etapas onde o elemento de interesse na forma sólida é solubilizado, logo purificado e gerando no final um concentrado do elemento de interesse. Em alguns casos, o concentrado de minérios é comercializado ou introduzido diretamente no mercado produtivo. No entanto, em geral, esse concentrado é tratado quimicamente com o objetivo de obter a espécie metálica de elevada pureza ou na forma de metal puro ou de um composto metálico (Valadão & Araújo, 2007). Os processos pirometalúrgicos constituem processos através dos quais os minérios são aquecidos para produzir um produto acabado de compostos funcionais, metais puros e ligas.

Por tratar-se de um subproduto das usinas de beneficiamento desprovido de valor comercial, os rejeitos são descartados nas proximidades ou mesmo dentro do complexo industrial, reduzindo, dessa forma, os custos relacionados ao transporte desses materiais. O descarte dos rejeitos é condicionado ao processo de beneficiamento, podendo ser feito na forma sólida ou na forma de polpa, sendo esta a mais comumente empregada. Chama-se polpa à suspensão de rejeitos e água, sendo que a porcentagem de água é de aproximadamente 70 %.

A disposição dos rejeitos pode ser feita a céu aberto, de forma subterrânea ou subaquática. A disposição subaquática não é muito utilizada pelos problemas ambientais que gera; os impactos aos ecossistemas aquáticos são negativos e algumas vezes irreversíveis. A disposição subterrânea é feita em câmaras que restam depois da extração do minério; os rejeitos são bombeados na maioria dos casos e depositados preenchendo essas câmaras. A disposição mais comum é a céu aberto, e pode ser feita em pilhas controladas ou em estruturas de contenção localizadas em bacias ou vales (Rodríguez & García-Cortés, 2006).

2.3 PROBLEMAS AMBIENTAIS ASSOCIADOS A OS REJEITOS

As atividades minerais em geral e, em particular a lavra de rochas e minerais industriais (Fe, Ni, Co, Cu, Mn, *etc.*) talvez mais que outras operações industriais, mantêm uma relação difícil com o meio ambiente. As tarefas de extrair, transportar, transformar, purificar e comercializar os minerais trazem consideráveis danos ao meio ambiente, às vezes de forma irreversível, e geralmente produzem grandes quantidades de resíduos (Pérez, 2001; García, 2012).

Segundo os mesmos autores, além dos danos que podem causar pelo volume de resíduos gerado, é preciso considerar outras características ambientais negativas decorrentes da mineração: a primeira é que a localização da mineradora tem que ocorrer no lugar onde existe a jazida, o que não

ocorre com outros tipos de indústrias; este fato pode causar danos ecológicos ou paisagísticos em regiões importantes ou até mesmo vulneráveis. A segunda é que a mineração é sempre agressiva ao meio em que se situa; os enormes volumes que são necessários tratar formam sinais visíveis na superfície terrestre difíceis de ocultar, afetando a fauna e a flora, o clima, pelas explosões, poeira e contaminação química por compostos de tratamento, comprometendo a qualidade de vida dos habitantes mais próximos, entre os quais se encontram os próprios mineiros. A terceira característica está ligada à produção de resíduos que tem a ver com a possível contaminação de leitos fluviais e de aquíferos e a possibilidade, portanto, de transferir o dano para lugares afastados da própria mina e da usina de beneficiamento. Neste contexto, a diferença entre os riscos de contaminação na área de deposição para os rejeitos obtidos empregando processos hidrometalúrgicos é maior que nos casos de estéreis ou rejeitos obtidos mediante processos meramente físicos, pelas mudanças na composição natural dos minérios e os reagentes empregados no processo químico.

As mineradoras dos países desenvolvidos e em desenvolvimento descartam o material de rejeito de suas matérias primas nas proximidades de suas indústrias, muitas vezes permitindo que seja carregado para rios, açudes e lagos, causando grande impacto ambiental em áreas adjacentes. Isto acontece frequentemente devido à desvantagem econômica no reaproveitamento do rejeito como matéria prima devido à inexistência de novas estratégias tecnológicas de aproveitamento e aos custos adicionais com o seu transporte, entre outros fatores.

As barragens e bacias de rejeitos, apesar de se destinarem à solução de um problema ambiental, a disposição dos rejeitos, na prática representam outro problema. Além de competirem pelo uso da terra, são estruturas sujeitas à ruptura quando foram mal projetadas e em geral executadas em terra ou com o próprio rejeito, podendo provocar grandes desastres ambientais, colocando em risco a população, obras e bens situados a jusante. Também interferem na ecologia dos sistemas hídricos e ocupam áreas de preservação permanente (Rodríguez & García-Cortés, 2006).

Segundo Rodríguez (2002), as atividades de mineração e processamento do minério causam problemas, geralmente irreversíveis, nos sistemas terrestres e aquáticos. Os efeitos mais sérios decorrentes de tais práticas são: 1) mudanças em sistemas hidrológicos; 2) transformações ocorrentes nos solos e corpos d'água superficiais; 3) contaminação dos solos e reservatórios de água superficiais e 4) poluição atmosférica. Os impactos ambientais gerados pela mineração podem ser, tanto de escala regional como local.

A dispersão dos metais pesados das áreas mineralizadas até seu destino final como poluente segue a seguinte rota, de acordo com Favas *et al.*, (2011): Crosta Terrestre (área mineralizada) ⇒ Mineração ⇒ Refino ⇒ Uso na Sociedade Moderna ⇒ Resíduos (superfície terrestre: locais de

disposição de rejeitos, *etc.*). Os depósitos de rejeitos e pilhas de estéril são os principais responsáveis pela dispersão dos metais pesados para o meio ambiente, por conterem tais elementos e por ficarem expostos à ação de agentes intempéricos. Além dos rejeitos com elevado conteúdo de metais, as áreas de disposição de minérios e concentrados ou a própria área de lavra constituem também áreas fontes destes elementos.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS

Devido à complexidade da natureza dos rejeitos de mineração, tem-se associado um extenso conjunto de técnicas para a sua caracterização. Essas podem ser englobadas em quatro grupos de métodos (Rodríguez & García-Cortés, 2006):

- físicos (tamanho e morfologia das partículas, densidade, porosidade, *etc.*);
- mineralógicos (identificação das fases minerais, comportamento das fases, *etc.*);
- químicos-geoquímicos (composição química elementar, pH, E redox, especiação, potencial de drenagem ácido de minas, hidrogeológicos, *etc.*);
- geotécnicos (hidromecânicos, estabilidade de barragens, *etc.*);

Estes ensaios devem ser associados e combinados entre eles, na medida do possível, para os diferentes tipos de estudos que se propõe realizar. Dessa forma são determinadas as características e propriedades dos rejeitos que possam ser empregados, tanto nas análises do comportamento como nas avaliações de alternativas de aproveitamento dos rejeitos de mineração.

Considerando-se que os rejeitos apresentam características mineralógicas, físico-químicas e geotécnicas bastante variáveis, em função da natureza do minério bruto e das etapas do processo de beneficiamento industrial, diversos pesquisadores têm apresentado trabalhos referentes à caracterização tecnológica dos rejeitos de mineração e ao comportamento geomecânico e geoquímico, destacando-se os trabalhos de Espósito (2000), Ribeiro (2000), Rodríguez (2002) e Marguí (2006) entre outros. Como característica fundamental destes trabalhos, está a indicação de que as propriedades físicas, químicas, mineralógicas, mecânicas e geoquímicas são condicionadas por vários fatores. Segundo esses autores, se podem considerar como principais fatores a natureza da jazida e o método de lavra empregado, as características do processo de beneficiamento, a metodologia utilizada para a disposição dos rejeitos da mineração, a condição ativa ou passiva do depósito de rejeitos e as condições climáticas da região onde são depositados.

Verifica-se que a caracterização tecnológica, até bem pouco tempo, era pouco aplicada aos rejeitos de usinas de beneficiamento de minérios, sendo esses descartados sem maiores conhecimentos de suas características físicas, químicas e mineralógicas e de sua resposta a processos de refino. Nos últimos anos, este cenário vem mudando, não só pela maior preocupação com questões ambientais, como também, em alguns casos, devido à escassez do minério e à

depleção de reservas, com a consequente diminuição dos teores de minério e o aumento do volume de rejeitos a ser descartado (Hudson-Edwards, 2011).

Adicionalmente, Zandarín *et al.*(2009) acrescentam que para obter maior compressão das características e propriedades dos rejeitos de natureza metálica, é sempre importante conhecer os processos de extração da jazida, do beneficiamento e o método de deposição. Além disso, as condições de intemperismo terão uma grande importância devido ao fato que elas podem catalisar mudanças nas características originais dos rejeitos, exemplo os processos de neoformação de minerais e fenômenos de transporte em meio poroso (Salomons, 1995).

Diversas são as técnicas empregadas na caracterização física, mineralógica e química-geoquímica de rejeitos, dependendo evidentemente dos objetivos. Em vista disto, o mais importante é conjugar diversas técnicas de forma que se possa obter, uma maior quantidade de informações das propriedades dos rejeitos, e não só de empregar quantidade de técnicas pelo seu caráter inovador.

Neste sentido, conhecer as características físicas, química-geoquímica e mineralógica dos rejeitos é indispensável para identificar quais são as potencialidades de aproveitamento como fonte de matéria prima considerando à mineralogia como característica essencial. A escolha de um ou outro método de aproveitamento irá depender de uma série de fatores relacionados aos ganhos obtidos sobre o conhecimento integral dos rejeitos e os interesses econômicos associados.

2.4.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NA CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO

A verificação do potencial de contaminação dos rejeitos no meio ambiente, encontra-se associada os estudos geoquímicos de maneira mais criteriosa que nas normas de classificação de resíduos sólidos. Quase sempre, o potencial de contaminação é determinado empregando como referência os ensaios de lixiviação e solubilização segundo as normas de classificação de resíduos sólidos. Os resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização não têm em conta a natureza e origem deles. A periculosidade dos rejeitos é determinada por meio das análises químicas dos extratos resultantes dos ensaios, e posteriormente comparados com a concentração máxima dos poluentes estabelecida pelas normas (Vilar & Gutiérrez, 2003; Jamieson, 2011; Suset & Grathwohl, 2011). Portanto, na caracterização ambiental de rejeitos de mineração é importante considerar ensaios de lixiviação muito mais específicos, e que sejam representativos do potencial de contaminação, de acordo com as características mineralógicas e com a origem antropogênica dos rejeitos (Favas *et al.*, 2011).

Segundo Salomons & Forstner (1995), a chave para o entendimento do fluxo dos metais no ambiente, relacionado com sua toxicidade, é a especiação química. De acordo com o mesmo autor o termo especiação refere-se à distribuição dos metais entre as diferentes formas químicas (ou

espécies). No entanto, apesar de não existir uma definição uniforme entre as diversas áreas para o termo especiação química, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomendou a utilização do termo “*especiação*” para indicar a distribuição das espécies químicas definidas em um sistema, enquanto “*espécie química*” é a forma específica de um elemento definido pela composição isotópica, estado eletrônico e de oxidação, e estrutura molecular (Templeton *et al.*, 2000).

2.4.1.1 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO SIMPLES

Cada um dos cenários de disposição de resíduos e a interação com o meio ambiente geram impactos potenciais. Nesse sentido, é necessário simular as condições de contaminação dos rejeitos de mineração através de ensaios de lixiviação. Entre os ensaios de lixiviação mais conhecidos encontram-se o *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* – TCLP pelas siglas – (USEPA Method 1311) e o *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* – SPLP pelas siglas – (USEPA Method 1312), ambos desenvolvidos pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA). Tanto o TCLP como o SPLP permitem quantificar as extrações de metais e compostos orgânicos dos resíduos sólidos segundo condições de laboratório específicas.

A principal diferença entre os dois métodos de ensaio é a utilização de diferentes líquidos de extração, que são ditados pelo que cada teste foi concebido para simular. O TCLP foi concebido para simular o material que está dentro de um aterro durante um número de anos (considerando as condições ácidas encontradas na maior parte dos aterros), e, em seguida, “*determinar a mobilidade de ambos analitos orgânicos e inorgânicos presentes em resíduos líquidos, sólidos e multifásicos*” a partir do chumbo que o material iria produzir.

Por outro lado, o método SPLP também identificado como “*Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure*” (ASTM D 6234/98) foi concebido para simular o material consolidado *in situ* ou depositado na superfície do solo, sendo exposto à precipitação e com o pressuposto de que a precipitação é ligeiramente ácida. O objetivo é determinar a concentração de todos os analitos orgânicos e inorgânicos presentes em líquidos, solos e resíduos do lixiviado gerado pelo material. O procedimento SPLP é usado para determinar o potencial de lixiviação dos solos, resíduos e águas residuais, causado principalmente pelas precipitações (chuva) simulando assim o ambiente real.

A diferença fundamental entre os dois ensaios está na composição química do meio de extração. O TCLP emprega soluções que simulam os ácidos orgânicos (Buffer de acetato) formados pela decomposição dos resíduos domésticos num aterro sanitário. Já o SPLP emprega soluções de extrações que simulam a chuva ácida (Buffer de uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico).

O método TCLP proposto pela USEPA tem sido adotado por vários países para avaliação da periculosidade dos resíduos sólidos através da obtenção dos extratos lixiviados nos resíduos sólidos de acordo com Liu *et al.* (2015). Por exemplo, a norma brasileira ABNT NBR 10.005:2004 tem adotado o procedimento TCLP para a caracterização dos resíduos sólidos. As normas adotadas pela EPA e pela ABNT se diferenciam apenas quanto aos valores limites propostos nas normas para classificação dos resíduos, sendo a norma brasileira ABNT NBR 10.004:2004 mais restritiva em relação aos metais potencialmente tóxicos.

2.4.1.2 ESQUEMAS DE EXTRAÇÕES SEQUENCIAIS E MOBILIDADE

O emprego da concentração total para avaliar os efeitos potenciais da contaminação, implica que todas as formas do metal têm o mesmo impacto sobre o meio ambiente. A análise desta concentração apenas fornece uma indicação de sua significância ecotoxicológica, mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos (Iavazzo *et al.*, 2012).

Salomons (1995) propõe uma classificação dessas associações metálicas em alta, média, baixa disponibilidade e não disponível aos seres vivos, procurando estabelecer uma interpretação qualitativa da mobilidade e biodisponibilidade para as diversas frações. O autor considera a fase trocável como de alta disponibilidade para os seres vivos, as fases associadas aos óxidos e hidróxidos e matéria orgânica como média disponibilidade e a fase ligada à estrutura cristalina como de baixa mobilidade. Por outra parte, análises simples de solubilização conseguem de uma forma mais rápida e econômica obter as fases solúveis de uma amostra contaminada. Nesses ensaios, são verificadas as formas metálicas móveis que se disponibilizam facilmente, necessitando para isto apenas o contato com água.

Segundo Salomons & Forstner (1995), a mobilidade dos metais está intimamente ligada com a especiação, como por exemplo, as espécies sólidas tendem a ter menos mobilidade do que as formas coloidais e dissolvidas. Conseqüentemente, a identificação das espécies químicas tem grandes implicações para compreender o comportamento das formas metálicas nos sistemas naturais e poluídos, fornecendo informações necessárias para um manejo seguro.

De acordo com Ure & Davidson (2002), as extrações simples e sequenciais têm sido comumente empregadas em estudos ambientais, apontando sempre à obtenção das quantidades de particionamento de variadas formas geoquímicas dos metais potencialmente tóxicos (PTMs - *Potentially Toxic Metals*) existentes em matrizes ambientais (solo, sedimentos, resíduos, lodos). Vários procedimentos laboratoriais comuns para a determinação da distribuição química dos metais incluem a extração sequencial seletiva, na qual conceitualmente o material sólido pode ser particionado em frações específicas, extraídas seletivamente a partir do emprego sucessivo de reagentes apropriados e assim, determinar os metais associados. A concentração do metal

determinada em cada uma das extrações pode fornecer informações sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte do metal (Tessier *et al.*, 1979). Na extração sequencial, as formas extraíveis dos elementos traços, metais pesados ou espécies iônicas são determinados.

A seletividade dos reagentes extratores parciais para cada fase geoquímica segue, na maioria das vezes, uma tendência na que aumenta a fortaleza do reagente extrator e diminui a solubilidade da fase; o seja, cada extrator sequencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior. A progressão tem início utilizando-se um extrator fraco, como água, e termina com um extrator forte, como um ácido concentrado. Estes reagentes extratores podem ser classificados em concentrados de eletrólitos inertes, agentes complexantes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes nessa ordem (Rauret *et al.*, 1998; Ure & Davidson, 2002).

A descrição de numerosos esquemas de extrações reportados na literatura com aplicações são detalhados para solos (Das *et al.*, 1995; Kersten & Forstner, 1995; Ma & Uren, 1998; Krasnodebska-Ostrega *et al.*, 2001; Filgueiras *et al.*, 2002; Sahuquillo *et al.*, 2003; Silveira *et al.*, 2006), sedimentos (Rauret *et al.*, 1998; Buykx *et al.*, 2000; Howari & Banat, 2001; Kim *et al.*, 1998; Pueyo *et al.*, 2001; Santamaria-Fernandez *et al.*, 2005; Svete *et al.* 2001; Tokalioglu *et al.*, 2000; Tokalioglu *et al.*, 2003; Alomary & Belhadj, 2007), resíduos de mineração (Favas *et al.*, 2011; Iavazzo *et al.*, 2012; Anju & Banerjee, 2010; Marguá *et al.*, 2004; Cabrera *et al.*, 2011) e vários tipos de materiais sólidos ambientais (Ure & Davidson, 2002).

A maioria desses esquemas sequenciais são uma variação daquele esquema de cinco etapas proposto por Tessier *et al.* em 1979, identificado habitualmente como método de Tessier (Ure & Davidson, 2002; Salomons & Forstner, 1995). Embora o método proposto por Tessier *et al.* (1979) seja um dos métodos de extração sequencial mais citado e utilizado, ao longo dos anos muitas variantes do método foram introduzidas, fundamentalmente pelas grandes críticas derivadas da falta de seletividade das soluções extratoras usadas e a demonstração da influência da composição mineralógica na eficiência das extrações. Este fato implicaria em validar os métodos de extração sequencial e verificar o mais adequado (considerando os objetivos dos estudos e o material a ser analisado); ou então considerar o método que obteve melhores resultados em materiais mineralogicamente semelhantes (Ure & Davidson, 2002).

O esquema de extração de Tessier está baseado em cinco etapas, as quais perfilam as espécies metálicas sequencialmente como intercambiáveis, associadas a carbonatos, associados aos óxidos de ferro e manganês, associados à matéria orgânica e residual, principalmente mantidas dentro da estrutura cristalina dos silicatos primários e secundários. Consequentemente, as modificações principais do método de Tessier consistem no emprego de reagentes adicionais para diferenciar de

três formas diferentes às espécies associadas aos óxidos de ferro e manganês: associadas aos óxidos metálicos facilmente reduzíveis, associados a óxidos metálicos amorfos e associados aos óxidos metálicos cristalinos (Elliott *et al.*, 1990; Gibson & Farmer, 1986; Kersten & Forstner, 1986; Shuman, 1985; Sposito *et al.*, 1982).

Os esquemas de fracionamento ainda não foram padronizados e por tanto, cada pesquisador desenvolve o seu próprio esquema ou pode empregar uma modificação de outro esquema existente. O número de etapas de extrações é geralmente definido acordo com o propósito do estudo e o nível de contaminação das amostras (Ure e Davidson, 2002). Os reagentes e as condições de extrações (ex. fortaleza dos reagentes, volume e tempo de extração) utilizadas em cada fase são escolhidos conforme a (1) os metais envolvidos, (2) os componentes de origem inorgânico e orgânico das amostras e, (3) as propriedades físicas e químicas das amostras ambientais. A ausência de uniformidade, embora existam numerosos métodos de extrações sequenciais, dificulta fortemente a comparação dos resultados obtidos por diferentes laboratórios.

Em ordem de harmonizar os processos de extrações sequenciais entre os estados membros da União Europeia, através da *European Communities Bureau of Reference* (BCR), foram propostos dos simples protocolos de extrações sequenciais: (1) identificado como método BCR (Ure *et al.*, 1993a, 1993b; Sahuquillo *et al.*, 1999) e, (2) identificado como método BCR modificado (Rauret *et al.*, 1999). Para ambos métodos foram desenvolvidos materiais de referências (sedimento CRM 601 para o BCR original e o CRM 701 para o BCR modificado) e metais extratáveis certificados (Pueyo *et al.*, 2001; Queauviller *et al.*, 1997).

2.5 APROVEITAMENTO DOS REJEITOS

Os rejeitos são uma composição de vários minerais com teor metálico variável em função de múltiplos fatores já anteriormente descritos. Neste sentido, tem-se verificado as potencialidades do aproveitamento de grande parte dos rejeitos de mineração para a indústria metalúrgica, de materiais ou em aplicações engenharias. As propriedades mostradas principalmente em estudos de caracterização tecnológicos, estudos geoquímicos e de estabilização geotécnicos tem confirmado estes tipos de aplicação com importantes sucessos e contribuições às questões ambientais.

O conhecimento do comportamento e das propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos rejeitos favorece a viabilização de seu ulterior (imediate) aproveitamento como subproduto na própria usina, ou sendo empregado em outro setor como matéria prima. A viabilização do reaproveitamento destes rejeitos minimiza o impacto ambiental e podendo gerar uma receita, onde antes havia somente custos, por exemplo, pela manutenção das estruturas de contenção dos rejeitos.

De maneira geral, a pesquisa feita na literatura científica mostra a existência de uma grande variedade de trabalhos relacionados à caracterização de rejeitos de mineração, ainda mais, quando

se trata de aproveitamento. Observa-se que os estudos desenvolvidos têm apresentado enfoque pontual, avaliando um tipo específico de rejeito de mineração associado a um determinado tipo de aproveitamento (Yellishetty *et al.*, 2008; Xiangke *et al.*, 2011). Neste contexto, destaca-se a não existência de uma avaliação integral que envolva além das análises técnicas, análises econômicas e ambientais que façam sustentáveis as soluções de aproveitamento investigadas tanto na escala laboratorial como na escala de provas de campo.

2.5.1 MÉTODOS NA ÁREA DE MATERIAIS

A partir das características químicas, físicas, mineralógicas e geotécnicas de rejeitos provenientes do beneficiamento dos minérios metálicos, foram estudadas várias aplicações com caráter geotécnico para favorecer a construção de estradas e obras de pavimentação. Sobressaem as pesquisas efetuadas com resíduos de beneficiamento de ferro, cobre, bauxita e escórias de alto forno, principalmente o caso dos rejeitos de beneficiamento de ferro.

2.5.1.1 APROVEITAMENTO EM MISTURAS ASFÁLTICAS E PAVIMENTOS

Sultán (1979) avaliou a viabilidade do uso de rejeitos de minério de cobre na construção de estradas. No estudo foi pesquisado o emprego de rejeitos em estado natural, com tratamento por estabilização com cimento e com tratamento por estabilização com asfalto. Os resultados desses estudos mostraram a significativa e positiva contribuição nas propriedades mecânicas do pavimento e, portanto, os autores relatam que estes rejeitos podem ser empregados na construção de estradas. Resultados similares, empregando rejeitos de beneficiamento de ferro como fíler em pavimentação e melhoria das propriedades mecânicas de solos argilosos, foram obtidos pelos trabalhos de Wesseling (2005), Fernandes (2005), Ferreira (2007); Oliveira da Silva (2010) e Campanha (2010).

É importante destacar que no caso dos rejeitos de beneficiamento de ferro, estes representam uma maior quantidade de trabalhos de aproveitamento considerando-se que o ferro é um dos minérios mais abundantes e extraídos. Neste contexto, os rejeitos dos processos de beneficiamento de ferro apresentam um importante potencial de uso em obras de pavimentação, baseados principalmente nas suas características granulométricas. Assim, os rejeitos de mineração de minérios metálicos só são usados para aportar propriedades mecânicas e substituir aos agregados convencionais como material alternativo.

2.5.1.2 APROVEITAMENTO EM CIMENTOS E CERÂMICAS VERMELHAS

Uma das formas convenientes de atenuar o impacto ambiental negativo da produção de cimento Portland é o uso de resíduos como matéria prima (reciclagem). Neste sentido, torna-se muito atrativa a avaliação da possível utilização de rejeitos de mineração neste tipo de aplicação, porque estes resíduos são fonte de CaO, SiO₂, Al₂O₃ ou Fe₂O₃, os quais são os óxidos constituintes

prováveis destes materiais. Li *et al.* (2004) e outros autores estudaram a possibilidade de incorporar rejeitos de mineração a misturas de cimentos e de concretos a partir da estabilização dos metais ou das substâncias contaminantes nas matrizes cimentantes (Jan & Kim, 2000). Além dos métodos de reaproveitamento mencionados anteriormente, vários pesquisadores têm estudado a geopolimerização para produzir materiais cimentantes chamados geopolímeros (Kim *et al.*, 2009).

A geopolimerização é a reação que experimentam os aluminossilicatos em altas concentrações de hidróxidos alcalinos ou de soluções de silicatos, formando geopolímeros muito estáveis, com estruturas poliméricas amorfas de interconexões Si-O-Al-O entrelaçadas (Komnitas & Zaharaki, 2007). Ahmari *et al.* (2012) estudaram resíduos de minério de cobre como materiais para construção de estradas e para a fabricação de blocos empregando cinza de forno de cimento por meio da tecnologia de geopolimerização. Os resultados mostraram a aplicabilidade do resíduo para esses fins, principalmente na obtenção de blocos *eco-friendly*. Estudos similares foram realizados por Pacheco-Togal *et al.* (2008) e Xiankle *et al.* (2011) com resíduos de mineração de vanádio, tungstênio, entre outros. Segundo os autores, os rejeitos de mineração ricos em alumina e sílica podem ser empregados como fonte potencial de produção de geopolímeros.

Por outro lado, Kumar *et al.* (2000) estudaram a incorporação de rejeitos de mineração de ferro em formulações de cerâmicas vermelha, com utilização de até 40 % do resíduo em peso como aditivo. Também Souza *et al.*, (2008) avaliaram o efeito da incorporação de rejeito de minério de ferro na microestrutura de uma cerâmica argilosa. Os resultados mostraram que a adição do rejeito à massa argilosa alterou significativamente a microestrutura da cerâmica incorporando até 10 % em peso do rejeito. Outros trabalhos nestas linhas de pesquisa são os reportados por Das *et al.* (2000), Morchale *et al.* (2006), Roy *et al.* (2007), Chen *et al.* (2011) e Costa & Bernardin (2012).

2.5.1.3 PIGMENTOS CERÂMICOS

A fabricação de pigmentos cerâmicos é uma ótima aplicação para aproveitar os rejeitos. O custo relativamente alto desse tipo de processo seria em parte compensado pelo alto valor agregado do produto final e pelo baixo custo da matéria-prima, além da diminuição dos custos gerados da necessidade de armazenamento e manutenção das áreas ou estruturas empregadas pelo armazenamento dos rejeitos de mineração.

Os pigmentos inorgânicos naturais são, na sua maioria, óxidos mistos de metais e conferem cor, opacidade e certas características de consistência além de outros efeitos. Os pigmentos são substâncias no estado sólido, orgânicas ou inorgânicas, que consistem de pequenas partículas (tamanho coloidal) insolúveis no meio ao qual venham a ser aplicadas e com o qual não interaja física nem quimicamente segundo Nassau (1989).

De acordo com o autor, sob designação de óxidos e hidróxidos de ferro agrupa-se uma grande família de pigmentos inorgânicos naturais ou artificiais, cuja coloração vai do negro ao vermelho, passando pelo cinzento, castanho e amarelo. Estes pigmentos são amplamente utilizados como corantes de cimentos e tintas.

Com o intuito de desenvolver pigmentos que substituam outros já conhecidos em resposta a motivações econômicas, sanitárias ou ambientais, diferentes tipos de resíduos estão sendo avaliados em estudos que visam a obtenção de novos pigmentos cerâmicos (Li *et al.*, 2010a, 2010b; Bondioli *et al.*, 2007; Dengxin *et al.*, 2008; Bernardin *et al.*, 2008; Silveira *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2012). Aliás, com o avanço das pesquisas está sendo possível a incorporação de resíduos de diferentes origens, porém de diferentes composições químicas, tais como resíduos das indústrias siderúrgicas, resíduos de processo de galvanoplastia, lodos de estações de tratamento, rejeitos de mineração do ferro, cobre, ouro e bauxita (Andreola *et al.*, 2008; Dengxin *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010a, 2010b; Li *et al.*, 2010a, 2010b; Prim *et al.*, 2011; Pereira *et al.*, 2012), etc. Tais resíduos possuem em sua composição determinados elementos de significativa importância para a composição de pigmentos, obtendo-se uma ampla variedade de cores apreciadas pelo mercado de revestimentos cerâmicos. Os rejeitos de mineração podem ter extensos conteúdos de óxidos inorgânicos entre seus componentes, exemplo óxidos de ferro, e os óxidos inorgânicos são vastamente utilizados como pigmentos inorgânicos, sendo assim que os rejeitos poderiam ser empregados como matéria prima para a obtenção de pigmentos.

2.5.2 APROVEITAMENTO ATRAVÉS DE MÉTODOS TECNOLÓGICOS COMPLEXOS

Os processos físicos podem ser empregados separadamente ou em combinação para separar ou concentrar os metais dos rejeitos de mineração, como no caso da separação ou concentração magnética para rejeitos da mineração de ferro (Calixto, 2001; Santos, 2003; Rocha, 2008; Gomes, 2009; Santos, 2009). A propriedade determinante neste processo é a suscetibilidade magnética.

No caso dos processos metalúrgicos (tecnológicos) estes podem ser classificados em processos hidrometalúrgicos e processos de pirometalurgia. Os processos hidrometalúrgicos estão baseados na obtenção de soluções concentradas de um ou mais metais de interesse, enquanto os processos pirometalúrgicos estão baseados na obtenção e purificação de metais com métodos de extração redutiva (carbonotermia, metalotermia, etc.) de alto consumo de energia.

Neste sentido, Ferreira *et al.* (2012) pesquisaram na obtenção de um material com características siderúrgicas a partir dos rejeitos lateríticos do processo de beneficiamento de níquel e cobalto. O método empregado foi de combinação dos processos de concentração magnética e de aglomeração mediante peletização, empregando como aglutinante a bentonita (processo de

carbonotermia). Apesar dos resultados mostrarem a obtenção de 76 % de metalização, contudo não conseguiu satisfazer às exigências técnicas para o emprego desse tipo de produto final.

Adicionalmente aos processos físicos e pirometalúrgicos, verifica-se também as aplicações de processos de biolixiviação (Cabrera *et al.*, 2011) e lixiviação com ácidos orgânicos e inorgânicos para a recuperação de níquel e cobalto dos rejeitos oriundos de processos de beneficiamento de lateritas cubanas (Ariza, 2006; Ferreira *et al.*, 2006; Bustamante *et al.*, 2007). Destacam-se os estudos de Hernández *et al.* (2007) relativos a uma combinação de processos de lixiviação com ácidos orgânicos e separação magnética para recuperar o níquel e cobalto dos rejeitos. Os resultados mostram conteúdos de recuperação desses elementos inferiores a 50 % , aliado ao incremento dos custos tecnológicos. Deve-se observar que o objetivo principal destes estudos está relacionado à recuperação do níquel e cobalto. Entretanto, ficou demonstrado que a porcentagem de recuperação foi superada pelos incrementos dos custos tecnológicos, não justificando a aplicabilidade desta nova tecnologia. Em vista disto, percebe-se que as maiores desvantagens dos processos de lixiviação estariam associadas ao aumento dos custos tecnológicos devido ao uso de reagentes químicos e prioritariamente a geração de outros resíduos na mesma proporção dos existentes.

Por outro lado, Puri *et al.* (2004) estudaram o rejeito alcalino fino (*red mud*) separado durante o processamento da bauxita (processo Bayer). Este resíduo, com altos conteúdos de Fe_2O_3 (35-38 %) e TiO_2 (18-20 %), foi tratado por aluminotermia para a obtenção de ferro-titânio com uma recuperação de mais de 50 %. Neste sentido é importante conhecer que a aluminotermia é um processo pirometalúrgico baseado na redução de óxidos metálicos com alumínio. Outros exemplos de aplicações de este tipo de reação aluminotérmica em resíduos hidrometalúrgicos também foram estudados por Cao & Orrù (2002) e Kallio *et al.* (2000).

Cao & Orrù (2002) estudaram os resíduos hidrometalúrgicos sólidos provenientes de fábricas de produção de zinco devido a que estes são compostos maioritariamente por óxidos de ferro. Kallio *et al.* (2000) usaram a redução aluminotérmica para o tratamento de resíduos da produção de aço constituídos por óxidos de ferro e contaminantes. A grande vantagem deste método consiste na obtenção de produtos de alto valor associado, baixos custos tecnológicos e a não geração de outros resíduos. Portanto, atendendo à importância e complexidades do método, este será abordado na próxima seção.

2.5.2.1 PROCESSOS DE COMBUSTÃO DE TERMITE

De acordo com Fischer & Grublelich (1998), as termites são um tipo de reacções exotérmicas dentro das composições pirotécnicas¹ que envolvem metais. A reação termite é definida pela reação

¹Os materiais pirotécnicos são usualmente misturas que contêm um ou mais compostos oxidantes e um ou mais compostos ou elementos combustíveis, podendo-se ainda incorporar, em certos casos, aditivos para modificar/promover um dado efeito pirotécnico ou para servir de ligantes (Conkling, 1996).

entre um metal 1 e um óxido de um metal 2, com produção do metal 2 e de um óxido do metal 1. As termite tradicionais podem ser descritas pela reação de oxidação-redução genérica (Wang *et al.*, 1993):



Onde:

A \Rightarrow representa um metal ou metaloide;

M \Rightarrow um metal e MO e AO os seus óxidos;

x e y \Rightarrow coeficientes estequiométricos, que não necessariamente representam valores inteiros;

ΔH \Rightarrow calor libertado na reação, que resulta de a entalpia de formação de M_yO ser inferior à de A_xO , pois as entalpias de formação dos elementos reduzidos é nula (no estado sólido).

O elemento redutor M na Eq. 2.1 é geralmente Al ou Mg, embora seja o Al o elemento mais usado nessas reações. É comum designarem-se as reações termite onde se usa Al por reações aluminotérmicas. A síntese de materiais por reacções termite tem frequentemente como objetivo a preparação de compósitos cerâmico-metal, onde por vezes a fase metálica é um composto intermetálico ou uma liga (Wang *et al.*, 1993).

Segundo Durães (2007), vários autores listam um conjunto extenso de sistemas reativos enquadrados no tipo de reacções de combustão de ou pirotécnicas de sistemas termite, bem como as características destes. Dentro das características mais significativas encontram-se: a massa volumétrica teórica máxima dos reagentes, a temperatura da reação adiabática, o estado físico dos produtos, a quantidade de gás produzido e a entalpia de reação. Dentro das grandes vantagens desses sistemas encontram-se: elevada densidade energética, temperatura de reação muito alta; estabilidade a temperatura elevada; baixa sensibilidade a efeitos de humidade, corrosão e contaminantes; disponibilidade dos reagentes; facilidade de processamento tecnológico e custos relativamente baixos.

A generalidade dos sistemas termite está caracterizada por reações de elevada temperatura de fusão da maioria dos reagentes e produtos de combustão envolvidos. Assim, a deflagração das misturas em grande parte destes sistemas decorre sem intervenção significativa de gases, sendo, por isso, muitas vezes designados de *gasless* e a chama que os percorre denominada por “chama sólida” ou “chama líquida” (*solid flame* ou *liquid flame*). A natureza autopropagada e a exotermicidade elevada das reacções de síntese referidas levou finalmente a denominá-las por *self-propagating high-temperature synthesis* (SHS; síntese autopropagada de elevada temperatura) ou também referenciada como *combustion synthesis* (síntese por combustão). Às vezes é comum achar a substituição da palavra “síntese” por “reação” (Merzhanov, 1994; Merzhanov & Sytshev, 2001).

O valor acrescentado e elevada pureza dos materiais avançados sintetizados, a elevada eficiência de produção (custo e consumo de energia baixos e conversões elevadas em comparação com os métodos de síntese em forno de fundição), a simplicidade do equipamento necessário e a velocidade e natureza auto-sustentada das sínteses, impulsionaram a investigação dos processos SHS em muitas vertentes: fenomenológica (parâmetros do processo, estrutura da onda de combustão, mecanismos e dinâmica das transformações físico-químicas, estruturação de produtos), teórica (modelação, teoria de combustão), de tecnologias e métodos de produção, de caracterização e aplicações dos produtos obtidos (Orrù *et al.* 1997a, 1997b; Durães, 2007).

A literatura especializada nas reações SHS mostra uma grande variedade dos produtos obtidos. Enquadrados nesses produtos podem-se encontrar: compostos inorgânicos de características refratárias, intermetálicos, óxidos, hidretos, *etc.*; elementos reduzidos; materiais compostos formados por metais, não metais, compostos intermetálicos, óxidos, *etc.*; soluções sólidas formadas por metais, por misturas de metais e não metais, por compostos refratários; materiais cerâmicos baseados em compostos refratários não metálicos, *etc.*; materiais consolidados por sinterização, compactação ou fundidos. As referências ou descrições detalhadas das características desses produtos, das suas aplicações e dos processos tecnológicos pode ser encontrada nos trabalhos de Borovinskaya (1992), Merzhanov (1993a, 1994, 1997), Merzhanov & Rogachev (1992), Wang *et al.* (1993); Merzhanov & Sytshev (2001), Shteinberg & Knyazik (1992), Varma *et al.* (1993, 1998, 2001).

Dentro das principais tecnologias usadas em processo SHS, incluem-se basicamente operações de processamento de reagentes como a mistura, moagem e/ou compressão e a síntese química, desenvolvida em reatores (selados, de fluxo ou estufas de vácuo), além de outras técnicas que possam ser acopladas à síntese para conferir aos produtos determinadas características. Estas tecnologias podem trabalhar com os reagentes na forma de pós (compactados ou não), de gases ou líquidos (sistemas gás-sólido, líquido-sólido, gás-gás, *etc.*) e os produtos intermédios e finais podem apresentar-se também em diversos estados físicos (Durães, 2007).

Os mecanismos termodinâmicos e cinéticos que acompanham às reações SHS, quase sempre em sistemas heterogêneos, são bem complexos pelas transformações de fase, aglomeração e dispersão de condensados, permeação de fundidos e gases, *etc.* No entanto, a extensão da reação não depende só de parâmetros energéticos, o seja, também está influenciada por parâmetros relativos à estrutura do meio como a porosidade, o tamanho e a forma das partículas, o grau de mistura dos materiais e o modo de processamento, principalmente dos reagentes. Quanto aos

reagentes, a forma de representar os sistemas energéticos é geralmente por sistemas compósitos² ou misturas, sendo classificados também como sistemas heterogêneos condensados³ (Clapsaddle *et al.*, 2005; Tillotson *et al.*, 2001).

Como já foi dito, as reacções termite são reacções de oxidação-redução com elevada exotermicidade e, por isso atingem temperaturas muito altas no processo de combustão. Uma vez desencadeadas são auto-sustentadas, pois a energia libertada na reacção, mesmo por uma pequena massa de reagentes, é suficiente para promover iniciação do material ainda não queimado. Este fator determina o desenvolvimento de uma frente de combustão auto-propagada (ou onda de combustão) que percorre os reagentes não consumidos e separa, em cada momento, estes dos produtos incandescentes.

Em termos gerais, o processo de combustão em sistemas termite inclui três etapas principais:

- ◆ iniciação (ou inflamação ou ignição);
- ◆ explosão ou deflagração;
- ◆ esfriamento.

Muitos dos óxidos que podem ser empregados como reagentes nos sistemas termite apresentam estabilidade químico-física considerável, incluída as vezes até temperaturas elevadas. O alumínio é um dos agentes redutores mais usados nos sistemas termite, mas sofre uma oxidação leve na superfície pela ação do ar e/ou da humidade, formando-se uma fina película de alumina que protege o metal de posterior oxidação e reduz a sua reatividade (Kauffman & Adams, 1990). Por conseguinte, a combustão das termite não acontece espontaneamente e passa de maneira inevitável por uma etapa de ignição. Esta etapa de ignição é de uma exigência energética elevada e depende de fatores como: a estabilidade química e física dos reagentes, das propriedades relacionados com a heterogeneidade da mistura reagente (condutividade térmica, tamanho de partículas, porosidade, *etc.*).

Conforme com Wang *et al.* (1993) e Barzykin (1992), a ignição de reacções termite compreende o fornecimento de energia ao sistema através de uma variedade de técnicas viáveis para esse fim. Algumas das técnicas mais comuns são:

- ✓ ignição por combustão: inflama-se uma mistura de transição por contato com um fio resistivo aquecido instantaneamente por uma descarga eléctrica; a onda de combustão que se desenvolve na mistura de transição provoca a ignição da mistura principal na área de contato entre as duas;

²Sistemas compósitos: são formados pela mistura física do oxidante e do combustível. Pode-se aperfeiçoar a densidade energética do sistema operando alterações na proporção de oxidante e combustível. A velocidade de libertação de energia é condicionada pelos mecanismos de transferência de massa e pode ajustar-se variando o tamanho das partículas dos reagentes (Conkling, 1996).

³ Sistemas heterogêneos condensados: são aqueles sistemas formados por varias fases, onde seus volumes estão definidos e são pouco sensíveis a variações de pressão (Conkling, 1996).

- ✓ ignição por fluxo radiante: usando uma fonte de calor ou um feixe de raios laser como fontes de radiação pode iniciar-se a reação na mistura pretendida, sem que seja necessário o contato entre a fonte e a mistura e sem interferência da combustão no sistema de ignição;
- ✓ ignição por faísca: uma descarga eléctrica de alta voltagem gera uma faísca entre dois eléctrodos, promovendo a iniciação da mistura pretendida e colocada entre estes;
- ✓ ignição em forno: consiste no aquecimento programado da mistura reagente até que esta sofra ignição;
- ✓ ignição por corrente eléctrica: aquece-se a mistura pretendida até à sua ignição por meio da passagem de corrente eléctrica através dela.
- ✓ ignição por meios mecânicos: através de moagem em moinho de bolas, fricção, compressão, etc. até a ignição da mistura. Esta forma de promover a reação é menos generalizada do que a ignição por fonte de energia externa, por envolver tempos longos de indução.

As etapas de deflagração e esfriamento serão abordadas de forma conjunta conforme as considerações publicadas por Merzhanov & Sytshev (2001), Merzhanov & Rogachev (1992) e Merzhanov (1993a, 1993b, 1994, 1997).

Primeiramente, com a aproximação da onda de combustão, os reagentes numa dada camada de amostra são pré-aquecidos desde a temperatura inicial (comumente a temperatura ambiente) até a uma temperatura crítica para ocorrência de reação. Esta região do perfil de temperatura denomina-se zona de aquecimento. Segue-se uma zona de reação, onde, numa situação ideal, se inicia e se completa a reação. Na situação mais comum, a onda de combustão propaga-se a velocidade constante, sendo o valor constante tomado como uma das características mais importantes da combustão e designado por velocidade de combustão. Outra característica importante é a temperatura de combustão que corresponde à máxima temperatura do perfil de temperatura. Na zona de aquecimento da onda de combustão ocorre normalmente a fusão do reagente metálico das termites ou mesmo dos dois reagentes envolvidos. O tipo e as características dos produtos obtidos são, então, determinados pela reação química de oxidação-redução e também pela formação de estruturas durante o arrefecimento.

A conversão nas reacções auto-propagadas de elevada temperatura é, no geral, praticamente completa. Porém, a existência de uma zona de pós-combustão e de formação de estruturas evidencia que a reação se pode completar atrás da zona de reação e que a conversão apenas parcial na frente de reação é suficiente para sustentar a propagação. Após a formação dos produtos primários, que termina na parte inicial da zona de pós-combustão e de formação de estruturas, estes sofrem transformações de fase e ocorre a formação das estruturas cristalinas dos produtos finais por nucleação, crescimento de grãos e recristalização. O esfriamento do sistema vai-se dando já na zona

de pós-combustão e de formação de estruturas e para além desta até o sistema atingir a temperatura ambiente.

Se o esfriamento for natural, como é normalmente, este é lento se o sistema estiver confinado e razoavelmente isolado. Neste caso, o esfriamento prossegue por um conjunto de estados de equilíbrio, onde as sucessivas fases se vão substituindo de acordo com transformações previsíveis pelos diagramas de equilíbrio de fases. Contudo, por vezes, recorre-se a esfriamento forçados, por têmpera ou apagamento (*quenching*), onde os gradientes de temperatura são mais elevados, para possibilitar a obtenção e/ou estudo de fases intermédias ou metastáveis. Assim, as condições de esfriamento dos produtos influenciam significativamente as propriedades dos produtos formados (composição, arranjo espacial das fases, tamanho e forma dos grãos, porosidade e estrutura dos poros, tipos de redes cristalinas e parâmetros de rede, defeitos, *etc.*), não dependendo estas somente da conversão na zona de reação e da composição da mistura reagente. Controlando as condições de esfriamento podem obter-se produtos com as propriedades desejadas, mas é necessário um conhecimento dos mecanismos de evolução das estruturas envolvidas.

Os produtos finais das reações termite tradicionais apresentam como fases principais uma fase metálica, mais densa, e uma fase cerâmica (alumina, nas reduções aluminotérmicas), menos densa. Estas fases têm tendência a separar-se em parte por terem fraca solubilidade mútua. O grau de separação depende do tempo durante o qual as fases permanecem fundidas, ou seja, da velocidade de esfriamento, e das forças externas atuantes nesse tempo. A amálgama destes produtos exhibe uma estrutura policristalina e muito porosa (tipicamente com ~ 50 % de porosidade), sendo a porosidade resultante principalmente das diferenças de densidade entre reagentes e produtos e do processo de libertação de espécies gasosas da mistura de fundidos durante a combustão. A porosidade dos produtos é a sua maior desvantagem quando se pretende obter materiais avançados por combustão, o seja, a obtenção de peças compactas.

Muitas das características do processo que envolve as reações de termites dependem de vários parâmetros do sistema termite que nem sempre são identificáveis ou quantificáveis (Merzhanov, 1997; Merzhanov & Sytshev, 2001; Wang *et al.*, 1993). Os principais podem ser sintetizados a seguir:

- ✓ o tamanho e forma das partículas dos reagentes;
- ✓ a composição da mistura reagente;
- ✓ o grau de mistura e densidade da mistura reagente;
- ✓ a temperatura inicial da mistura reagente e a pressão da envolvente;
- ✓ o tipo de ignição e energia colocada no sistema;
- ✓ a entalpia de reação;

- ✓ as propriedades termofísicas dos reagentes, produtos e dos materiais de confinamento do sistema;

A procura de um estado avançado de conhecimento e controle dos mecanismos termodinâmicos, cinéticos e do processo de combustão dos sistemas termite tornará mais eficiente o aproveitamento do seu potencial para fins de síntese de materiais especiais de elevado valor acrescentado. Estes processos peculiares de reações combustão com sistemas termite são processos químicos com condições extremas, onde a temperatura de combustão é quase sempre próxima ou superior a 3000 K e quando o sistema está sob pressão pode assumir valores até cerca de 5500 K. Pode-se concluir que as reduções metalotérmicas são, de todos os tipos de reacções auto-propagadas de temperatura elevada sem influência significativa de gases, os processos mais severos em termos de temperatura e expulsão de gases (Merzhanov, 1993b, 1994; Merzhanov & Sytshev, 2001).

2.6 FERRAMENTAS PARA AVALIAÇÃO AMBIENTAL DOS MÉTODOS DE APROVEITAMENTOS

Existe impacto ambiental quando uma ação ou atividade produza alterações, favoráveis ou não, no meio ou em algum dos componentes do meio. Esta ação pode ser um projeto de engenharia, atividades e mesmo políticas, leis, planos e programas com implicações ambientais. O termo impacto não implica necessariamente num dano porque ele pode ser tanto positivo como negativo. O impacto de um projeto sobre o meio ambiente é a diferença entre a situação do meio ambiente futuro modificado, como consequência da realização do projeto, e a situação do meio ambiente futuro sem a modificação (Sanchez, 1995).

A Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) encontra-se hoje disseminada amplamente em todo o mundo, seja inserida no sistema de proteção do meio ambiente em muitos países, na forma de leis ou procedimentos administrativos, seja pela atuação de organismos internacionais, dos quais depende a maioria dos grandes projetos de infra-estrutura dos países em desenvolvimento. A AIA tem como objetivo a identificação, predição e interpretação dos impactos ambientais que um projeto ou atividade pode gerar no caso de ser executado, além da prevenção, correção e avaliação dos mesmos. Desta forma a avaliação é um instrumento de conhecimento a serviço da decisão e não um instrumento para decidir (Conessa, 2000; Dias, 2001).

O Estudo de Impacto Ambiental (EIA) é uma das técnicas de caráter multidisciplinar que é incorporada no procedimento da AIA. O EIA tem que prever, identificar, avaliar e corrigir as consequências ou efeitos ambientais que determinadas ações podem causar sobre a qualidade de vida do homem e seu entorno. A avaliação de impacto é a etapa na qual se atribuem valor, importância e significado aos impactos identificados e previstos. É uma tarefa carregada de subjetividade, uma vez que depende de critérios de importância que, por sua vez, dependem da

escala de valores que norteia o julgamento de cada indivíduo ou grupo social (Dias, 2001; Toro *et al.*, 2013).

O resultado da avaliação de impacto reflete-se diretamente nas decisões de aprovação ou reprovação de um projeto, assim como na definição dos condicionantes para sua aceitação. Por esta razão, existem várias metodologias utilizadas para a identificação e a quantificação dos impactos de uma forma mais objetiva, destacando as listas de verificação (*checklists*), as matrizes de impacto, os fluxogramas que concatenam ações e impactos diretos ou indiretos (Toro *et al.*, 2013).

Devido à atual preocupação com o meio ambiente e a crescente escassez de matérias primas naturais para a indústria, a procura por materiais alternativos tem se tornado um desafio estimulante para o meio científico. Várias pesquisas no mundo vêm sendo realizadas focando o aproveitamento dos rejeitos de processos de beneficiamento de minérios, através de métodos, processos e tecnologias apropriadas para a utilização e aplicação racionalizada destes resíduos, de forma técnica, econômica e ambientalmente viável (Karez, 1995; Yellishetty *et al.*, 2008).

Na maioria das pesquisas que potencializam o aproveitamento dos rejeitos de mineração não existe uma avaliação dos impactos ambientais da proposta de aproveitamento. Estas pesquisas estão focadas no resultado da proposta analisada sob o ponto de vista primordialmente técnico e muitas vezes sem avaliar os aspectos econômicos. Também é comum, a total despreocupação com a quantificação dos impactos ambientais que a nova alternativa de aproveitamento possa ter com outras alternativas, ou mesmo em relação à manutenção dos rejeitos depositados na forma original. Neste contexto, a avaliação dos impactos terá como finalidade contribuir para uma melhor compreensão dos impactos ambientais das propostas de aproveitamento de rejeitos de mineração.

CAPÍTULO 3

3 ASPECTOS GERAIS DA MINERAÇÃO DO NÍQUEL E COBALTO EM CUBA

Neste capítulo mostra-se a situação da mineração do níquel e cobalto em Cuba e no mundo, através do conhecimento do estado das reservas e produção mundial dos minérios de interesse. Serão apresentadas as características gerais das atividades minero-metalúrgicas nas zonas mineração cubanas. Também realiza-se uma breve análises do marco legal que envolve a classificação e disposição dos rejeitos em Cuba. Por último, serão analisadas as considerações metodológicas de como será confrontada a temática da caracterização e o aproveitamento dos rejeitos de mineração empregados na presente pesquisa.

3.1 RESERVAS E PRODUÇÃO MUNDIAL DO NÍQUEL E COBALTO

O níquel é considerado um metal estratégico devido à sua grande importância como matéria-prima na indústria do aço, e devido também à distribuição de suas reservas no mundo, concentradas em alguns poucos países. No mundo, já foram identificadas reservas de minério de níquel em aproximadamente 20 países espalhados por todos os continentes, resultando em um teor global médio acima de 1 %. O cobalto é encontrado, normalmente, junto com o níquel, porém em baixas proporções comparadas ao níquel. Ambos fazem parte dos dois tipos de formações responsáveis pela produção do níquel: os sulfetos magmáticos e as lateritas.

Os depósitos sulfetados formam-se por segregação de líquidos sulfetados imiscíveis na base da câmara magmática, a partir do resfriamento de magmas de natureza máfica a ultramáfica, e são principalmente de idade proterozóica. Os minérios sulfetados possuem em sua composição, além do níquel, sulfetos de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais valiosos (platina, prata e ouro) e enxôfre, utilizado para a produção de ácido sulfúrico (Amarante *et al.*, 2000). Esses depósitos de minério sulfetado correspondem atualmente a cerca de 20 % das reservas de níquel do mundo, sendo principalmente encontrados na Austrália, seguidos por Canadá, China, África do Sul e Zimbábue (USGS, 2016a).

Já os depósitos de origem laterítica formam-se pelo intenso intemperismo de rochas ultramáficas e são, em sua maior parte, de idade cenozoica e ocorrem, principalmente, em área de clima tropical (Amarante *et al.*, 2000). Seus depósitos, situados principalmente no Brasil, Cuba, Austrália, Indonésia, Nova Caledônia e Filipinas, possuem teores médios de níquel em torno de 1,95 % e teores de óxido de ferro acima de 24 %, além da presença de cobalto e magnésio (USGS, 2016a). Outros tipos de depósito de níquel são os veios hidrotermais contendo sulfetos e os nódulos do fundo dos oceanos que, atualmente, não apresentam interesse econômico.

Existia até há pouco tempo uma preferência na exploração das reservas sulfetadas, sendo explicada pelo fato que esse tipo de minério pode ser facilmente concentrado através de técnicas bem estabelecidas, enquanto que o minério laterítico necessita de processos mais complexos, de alto consumo de energia, para seu tratamento. Além disso, os teores de níquel no minério sulfetado são mais altos, e os subprodutos como cobre, cobalto e platinóides aumentam consideravelmente o valor desse tipo de minério. No entanto, como, a maior parte das reservas é do tipo laterítico, este é o minério mais explorado. Além disso, as reservas de níquel sulfetado têm elevado custo de extração dado sua localização profunda e também, os teores de níquel dos minérios de origem lateríticos são superiores aos dos sulfetados, os quais apresentam, portanto, rendimento inferior (Amarante *et al.*, 2000).

Segundo os dados publicados por *United States Geological Survey* (USGS) no ano 2016 e apresentados na Fig. 3.1 e Tab. 3-1, a Austrália detém o 1º lugar no que se refere às reservas mundiais de níquel com 24,6 % do total, seguida por o Brasil com 13 %, Nova Caledônia com 10,9 % e Rússia com 10,2 %. Cuba, com 7,5 %, encontra-se em 5º lugar no contexto mundial (USGS, 2016a).

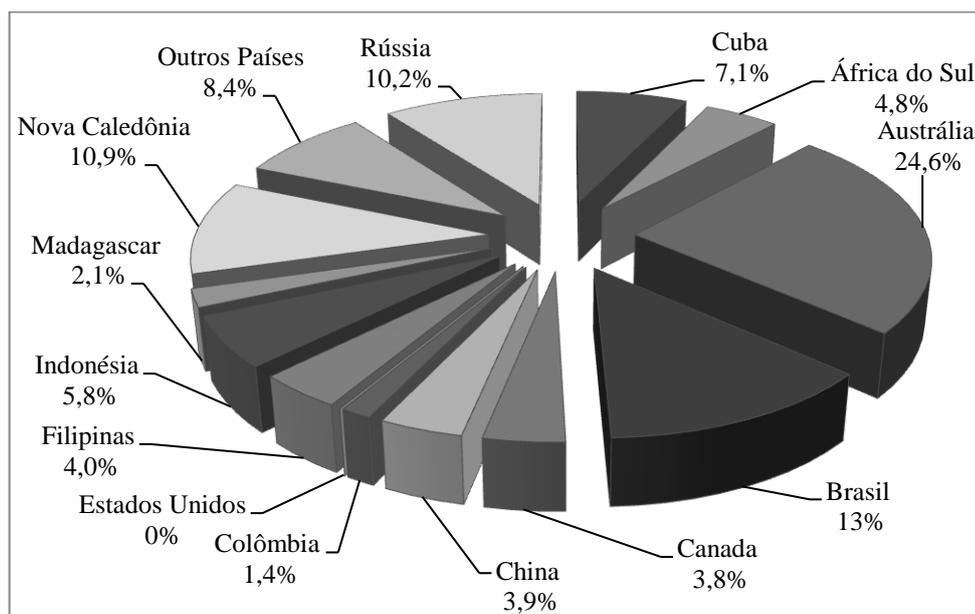


Figura 3.1 Porcentagem das reservas mundiais do níquel no 2015 (USGS, 2016a).

De acordo à Tab. 3-1 a produção mundial do níquel entre 2011 a 2015 comportou-se de modo estável, principalmente nos últimos três anos. No caso de Cuba, foi observada uma redução da produção originada principalmente pelo fechamento de uma das três usinas existentes no país. Os principais países produtores foram: Filipinas (19 %), Indonésia (11,3 %), Rússia (10,8 %) e Austrália (10,2 %) como mostra-se no gráfico da Fig. 3.2.

Tabela 3-1 Reserva e produção mundial do níquel (USGS, 2016a).

Países	Reserva (10 ³ t)		Produção (t)			
	2015	2011	2012	2013	2014	2015
Cuba	5 500	71.000,00	68.200,00	66.000,00	50.400,00	57.000,00
África do Sul	3 700	44.000,00	45.000,00	48.000,00	55.000,00	53.000,00
Austrália	19 000	215.000,00	246.000,00	240.000,00	245.000,00	234.000,00
Brasil	10 000	124.983,00	139.531,00	104.829,00	102.000,00	110.000,00
Canada	2 900	220.000,00	205.000,00	225.000,00	235.000,00	240.000,00
China	3 000	89.000,00	93.300,00	95.000,00	100.000,00	102.000,00
Colômbia	1 100	76.000,00	84.000,00	75.000,00	81.000,00	73.000,00
Estados Unidos	160	-	-	-	4.300,00	26.500,00
Filipinas	3 100	270.000,00	424.000,00	440.000,00	523.000,00	530.000,00
Indonésia	4 500	290.000,00	228.000,00	440.000,00	177.000,00	170.000,00
Madagascar	1 600	5.900,00	8.250,00	26.000,00	40.300,00	49.000,00
Nova Caledônia	8 400	131.000,00	132.000,00	145.000,00	178.000,00	190.000,00
Outros Países	6 500	212.000,00	273.000,00	274.000,00	377.000,00	410.000,00
Rússia	7 900	267.000,00	255.000,00	250.000,00	239.000,00	240.000,00
Total	77 200	2 015 883,00	2 201 281,00	2 428 829,00	2 407 000,00	2 484 500,00

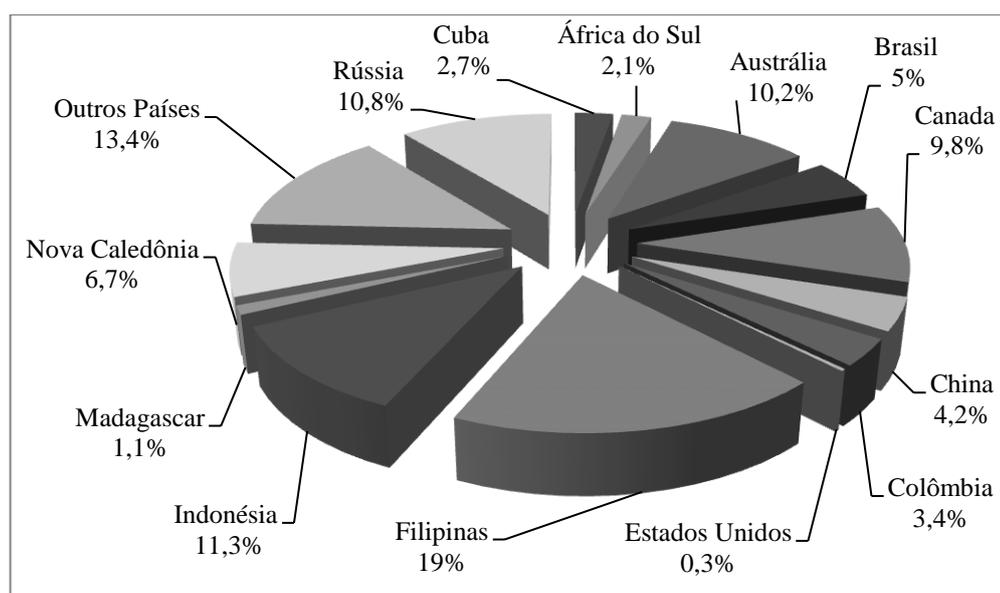


Figura 3.2 Porcentagem da produção mundial do níquel do 2011 até 2015 (USGS, 2016a).

Segundo os dados publicados também pelo USGS no ano 2016 e apresentados na Tab. 3-2 e Fig. 3.3, a República Democrática do Congo detém o 1º lugar no que se refere às reservas mundiais de cobalto com 48,8 % do total, seguida por Austrália com 15,8 % e Cuba com 7,5 %. De acordo com a mesma fonte, a produção mundial de concentrado de cobalto entre os anos 2011 a 2015 teve um comportamento estável, com tendência ao crescimento como pode ser observado na Tab. 3-2. O maior produtor mundial foi a República Democrática do Congo (49 %) cuja produção destina-se, em grande parte, para a China, o maior refinador de cobalto do mundo (Fig. 3.4). Outros produtores

importantes foram a Austrália com 15 %, seguida de Cuba com 6,7 %. Acrescentasse ainda, que ao igual que o níquel, o cobalto é geralmente obtido e comercializado na forma de concentrados para futura refinação pelo comprador (USGS, 2016b).

Tabela 3-2 Reserva e produção mundial do cobalto (USGS, 2016b).

Países	Reserva (10 ³ t)		Produção (t)			
	2015	2011	2012	2013	2014	2015
Cuba	500	4.000,00	4.900,00	4.200,00	3.700,00	4.200,00
Austrália	1 100	3.900,00	5.880,00	6.400,00	5.980,00	6.000,00
Brasil	78	3.500,00	3.900,00	3.000,00	2.600,00	2.600,00
Canada	24	7.100,00	6.330,00	6.920,00	6.570,00	6.300,00
China	80	6.800,00	7.000,00	7.200,00	7.200,00	7.200,00
Congo	3 400	60.000,00	51.000,00	54.000,00	63.000,00	63.000,00
Estados Unidos	23	-	-	-	120,00	700,00
Nova Caledônia	200	3.200,00	2.620,00	3.190,00	4.040,00	3.300,00
Rússia	250	6.300,00	6.300,00	6.300,00	6.300,00	6.300,00
Zâmbia	270	5.400,00	4.200,00	5.200,00	5.500,00	5.500,00
Outros Países	1 039	8.900,00	10.620,00	16.100,00	17.780,00	18.700,00
Total	6 964	111.111,00	102.750,00	112.510,00	122.790,00	123.800,00

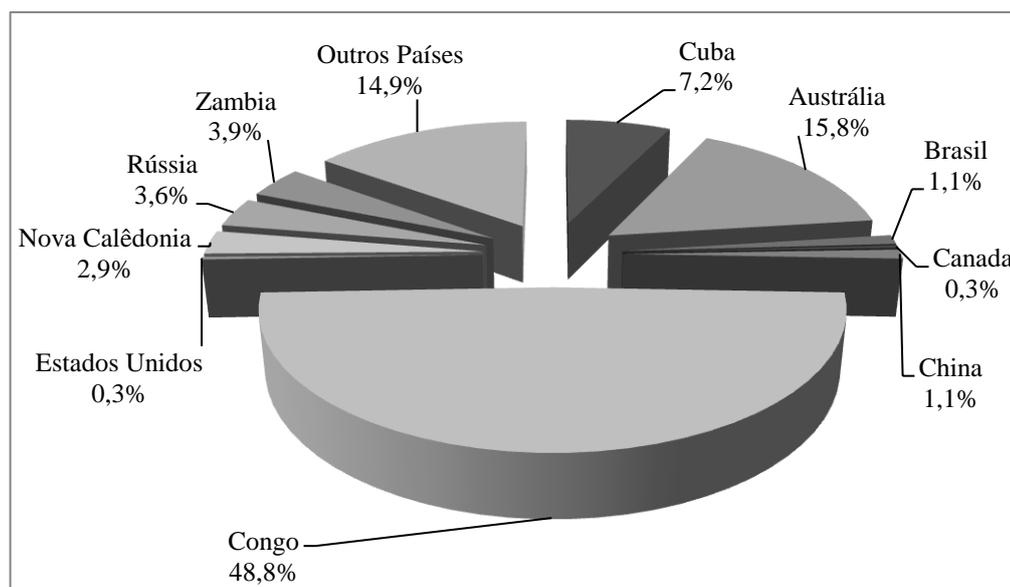


Figura 3.3 Porcentagem das reservas mundiais do cobalto no 2015 (USGS, 2016b).

Pelo que se constata, a indústria do níquel e cobalto é essencialmente uma indústria integrada, desde a mineração ao refino do metal e, em geral, tudo isto ocorrendo no mesmo local, a produção das minas praticamente confunde-se com a do metal refinado. Por esta razão as vezes, o balanço produção-consumo do metal refinado reflete na prática o balanço produção das minas-consumo e das fundições/refinaria. Entretanto, as quantidades de rejeitos da indústria continuam a mesma tendência de crescimento sem a implementação de políticas de gestão destinadas ao

aproveitamento, embora sejam cada vez mais restritivas as políticas de controle ambientais para suas estocagens.

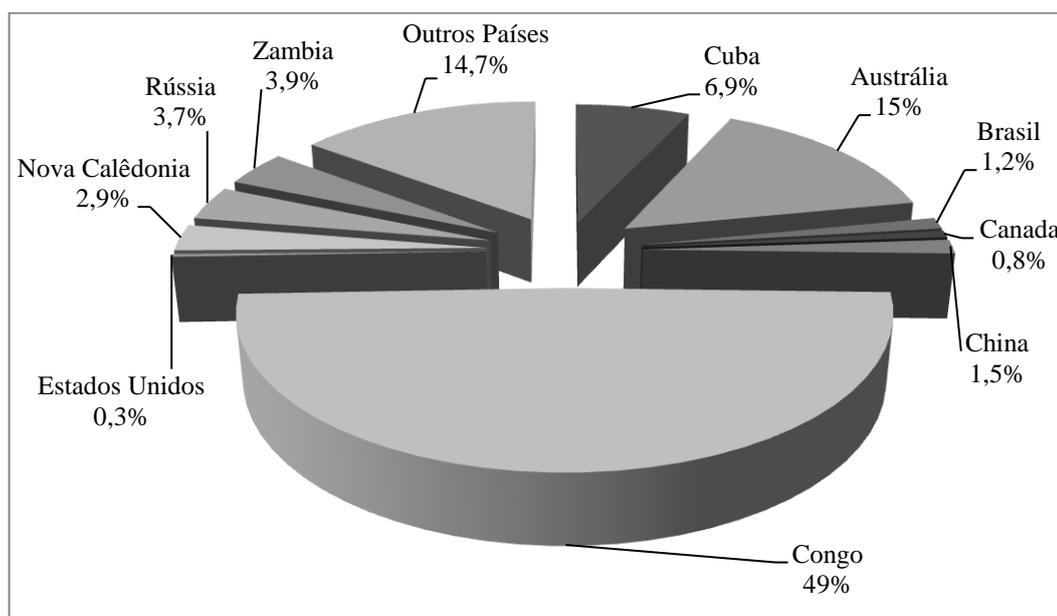


Figura 3.4 Porcentagem da produção mundial do cobalto do 2011 até 2015 (USGS, 2016b)

3.2 METALURGIA DO NÍQUEL E COBALTO

Historicamente, as inovações do processo de produção do níquel são fruto principalmente do aproveitamento da tecnologia inicialmente empregada no beneficiamento do urânio, e que mais tarde foi também aplicada à indústria do cobre. Um bom exemplo disso é o processo de extração por solvente. Utilizando-se das tecnologias pirometalúrgica e hidrometalúrgica, existem hoje três tipos de processos que são avaliados e utilizados pela indústria do níquel. As atuais tecnologias de processo diferenciam-se basicamente pela etapa inicial. Após a obtenção do sulfeto, todas elas são bastante semelhantes (Amarante *et al.*, 2000), como descrito a seguir:

- *Processo Pirometalúrgico:* Nos processos pirometalúrgicos (Fe-Ni), após lavrado, o minério é enviado para secadores, que removem sua umidade. A seguir, é encaminhado a um forno, onde o concentrado de ferroníquel é formado com produção de escória (resíduo sólido). O concentrado tem teor de 23 % de níquel e é utilizado como insumo na indústria de aço inoxidável.
- *Processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida ou processo HPAL (High Pressure Acid Leach Process):* No processo HPAL, o minério pode ser primeiramente enriquecido por meio de beneficiamento físico com a remoção de sílica (caso existente). A partir daí, é alimentado juntamente com ácido sulfúrico a uma autoclave, onde níquel, cobalto e algumas impurezas são dissolvidos. Em seguida, a solução contendo níquel é separada do rejeito e submetida a etapas sucessivas de precipitação e refino, gerando soluções purificadas de níquel e de

cobalto. A partir dessas soluções, níquel e cobalto metálicos de elevada pureza são produzidos por eletrólise. Os metais são comercializados e destinam-se às mais diversas aplicações, incluindo a indústria de aço inoxidável, superligas para indústria aeroespacial, fabricação de moedas e indústria química.

➤ *Processo Caron ou ACL*: O processo Caron ou processo ACL (*Ammonium Carbonate Leaching Process*) é uma combinação de piro e hidrometalúrgica. Esse processo é aplicável a minérios com teores acima de 1,5 % de níquel. Nesse caso, o minério é secado, ustulado e lixiviado com carbonato de amônia. Após a lixiviação, etapas de refino semelhantes às descritas anteriormente são também utilizadas para a produção de diferentes metais que possam encontrar-se acompanhando ao níquel, exemplo o cobalto e o cromo. O processo Caron tem hoje aplicação limitada devido a seus maiores custos por tonelada de níquel produzido, quando comparado aos processos de Fe-Ni e HPAL. A refinação e a transformação eletrolítica são os últimos passos na transformação final.

3.3 ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DO NÍQUEL E COBALTO EM CUBA

Cuba é o maior arquipélago das Antilhas Maiores, separada a norte dos Estados Unidos pela Plataforma Florida-Bahamas, a oeste da Península de Iucatã pelo Golfo de México, a leste da Espanhola pelo Paso dos Ventos e, ao sul, encontra-se banhada pelo Mar do Caribe. A República de Cuba é um arquipélago formado por mais de 4 100 ilhas localizado no Mar do Caribe com uma superfície total de 109 886 km². As maiores ilhas são a Ilha de Cuba com uma superfície de 107 446 km² e a Ilha da Juventude, que tem uma superfície de 2 419 km².

A Ilha de Cuba está formada principalmente por planícies onduladas, com colinas e montanhas mais escarpadas situadas maioritariamente na zona sul da ilha. O ponto mais elevado é o “Pico Real del Turquino” com 1 974 m de altitude. O clima é tropical, embora temperado pelos ventos alísios. Existe uma estação relativamente seca de novembro a abril e uma estação mais chuvosa de maio a outubro. O relevo da área é em geral plano, apresentando setores localmente elevados. A drenagem é constituída por rios curtos e de escassa vazão (Iturralde-Vinent, 1994). O clima é tropical com temperatura média de 27 °C e precipitações de acordo com o período seco (novembro-abril) e chuvoso (maio-outubro).

A geologia de Cuba é considerada como uma das mais complexas da região do Caribe. A partir da década de 60, o arquipélago passou a ser estudado sistematicamente através de levantamentos geológicos básicos conduzidos por geólogos cubanos e do antigo bloco socialista. Recentemente, a geologia do território cubano tem sido tratada num contexto mais amplo, principalmente quanto ao seu papel na origem e evolução do Caribe (Iturralde-Vinent, 1994,1997).

A mineração do níquel e cobalto pode ser considerada como uma das atividades econômicas mais importantes de Cuba e encontram-se concentradas basicamente no oriente do país. A extração dos minérios das jazidas lateríticas é realizada através da lavra a céu aberto, desde o ano 1943 no município de Mayarí, Nicaro e desde o ano 1963 no município de Moa, ambos da província de Holguín. A Fig. 3.5 apresenta a localização geográfica de ambos municípios dentro da Ilha de Cuba.

As lateritas niquelíferas cubanas consistem essencialmente em minerais de ferro superpostos como uma capa (estrato) sobre serpentinas alteradas (meteorizadas). A relação mássica entre os minerais de ferro ($> 35\%$ de Fe), as serpentinas alteradas ($< 35\%$ de Fe) e o conteúdo de magnésio definem o processo hidrometalúrgico que poderá ser empregado na extração de níquel como óxido ou como sulfeto. As atividades de mineração a céu aberto tem propiciado a perda da floresta assim como processos erosivos e a contaminação das águas superficiais, subterrâneas e das Baía de Nipe, e a Baía de Levisa (Fig. 3.5) por Cr, Ni, Mn e Fe (Rodríguez, 2002; Rodríguez *et al.* 2012; Arencibia *et al.*, 2002).

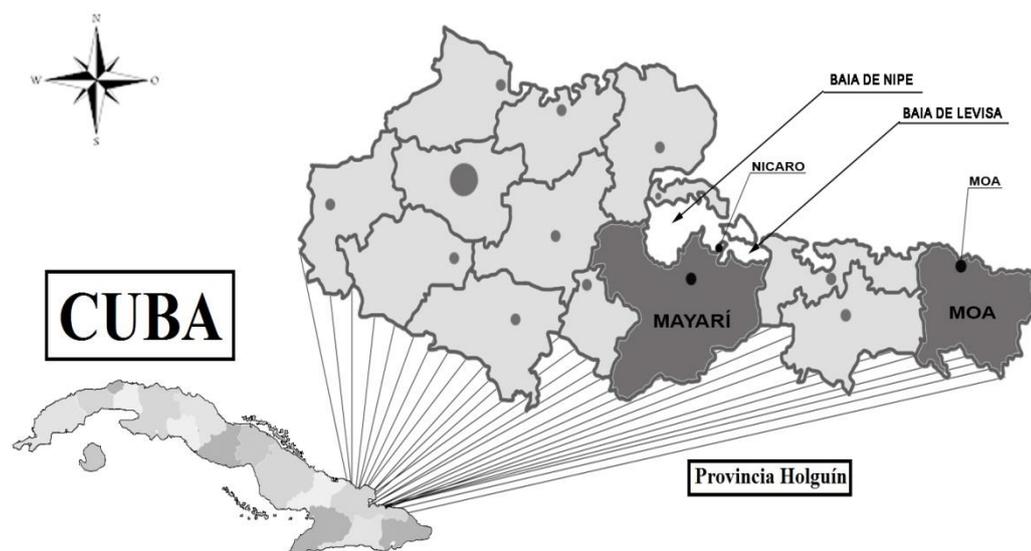


Figura 3.5 Localização das zonas mineiras de Moa e Nicaro dentro do arquipélago de Cuba.

Segundo esses autores a produção do níquel cubano iniciou-se em Cuba numa usina instalada em Nicaro, município de Mayarí, em dezembro de 1943 e empregando a tecnologia do processo Caron. A primeira produção desta usina foi responsável pelo reconhecimento de Cuba como produtora mundial do níquel. Infelizmente, na época as questões ambientais não faziam parte dos interesses políticos nem industriais, ocasionando o lançamento dos rejeitos de mineração diretamente na Baía de Levisa (Fig. 3.5). Aliás, dita baía formava uma parte estratégica da localização das instalações industriais pela proximidade ao mar e os consequentes ganhos no transporte e comercialização do produto final da indústria.

Anos seguintes foram instaladas outras duas mineradoras, localizadas no município de Moa, com tecnologias diferentes, uma com o processo HPAL (fundada em 1963) e a outra com o processo Caron (fundada em 1984). Entretanto, as mudanças políticas em Cuba partir de janeiro de 1959, contribuíram para o estabelecimento de políticas ambientais, as quais possibilitaram e exigiram as construções de sistemas de contenção de rejeitos pelas usinas. Também foram estabelecidas, ao longo de todo este tempo, medidas de recuperação de áreas degradadas pelas atividades de mineração.

No presente, Cuba conta somente com duas usinas de beneficiamento de níquel e cobalto (Ni + Co), ambas localizadas no município de Moa, devido ao encerramento da usina de Nicaro no ano 2012. Neste caso, as duas usinas que hoje em dia produzem níquel em Cuba, empregam processos diferentes: uma pelo processo Caron (obtenção de óxidos de Ni + Co) e a outra pelo processo hidrometalúrgico de lixiviação ácida com ácido sulfúrico (processo HPAL), para a obtenção de sulfeto de Ni + Co. Uma descrição geral das rotas de processamento das lateritas em Cuba pode ser observada no diagrama da Fig. 3.6.

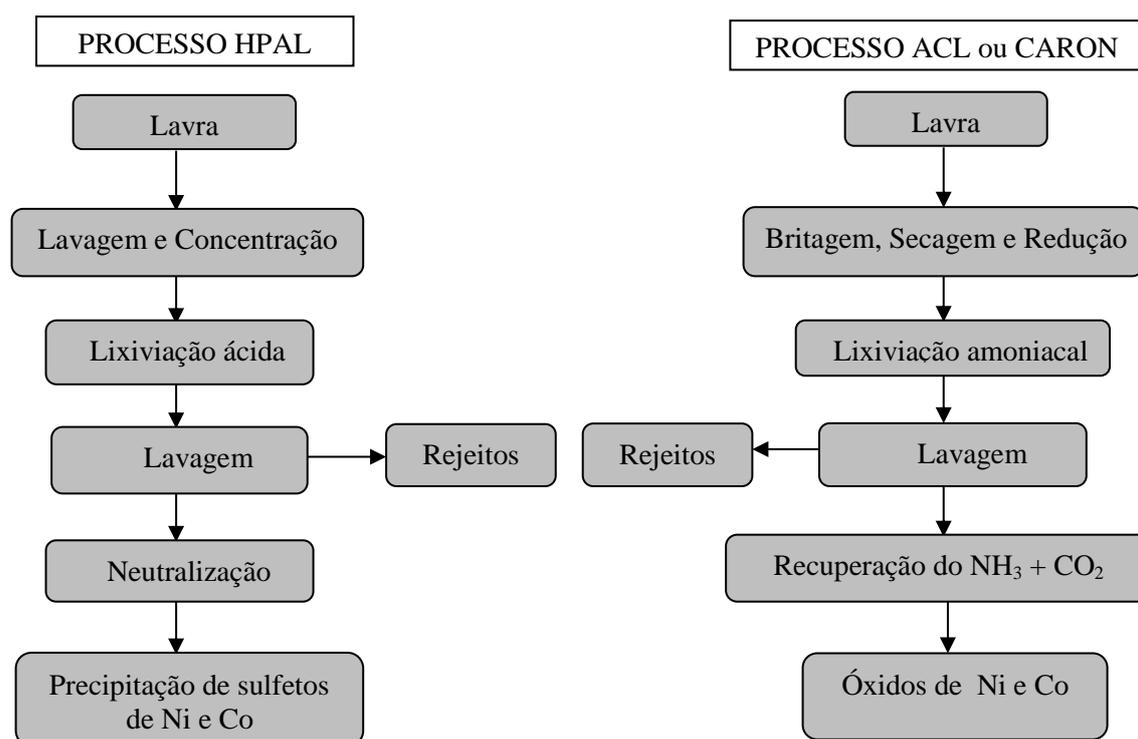


Figura 3.6 Fluxograma dos processos de obtenção do níquel e cobalto pelas tecnologias ACL e HPAL em Cuba.

As três usinas de beneficiamento são responsáveis pela geração de grandes volumes de todos os tipos de resíduos e inúmeros impactos ambientais negativos. Somente nas usinas de Moa a estimativa anual de geração de rejeitos está na ordem dos 140 milhões de toneladas de rejeitos, sendo 44,77 % correspondente ao processo HPAL e o restante associado ao processo Caron. A

usina de Nicaro produziu aproximadamente 42 milhões de toneladas anuais de rejeitos e atualmente constitui um passivo ambiental. Até o momento, existem cinco barragens de rejeitos, três no município de Moa e duas em Nicaro como resultado dos processos de beneficiamento de níquel e cobalto. A Fig. 3.7 e a Tab. 3-3 apresentam a localização e as características gerais das barragens nas áreas de Nicaro-Moa.

As quantidades de estéreis e rejeitos associados ao beneficiamento do níquel e cobalto continuam aumentando como consequência da importância de esse tipo minério na indústria em nível mundial. Em vista disto, têm sido inúmeras as tentativas de aproveitar os rejeitos até a atualidade, não tendo sido constatada para este caso específico nenhuma aplicação importante que seja técnica, econômica e ambientalmente viável (Rojas-Purrón & Turro-Breffé, 2003; Rodríguez & García-Cortés, 2006).

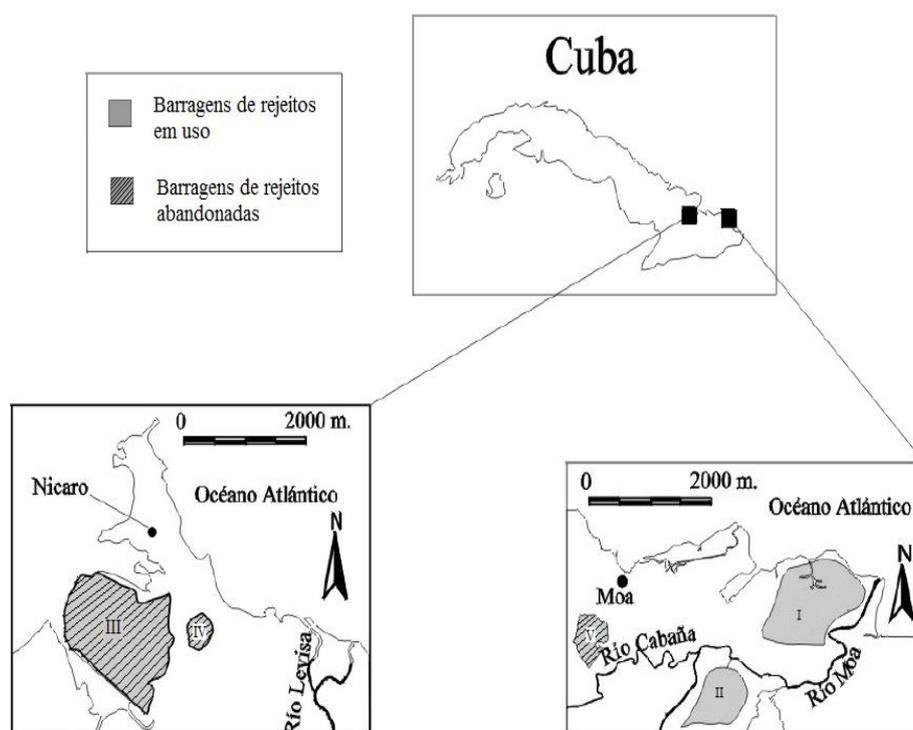


Figura 3.7 Localização das barragens de rejeitos em Moa e Nicaro (Modificado de Rodríguez, 2002).

De uma maneira geral os rejeitos das três usinas de beneficiamento apresentam uma composição mineralógica (fásica) muito complexa. Os principais componentes estão formados por uma mistura de óxidos de ferro associados a outros minerais oxidados em menor quantidade como apresentado nas pesquisas efetuadas pelos autores como Rodríguez (2002), Rojas-Purrón & Turro-Breffé (2003), Ariza (2006), Bustamante *et al.* (2007), Hernandez *et al.* (2007), Ferreiro *et al.* (2006, 2012) e Cabrera *et al.* (2011).

Tabela 3-3 Características principais das barragens (Fonte: Empresa Cubana do Níquel, 2014).

Barragem*	Estado Atual	Processo de origem	Localização	Perímetro (m)	Área (km ²)
I	Em uso	ACL	Moa	≈6400	3,0
II	Em uso	HPAL	Moa	≈4200	1,5
III	Abandonada	ACL	Nicaro	≈6500	2,2
IV	Abandonada	ACL	Nicaro	≈2000	0,3
V	Abandonada	HPAL	Moa	≈3100	0,7

A composição média da polpa que se descarta nas barragens nestes processos normalmente contém de 30-40 % de material sólido e 60-70 % de líquido. De acordo com Rodríguez (2002), os valores de pH do efluente do processo HPAL é ácido com valores entre 4-4,5 assim como o pH do processo ACL é quase neutro pH (entre 6,5-6,9). As Fig. 3.8 e Fig. 3.9 mostram os processos de disposição dos rejeitos nas barragens de Moa.



Figura 3.8 Ponto de deposição dos rejeitos do processo HPAL na barragem em Moa (Rodríguez, 2002).



Figura 3.9 Ponto de deposição dos rejeitos e as águas residuais do processo ACL na barragem em Moa (Modificado de Rodríguez, 2002).

3.4 SITUAÇÃO AMBIENTAL DAS ZONAS DE MOA E NICARO

Com relação às regiões analisadas de Moa e Nicaro, não se pode negar que as atividades entorno à indústria do níquel em Cuba provoquem impactos ambientais negativos segundo observa-se na Fig. 3.10. Porém, esses impactos poderiam ser minimizados ou eliminados se todo o processo fosse planejado e executado dentro do conceito da sustentabilidade.

O principal problema ambiental existente nas zonas de mineração é a erosão hídrica produzida pelas precipitações. A precipitação média em Cuba está em entorno aos 1 500 mm por ano, sendo nas zonas de Moa e Nicaro superior aos 2 000 mm por ano (Rodríguez, 2002). A mineração a céu aberto traz consigo a eliminação da parte superior da capa lateríticas, o seja, solo e zona limonítica superior (junto com a flora e fauna associada) por considerar-se esta como estéril (concentração de níquel menor ao 0,9 %). Os estéreis são acumulados e estocados em pilhas próximas à mina, entretanto são erodidos devido às precipitações e transportados pelas escorrerias até as águas superficiais. Conseqüentemente, as águas subterrâneas e as diferentes baías onde desembocam esses rios, são contaminadas. As acumulações de estéreis constituem também variações morfológicas locais e impactos paisagísticos do meio natural.



Figura 3.10 Imagens de zonas próximas à usina do processo Caron no município de Moa em Cuba

As baías de Levisa e de Nipe encontram-se afetadas pelas drenagens provenientes das áreas de mineração e as barragens de rejeitos, assim como as áreas costeiras do município de Moa. De fato, como já foi comentado, a usina de Nicaro inicialmente vertia seus efluentes industriais junto

aos rejeitos diretamente na Baía de Levisa. Contudo, apesar das melhorias construtivas realizadas para a deposição dos rejeitos ainda continua sendo a mais contaminada das duas. A degradação e contaminação das baías, rios e águas subterrâneas há sido corroborado através das pesquisas Rodríguez (2002), Rodríguez *et al.* (2012), Arencibia *et al.*, (2002) entre outros. Os resultados desses estudos ambientais mostraram incrementos nos níveis de Co, Fe, Cr, Ni e Mn, componentes típicos das lateritas, em amostras de sedimentos e águas. Também foram evidenciadas algumas mudanças nas espécies de flora e fauna natural das áreas de mineração e próximas a estas.

Segundos esses autores, outro dos grandes problemas ambientais que foram evidenciados nessas zonas de Moa e Nicaro têm a ver como a contaminação atmosférica. Esses problemas são originados pelas emissões de gases nocivos e material particulado dos processos metalúrgicos. Esse tipo de contaminação também é a responsável pelos danos na flora e fauna local, gerando a diminuição ou eliminação de espécies, algumas delas endêmicas.

Os municípios mineiros de Moa e Mayari (Nicaro) formam parte do sistema de montanhas Moa-Baracoa, considerado uma das zonas de maior biodiversidade do país. A área ao sul do município de Moa está dentro de uma das reserva da biosfera declarado pela UNESCO em 1998. Um dos elementos naturais mais significativos dessa área é a existência e desenvolvimento de bosques de coníferas. No período transcorrido de exploração de minérios, desde 1942 à atualidade, as alterações aos ecossistemas locais dessas áreas são consideráveis. As estatísticas dão estimativas de mais de 6 000 ha de bosques desflorestadas. Embora existam políticas de reflorestamento das áreas de mineração, já existe uma marcada perda da biodiversidade. Sumariando, os principais problemas ambientais das zonas de Moa e Nicaro concentram-se em:

- Contaminação atmosférica pela emissão de gases nocivos e material particulado.
- Contaminação das águas produto das descargas de efluentes e drenagem provenientes das minas.
- Degradação e erosão dos solos.
- Perda da floresta pelas atividades de mineração.
- Afetação nos ecossistemas marinhos: zonas de mangues, arrecifes coralinos e praias.
- Perda da diversidade ecológica (flora e fauna local).
- Errôneas políticas de manejo aplicadas nas barragens de rejeitos.
- Incrementos de enfermidades na população. Incremento das estatísticas de mortalidade por câncer.

3.5 MARCO LEGAL PARA A CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS DE MINERAÇÃO EM CUBA

Os princípios da Declaração das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento pronuncia-se pela obrigação dos Estados de promulgar leis competentes sobre o meio ambiente, de implementação dos processos de Avaliação de Impacto Ambiental e um sistema de responsabilidade pelos danos ambientais.

A República de Cuba há passado por várias mudanças na legislação de forma semelhante aos outros países relacionadas às questões ambientais estabelecendo, por meio de leis, decretos e resoluções os mecanismos de controle e proteção do meio ambiente e os recursos naturais. Por outro lado, a República de Cuba é signatária da Convenção de Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito de 1989. Ao aderir à convenção o governo cubano seguiu um instrumento que considerou positivo, uma vez que estabelece mecanismos internacionais de controle desses movimentos. A convenção foi internalizada na íntegra pela “*Resolución No. 87/1999*” e a “*Resolución No. 136/2009*” do Ministério de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Cuba (CITMA), correspondentes à “*Ley 81 del Medio Ambiente*” de 1997 da República de Cuba.

Também a aprovação do “*Programa Nacional de Medio Ambiente*” (PNMAD) no ano 1993, como adaptação cubana do Programa Agenda 21 que foi aprovado na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento no Rio de Janeiro em 1992, representa a projeção concreta da política ambiental de Cuba. Dentro dos principais objetivos do PNMAD está a temática dos recursos minerais e seus resíduos, definindo como principais ações os programas de recuperação das áreas degradadas pela mineração, a caracterização dos resíduos visando seu aproveitamento, as avaliações de impacto ambiental das atividades de mineração e os projetos de melhorias tecnológicas dos processos de beneficiamento de minérios (CITMA, 1997).

A “*Resolución No. 87/1999*” estabelece as regulações para a execução das funções da autoridade nacional e ponto de contato da Convenção de Basileia sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito, assim como outras considerações obrigatórias para a gestão ambientalmente racional desses resíduos. Por outro lado, a “*Resolución No. 136/2009*” estabelece o regulamento para o manejo integral de resíduos perigosos.

Dentro das resoluções, fica definida que a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e as características. Também exigem a comparação desses constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Uma deficiência encontrada na legislação cubana é que não existem normas para avaliar as características quanto às propriedades de solubilização e lixiviação de

resíduos sólidos e semissólidos. Porém, a identificação dos constituintes a serem considerados na classificação do tipo de resíduo deve ser definida de acordo com as matérias-primas, os insumos, o processo que lhe deu origem e natureza final do resíduo. Entretanto, existem normas que regulam as quantidades de substâncias e espécies químicas a verter em águas potáveis, superficiais, ecossistemas marinhos e águas residuais industriais como as normas: NC 827:2012 “*Água potable - Requisitos sanitários*” e NC 27:2012 “*Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado - Especificaciones*”. Nesse sentido, sempre que seja necessário definir o potencial de solubilização ou lixiviação é preciso empregar ou adaptar metodologias internacionais, ou desenvolver novos métodos para a realização desses ensaios.

3.6 METODOLOGIA DE TRABALHO NO DESENVOLVIMENTO DE ALTERNATIVAS DE APROVEITAMENTO

Segundo Viana (2012), dado o caráter não renovável dos bens minerais, a mineração sustentável precisa promover a equidade intra e intergeracional de formas. Na perspectiva da geração atual de rejeitos, as mineradoras devem minimizar e compensar seus impactos ambientais negativos, mantendo certos níveis de proteção ecológica e de padrões ambientais, bem como garantir o bem-estar socioeconômico no presente, promovendo crescimento e o desenvolvimento social. Já na perspectiva das gerações futuras, esta poderá ser sustentável se promover o bem-estar, a partir do uso sustentado das rendas que proporciona enquanto operação, racionalizando o uso de matérias-primas e insumos.

Vale (2002) *apud* Dantas & Freitas (2014) define que o nível de sustentabilidade da mineração é inversamente proporcional à dimensão da escala espacial: internacional, nacional e local. A escala internacional é considerada a visão de desenvolvimento sustentável, enquanto é conhecido que a indústria de mineração só é sustentável a longo prazo. Por outro lado, a escala nacional no nível de um país em particular, vai depender do seu *geological endowment*, das funções de produção empregadas e dos padrões de uso e consumo prevalecentes. Nessa escala existem restrições dadas pelo esgotamento de recursos específicos que se manifestam com maior intensidade. Todavia aspectos relacionados à dimensão temporal, a evolução tecnológica e a transformação e conversão do estoque de recursos minerais em fluxos primários e secundários de benefícios líquidos autossustentáveis podem assumir um caráter estratégico, oferecendo uma vertente efetiva para a inserção do setor, em nível de projeto específico, no processo de desenvolvimento sustentável. Por último, em escala local para uma área específica, têm-se os mesmos condicionamentos impostos pelo esgotamento no plano nacional, muito embora visualizados de forma mais acentuada e com menor capacidade de gestão. Acrescente-se ainda a provável primazia do interesse nacional sobre o regional, pelo menos em tese.

O principal desafio dentro do setor mineiro-metalúrgico não é somente a recuperação de áreas degradadas, prática já adotada há algumas décadas pelas mineradoras, mas também a incorporação da questão social e ambiental nos processos de fechamento de minas e o aproveitamento dos rejeitos e resíduos metalúrgicos. Consequentemente, existe um redimensionamento da questão ambiental dentro da nova concepção que o desenvolvimento sustentável trouxe para a mineração.

Entretanto, a inserção efetiva do setor mineiro-metalúrgico no processo de desenvolvimento sustentável passa pela identificação de uma macro conceituação para o aproveitamento dos recursos minerais assim como de seus resíduos. Contudo, a eficiência desse processo estará condicionada pela minimização do custo de oportunidade inerente ao conceito de aproveitamento escolhido, e sua eficácia estará subordinada à maximização da contribuição do setor ao desenvolvimento sustentável do país e/ou da região.

Sendo assim, os rejeitos de mineração procedente de processos hidrometalúrgicos, de acordo com a natureza mineralógica, podem ser considerados como novos materiais (fonte de matérias primas). Estes novos materiais têm características físicas, químicas, mineralógicas e geoquímicas muito particulares que potencializam seu aproveitamento direto ou não, embora possam gerar impactos ambientais negativos ou positivos.

Os métodos de caracterização nos rejeitos servem de conhecimento sobre a composição química, as fases mineralógicas presentes, o comportamento granulométrico, *etc.*; mas é importante considerar outras características complementares que possibilitem traçar estratégias viáveis de aproveitamentos. A importância do conhecimento de características tais como a mineralogia da jazida, a existência de planos de manejo dos rejeitos, os impactos ambientais gerados pelos rejeitos e a mineração na área, a localização dos rejeitos próximos a centros industriais ou urbanos, os processos de beneficiamento, necessidades de fontes de minerais de interesse regional ou mundial, *etc.*, permite ter uma ideia real da situação dos rejeitos. A Fig. 3.11 apresenta um esquema conceitual que conglopera as principais etapas que possibilitam traçar estratégias viáveis de aproveitamento. Os rejeitos de mineração de origem metálica podem ser utilizados de várias formas, destacando-se dos enfoques principais: (1) como agregados e (2) através de processos tecnológicos complexos. A utilização como agregados são aquelas aplicações que empregam os rejeitos da forma mais simples possível, o seja, avaliando basicamente suas contribuições granulométricas e a mineralogia sem considerar modificações do material. Exemplos dessas aplicações é o uso como pigmentos e filer. Já no caso das aplicações através de processos complexos objetiva, primeiramente continuar a extração dos mesmos metais de interesse industrial e secundamente, outros metais presentes originalmente na composição dos minérios, mas ao final concentrados nos rejeitos. Os processos que são empregados nestas aplicações geralmente são bem

mais complexos do ponto de vista tecnológico, porém também custosos e com geração de novos resíduos.

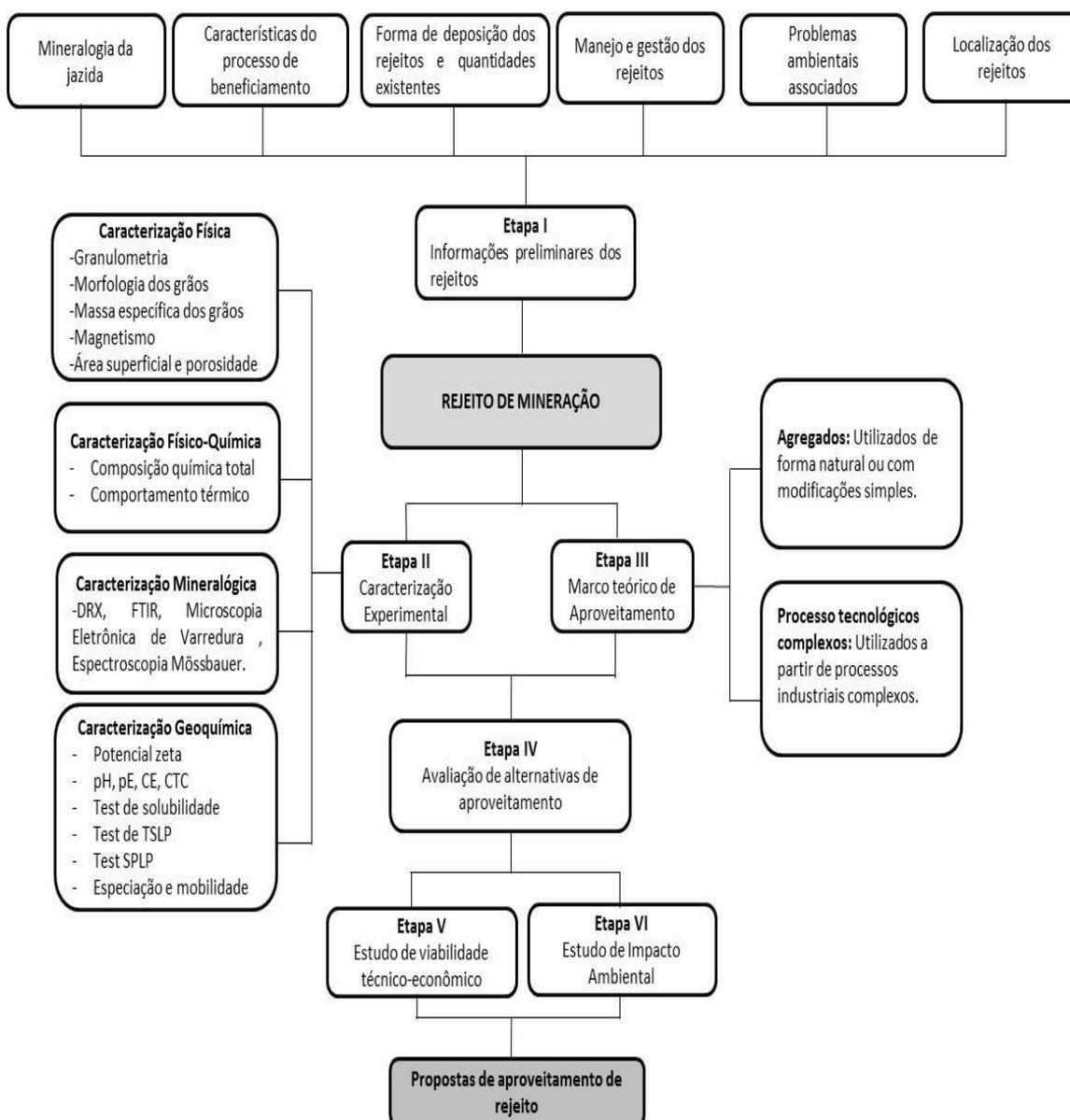


Figura 3.11 Esquema conceitual do aproveitamento de rejeitos.

Acrescenta-se ainda que as propostas que potencializam o uso dos rejeitos de mineração nem sempre estão fundamentadas em aspetos que despertam interesses econômicos sustentáveis. De fato, muitas das propostas analisadas surgem de ideais que não visam aproveitar as características químicas e mineralógicas que distinguem o mineiro metálico de outro não metálico, sendo estas características as que aportam maior valor a esses recursos não renováveis.

Apesar de que um rejeito de mineração possa ser empregado de várias formas, de fato em mais de uma ao mesmo tempo, a critério desta pesquisa só deveriam ser fundamentadas aquelas propostas explicadas através de seu “potencial de aproveitamento”. O conceito de “potencial de aproveitamento” está sendo empregado como conceito qualitativo para descrever as características

físicas, químicas, geoquímicas, mineralógicas e ambientais dos rejeitos que podem ser utilizadas na seleção de uma proposta de aproveitamento. O conhecimento em profundidade desse potencial potencializa a seleção de métodos de aproveitamentos viáveis, que logo, sob as bases de critérios técnico, econômicos e ambientais possam ser executados de forma sustentáveis.

Os parâmetros de seleção dos métodos de aproveitamentos para o desenvolvimento do trabalho apresentado neste documento basearam-se em alguns critérios de exclusão como: a simplicidade técnica da execução, a pouca ou nenhuma geração de resíduos, que seja extensível aos rejeitos de mineração com características similares, com baixo impacto ambiental e a obtenção de um produto de valor agregado.

CAPÍTULO 4

4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS DE NÍQUEL E COBALTO

Neste capítulo são descritos os métodos usados na caracterização dos rejeitos de níquel e cobalto objeto de estudo dessa pesquisa, assim como a coleta e preparação das amostras desses rejeitos. O objetivo desta etapa de caracterização refere-se à geração de um estado de conhecimento sob as características dos rejeitos, possibilitando assim, a seleção de alternativas de aproveitamento com um enfoque mais sustentável.

4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE REJEITOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa os trabalhos de campo foram realizados em três das cinco barragens do beneficiamento de níquel e cobalto analisadas, duas no município de Moa (I e II) correspondente aos processos de ACL e HPAL respectivamente, e uma no município de Nicaro (III) correspondente a o processo ACL como foi apresentado na Fig. 3.3.

As amostras foram coletadas em fevereiro do ano 2013 na zona de praia em diferentes pontos, a 50 cm da superfície em quantidades de 40 kg de peso por ponto, com distâncias aproximadamente de 100 m entre pontos para garantir maior representatividade. O volume total de material coletado foi de 400 kg para cada tipo de rejeito estudado. Posteriormente foi transportado e estocado no laboratório, onde o mesmo foi seco ao ar e homogeneizado manualmente. Seguidamente, as amostras foram separadas em quantidades apropriadas para a execução dos ensaios laboratoriais pelo método de quarteamento. Neste documento, os rejeitos estudados serão denominados separadamente como: Rejeitos de Moa, Rejeitos de Nicaro Caron e Rejeitos de Moa Caron.

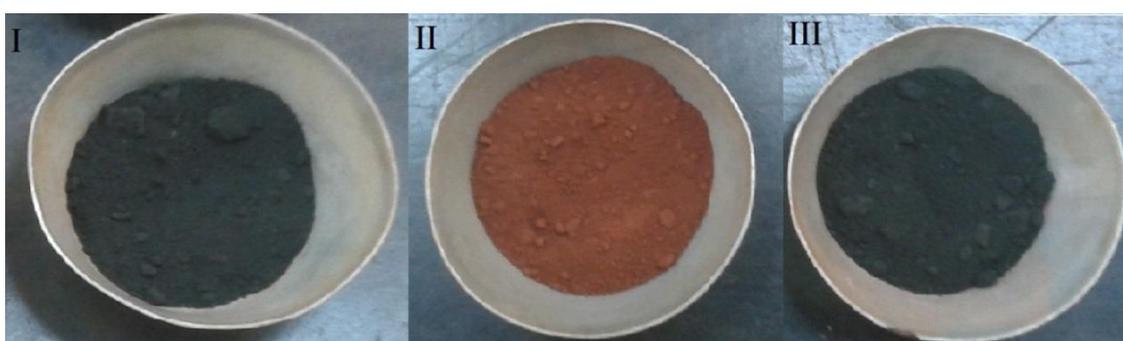


Figura 4.1 Rejeitos dos processos ACL e HPAL (I- Nicaro Caron, II-Moa e III-Moa Caron).

4.2 MÉTODOS EMPREGADOS NA CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS

Os rejeitos estudados encontram-se fundamentalmente na forma de pó (partículas < 500 μm), além de apresentar grãos com tamanhos que oscilam entre 20 mm e > 500 μm . A composição química e física destes grãos e partículas são variáveis, embora exista a tendência de diminuir o

grau de complexidade da composição química e física com a diminuição do tamanho dos grãos ou partículas.

Neste sentido, também é importante considerar que todas as propriedades físicas dos rejeitos encontram-se em dependência (causa e efeito) das particularidades das composições químicas e mineralógicas com respeito às características estruturais (polimorfismo) dos componentes dos minerais que conformam os grãos. Portanto, na definição de cada uma das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e geoquímicas se faz necessário empregar variadas técnicas analíticas instrumentais que caracterizem as propriedades dos rejeitos.

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As amostras de rejeitos foram caracterizadas mediante ensaios granulométricos, determinação da massa específica dos grãos, determinação da área superficial específica e avaliação qualitativa do comportamento magnético.

Como a análise granulométrica é um processo que objetiva definir a percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise e pode ser realizada:

- a) por peneiramento: quando tem-se amostras granulares como as areias e os pedregulhos;
- b) por sedimentação: no caso de amostras argilosas;
- c) por combinação de peneiramentos e sedimentação;
- d) por difração de laser.

Neste estudo, atendo as peculiaridades das amostras, só foram empregadas a granulometria por peneiramento e a laser.

4.2.1.1 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS MEDIANTE PENEIRAMENTO

O processo de peneiramento é muito comum e permite obter um grupo de frações granulométricas cujo intervalo está limitado à seleção do número de peneiras, no entanto apresenta a vantagem de obter fisicamente as classes granulométricas para análises. No caso da granulometria a laser é possível obter maior número de valores de diversas frações, embora não seja possível obter fisicamente uma amostra de cada uma delas.

Para a condução desse experimento foram utilizadas amostras de 500 g com três repetições com objetivo de obter as diferentes classes granulométricas. As frações foram obtidas na sequência de peneiras de abertura 2000, 1180, 850, 600, 425, 300, 250, 180, 150, 106, 74, 63 e 38 μm . Além disso, foi analisada a relação entre as classes granulométricas obtidas com a massa específica dos grãos respectiva a cada fração.

4.2.1.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS PELO GRANULÔMETRO A LASER

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração de laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente, e correlacionadas com o tamanho de partícula. O ângulo de difração dessa luz incidente é inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

A luz incidente sofre uma interação sobre as partículas partir dos fenômenos de difração, refração, reflexão e absorção, formando assim um invólucro tridimensional de luz. O formato e o tamanho deste invólucro são afetados pelo índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula. Detectores estrategicamente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. Logo o sinal dos detectores é transformado por meio de softwares na distribuição de tamanho de partícula (Papini, 2003).

Como os rejeitos apresentam um conteúdo da fração fina superior a 60 % efetuou-se a análise com o granulômetro a laser. Os ensaios realizaram-se mediante o emprego do granulômetro a laser modelo “Microtrac s3500” no Laboratório de Geotecnia da UnB. As amostras foram previamente secas ao ar e destorroadas. Seguidamente, as amostras foram passadas pela peneira número 40 (malha de 420 μm) para garantir tamanhos de partículas menor que 1 mm, impossibilitando riscar ou danificar as lentes. Colocou-se uma pequena fração da amostra dentro de um compartimento no aparelho onde a amostra é agitada, seguidamente o aparelho ajusta uma quantidade ideal para a análise. As amostras de rejeitos foram trabalhadas sem defloculante e sem ultrassom além de empregar a água como meio de dispersão.

4.2.1.3 MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS

A determinação da massa específica dos grãos (ρ_s) nos rejeitos foram realizados mediante o emprego de um pentapicnômetro modelo PENTAPYC 5200e da “*Quantachrome Instruments*” do Laboratório de Geotecnia da UnB. Esse equipamento usa o princípio de Arquimedes (deslocamento de fluido) e a lei de Boyle (expansão de gás) para determinar a densidade e os volumes verdadeiros de materiais sólidos. O uso do gás, neste caso gás N_2 , garante uma maior acurácia, pois ele penetra com maior facilidade nos poros finos, embora possam ser usados vários tipos de gás. O PENTAPYC 5200 é um equipamento que permite a determinação da massa específica dos grãos de até cinco amostras de forma simultânea e rápida.

4.2.1.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A análise da morfologia das partículas presentes nas amostras de rejeitos foi obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com objetivo de apresentar aspectos relacionados à

microestrutura das partículas dos rejeitos. O MEV é um instrumento muito versátil, usado rotineiramente para à análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Este equipamento consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de magnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Foi empregado nas análises um Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS) Jeol Modelo JED-2200 (Laboratório de Materiais- FT/UnB), mas só usado o MEV para a obtenção das imagens.

4.2.1.5 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

Para a determinação de parâmetros relacionados com a textura e porosidade de materiais sólidos, como é o caso dos rejeitos, existem diversos métodos, entre as quais se encontra os métodos de adsorção de gases. Esses métodos consistem na determinação da quantidade de adsorbato, necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida.

Segundo Farias (2012) mediante as isotermas desenvolvidas por BET (Brunauer, Emmett & Teller, 1938) é possível determinar a área superficial específica (área superficial por unidade de volume), além dos tamanhos de poros e sua distribuição. A partir da equação que descreve a isoterma, pode ser avaliado o número necessário de moléculas na formação de uma monocamada e, como a área ocupada pela molécula é conhecida (ou estimada), pode-se então calcular a área específica do material durante os processos de adsorção/dessorção de N_2 sobre a superfície.

Determinou-se a área da superfície específica (ASE) e porosidade das amostras de rejeitos por meio do equipamento da marca *Quantachrome Instruments* modelo Nova 1200e do Laboratório de Geotecnia da UnB (Fig. 4.2). O equipamento é conectado a um computador e com uso do *software* NovaWin é possível determinar a porosidade e superfície específica. Esse software gera automaticamente duas curvas: uma de adsorção e outra de dessorção em função da variação de pressão; com base nessas curvas o próprio software faz os cálculos pelo método selecionado. O método BET multiponto foi usado para obtenção da superfície específica e para análises da porosidade utilizou-se o método BJH.

O método BJH (Método de Barrett, Joyner & Halenda) tornou-se um dos mais utilizados na modelagem do tamanho dos poros, usado principalmente em materiais como zeolitas, grafite e óxidos. O método BJH modela considerando a geometria cilíndrica dos poros e a distribuição do tamanho de poros comumente utiliza só o ramo da isoterma de dessorção. Nesse ramo o volume do

gás apresenta uma baixa pressão relativa, resultando em um baixo estado de energia livre. Com isto, o processo de dessorção aproxima-se de uma real estabilidade termodinâmica.

Para essa determinação as amostras foram previamente secas por um período de 24h à temperatura de 105 °C. Seguidamente as amostras foram novamente secas, porém a vácuo, em unidade de preparação de amostras do próprio aparelho por um tempo de 4h. Posteriormente as amostras foram colocadas na unidade de análises do equipamento. O porta-amostra é imerso em nitrogênio líquido contido no frasco Dewar (isolante térmico), que resfria à temperatura de 77 K até o final da análise. O equipamento permite a colocação de dois porta-amostras da cada vez na realização do ensaio.

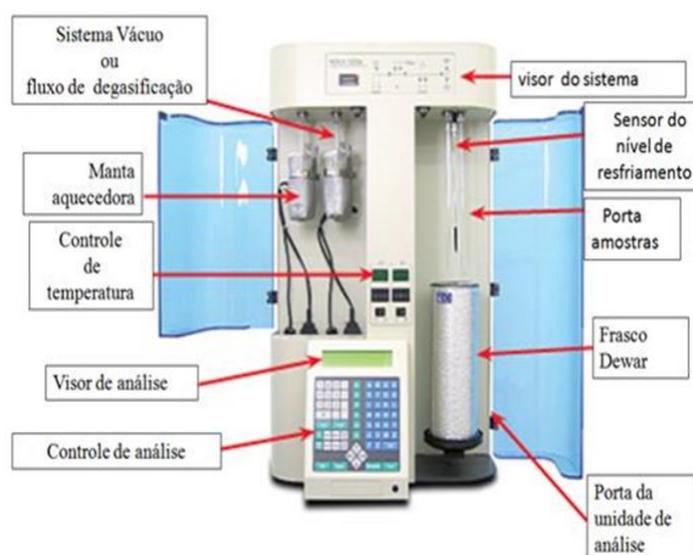


Figura 4.2 Componentes do medidor de área superficial específica e porosidade da Quantachrome Instrument-Modelo Nova 2200e (Farias, 2012).

4.2.1.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Todas as substâncias sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas mostram alguma característica magnética, em todas as temperaturas. Dessa forma, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material e têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. Conseqüentemente, a avaliação desse comportamento ajuda na elucidação das estruturas mineralógicas presentes em amostras de rejeitos de mineração.

Para a realização do ensaio as amostras de rejeitos originais foram previamente secas na estufa à temperatura de 105 °C por 24h. Seguidamente, uma quantidade média de rejeito foi depositada sobre a superfície de um papel de filtro e submetida à ação do campo magnético do ímã permanente de base de ferro. Observou-se o comportamento dos rejeitos.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

As amostras foram caracterizadas por meio de técnicas de Difração de raios X, Espectroscopia Mössbauer e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

4.2.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Segundo Cullity & Stock (2014), os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1 \AA . O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Conseqüentemente, a técnica de difração de raios X (DRX) é uma poderosa ferramenta na determinação de características estruturais das substâncias e a composição física de uma amostra em pó. Os componentes mineralógicos da amostra têm que ser cristalinos ou apresentar determinado nível de cristalinidade. Esta é uma técnica muito importante na análise estrutural dos compostos, pois torna possível através da observação do fenômeno da difração a obtenção de informação sobre a estrutura cristalina dos materiais que anteriormente não era possível por apresentarem dimensões muito pequenas, da ordem de Angstroms.

Segundo o mesmo autor, o espectro de difração de raios X de uma substância cristalina é único, sendo caracterizado pela posição e a intensidade dos picos. As características do tamanho da célula unitária de uma fase está definida pela posição dos picos no espectro de DRX. A disposição e tipo de átomos da célula unitária determina a intensidade dos picos. Com ambos parâmetros é possível determinar a composição mineralógica de uma amostra e conseqüentemente ter critério sobre o campo de aplicação ou método de transformação.

Na Fig. 4.3 observa-se o fenômeno de difração de raios X, onde um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distancia interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos de átomos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, logo não se observa qualquer sinal de raios X. No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina, de modo que a radiação difratada é mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando o princípio de interferência construtiva.

As análises de DRX das amostras de rejeitos foram realizadas no laboratório de Mineralogia e Petrografia da UnB, em um difratômetro da marca Rigaku. O equipamento foi operado com anodo de cobre e o filtro de níquel. Foi aplicada uma radiação $K\alpha$ ($1,5418 \text{ \AA}$), correspondente ao comprimento de onda do cobre (Cu). A amplitude angular usada foi de 2θ com um intervalo de medida entre $2-100^\circ$, uma velocidade de $0,05^\circ/\text{min}$ e sob voltagem de 35 kV e 15 mA. A

identificação de todas as fases cristalinas foi feita através de comparações com os padrões de referência do banco de dados do software JADE 9.0 e com informações descritas na literatura em geral.

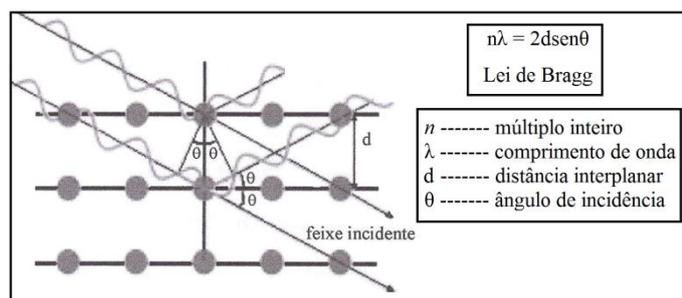


Figura 4.3 Difração de raios X em um cristal.

O procedimento de DRX foi aplicado sobre amostras previamente moídas (passante na N° 200) e compactadas a seco em lâmina de vidro. A DRX teve como objetivo obter maior conhecimento da estrutura química das fases para a interpretação do comportamento químico delas.

Com o intuito de verificar os efeitos da temperatura sobre as fases mineralógicas presentes nas amostras de rejeitos, as mesmas foram submetidas ao aquecimento em forno de mufla. As temperaturas de trabalho foram 400 °C, 600 °C, 900 °C e 1200 °C durante 1h para posterior análises de DRX.

Inicialmente, o aquecimento é controlado a uma taxa de 20 °C por minuto até que a temperatura desejada seja alcançada. A partir de então, inicia-se a contagem do tempo de aquecimento. Para a condução desse experimento foram utilizadas amostras de 10 g com três repetições. As amostras foram pesadas em balança analítica e colocadas em cadinhos de porcelana previamente secos em estufa a 60 °C. Depois de retiradas da mufla as amostras foram colocadas em dissecador até o seu resfriamento. Após resfriadas, cada uma delas foi preparada para o ensaio de DRX em pó segundo o método de trabalho descrito para as amostras de rejeitos originais.

4.2.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Na Espectroscopia Mössbauer uma fonte radioativa adequada é utilizada para emitir radiação gama, que por sua vez pode ser absorvida por núcleos específicos presentes na amostra. No caso do ferro, por exemplo, uma fonte de ^{57}Co , ao decair para ^{57}Fe emite, entre outras, radiação com energia de 14,4 keV. Esta radiação pode ser absorvida por outros núcleos de ^{57}Fe presentes na amostra. No espectro resultante da medida Mössbauer, a intensidade dos raios é plotada em função da velocidade da fonte.

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica extremamente útil no estudo da mineralogia, pois analisa os diferentes estados de oxidação, estados de spin e características estruturais. É possível

identificar e quantificar as proporções relativas dos minerais que contém, por exemplo o ferro, nas amostras. Também pode identificar minerais mal cristalizados e amorfos, e mesmo identificar grãos muito pequenos. Distingue minerais cujas linhas nos espectros de raios X são as mesmas como, por exemplo, a magnetita e maghemita, pois os campos hiperfinos obtidos nos espectros Mössbauer são bem diferentes. Dessa forma, apenas com o espectro Mössbauer é possível distinguir minerais magnéticos. Outra grande vantagem da Espectroscopia Mössbauer no estudo de minerais é que a amostra não é destruída durante a medida, ou seja, a mesma amostra pode ser usada para estudo com outras técnicas o que é, particularmente interessante no caso de amostras naturais (Oliveira, 2010).

Para complementar os resultados obtidos por DRX, analisaram-se as amostras de rejeitos mediante a Espectroscopia de Mössbauer no Laboratório de Ciência de Materiais do Instituto de Física da UnB. Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Mössbauer do ^{57}Fe , feitos por transmissão em espectrômetro da marca Wissel (Alemanha). A fonte radioativa contém o isótopo de ^{57}Co inserido numa matriz do ródio e com atividade da fonte de 25 mCi. As medidas foram feitas em temperatura ambiente. A velocidade do espectrômetro foi determinada tomando como referência o Fe de uma folha fina de aço inoxidável. Os espectros foram analisados com o software “Mosswinn 4.0” (Hungria). Os espectros correspondentes aos sistemas foram ajustado com sub-espectros de sextetos e dubletos.

4.2.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A região espectral do infravermelho (IR) compreende três regiões: infravermelho próximo (12800 a 4000 cm^{-1}), médio (4000 a 200 cm^{-1}) e distante (200 a 10 cm^{-1}). Das três regiões, a mais utilizada em análise espectroscópica é a do infravermelho médio, uma vez que engloba a maioria dos grupos de absorção. A absorção na região do IR é causada por vibrações de estiramento e dobramento (ou deformação) das ligações químicas das moléculas. Nas vibrações de estiramento, ocorre variação do comprimento das ligações entre os átomos, enquanto que nas vibrações de dobramento a posição dos átomos muda em relação ao plano de ligação original. Neste processo, são absorvidas as frequências de radiação que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula, de modo que a energia absorvida aumenta a amplitude de vibração das ligações. Contudo, apenas ligações que apresentam momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho (Pavia *et al.*, 2010).

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é amplamente utilizada como ferramenta na identificação dos grupos funcionais presentes em amostras de origem mineral, pois pode fornecer importantes informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo

estrutural dos seus grupamentos oxigenados permitindo avaliar a sua composição mineralógica (Van der Marel & Beutelspacher, 1976).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker Vector 22 (Alemanha) e analisados pelo software OPUS v6.0. Para cada ensaio foi misturado 2 mg de amostra com 100 mg de KBr e prensadas a vácuo (300 kg/cm) na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000-650 cm^{-1} correspondendo à região do infravermelho médio e resolução de 4 cm^{-1} . Esta técnica foi utilizada para a identificação dos grupos funcionais presente nas amostras de rejeitos. Às medidas foram realizadas na Faculdade de Química e Farmácia da UCLV (Cuba).

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

Foram empregadas as técnicas de Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) e Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX) para determinar a composição química das amostras de rejeitos originais. Também foi necessário avaliar o comportamento térmico das amostras de rejeitos mediante o uso de técnicas de análises térmico como a Análise Termogravimétrica (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA).

As análises pelo ICP-AES têm seu fundamento na excitação dos átomos e detectar as radiações espectrais características emitidas pelas capas eletrônicas mais externas de cada átomo. Estas capas apresentam elétrons com diferentes energias de ionização que emitem radiações na zona visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (Skoog *et al.*, 2014). No caso da FRX seu fundamento está na excitação com raios X policromáticos dos elétrons das capas eletrônicas mais internas (K e L) dos átomos assim como na detecção das radiações espectrais emitidas pelos elétrons dessas séries K e L. Estas radiações apresentam comprimentos de onda que são 10 000 vezes menores que os comprimentos de ondas do espectro visível (Jenkins *et al.*, 1995).

O emprego de um ou outro método depende da sensibilidade da detecção da radiação emitida por cada um dos elementos. De um modo geral, os elementos de baixa energia de ionização são detectados mais facilmente pelos métodos de emissão atômica (elementos do primeiro grupo da tabela periódica). No caso dos elementos que emitem radiações intensas num intervalo de comprimentos de ondas das series K e L, se utiliza frequentemente a técnica analítica de emissão por FRX (a partir dos elementos do terceiro período da tabela periódica). A determinação da radiação emitida por cada elemento em FRX depende do cristal analisador usado. Para uma série de determinados elementos é bem difícil definir que técnica analítica é superior à outra, portanto as dois podem ser empregadas de conjunto ou uma dela.

4.2.3.1 ANÁLISES QUÍMICAS PELO MÉTODO ICP-AES

A determinação da composição química foi feita no laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UnB. Os elementos foram determinados utilizando o ICP-AES com condições operacionais de acordo com as especificações do fabricante e próprias do laboratório.

Para esse ensaio submete-se a amostra a uma decomposição por fusão, sendo pesada em balança analítica uma massa de $0,0500 \pm 0,0001$ g da amostra em um cadinho descontaminado de platina. Foram adicionados $0,1700 \pm 0,0001$ g de metaborato de lítio (LiBO_2). Em seguida, os cadinhos foram levados ao forno mufla a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Posteriormente, cada cadinho foi transferido para um béquer para digestão com 200 ml de ácido clorídrico (HCl) 2 M. O sistema foi deixado sob agitação magnética e em aquecimento brando por 1 h. O conteúdo final foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 500 ml, estocado em um recipiente plástico devidamente identificado e posteriormente analisado no ICP-AES.

4.2.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para à análise química utilizou-se um espectrômetro de XRF/EDX da RIGAKU, modelo ZSX Primus II, que analisa a faixa de elementos que vai do berílio (4Be) ao urânio (92U), com tubo de raios X com ânodo de ródio (Rh). O equipamento detecta linhas de energia da série $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$ e $L\beta$ de cada elemento presente nas amostras (que esteja na faixa Be-U).

O ensaio de fluorescência de raios X sobre uma amostra fina (passante na N°200) de rejeitos foi feito no Laboratório de Geocronologia da UnB. O método empregado foi a perda ao fogo e procedimento da técnica são próprios do laboratório. Todas as análises foram realizadas por meio de um programa próprio do equipamento: XRF/EDX software ZSX Primus II.

4.2.3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A análise térmica é uma técnica na qual uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (Ionashiro, 2004). Existe varias tipos de técnicas dentro da análise térmica como a análise Termogravimétrica (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA), ambas utilizadas nesta pesquisa.

A DTA mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Por outro lado, a TG é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

Nesta pesquisa, as análises TG/DTA foram realizadas mediante um aparelho DTG-60H da Shimadzu com microcomputador acoplado, onde as curvas TG/DTA foram obtidas simultaneamente. As amostras de rejeitos foram previamente secadas ao ar e moídas no moinho de panela (passante na N° 200) As amostras dos rejeitos foram submetidas ao aquecimento desde temperatura ambiente até 900 °C. Foi operado em duas atmosferas diferentes (N₂ e ar sintético) com fluxo de 30 mL/min e velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A operação foi realizada em cadinhos de alumina, com aproximadamente 15 mg de amostras. Os ensaios foram realizados na Central Analítica do Instituto de Química na UnB.

4.2.4 ANÁLISES GEOQUÍMICAS

Às amostras de rejeitos foram-lhe determinados vários parâmetros de caracterização, como pH, potencial de oxidação-redução, condutividade e potencial zeta, objetivando conhecer as características desses materiais quando estão em contato com água como meio de dissolução.

Além desses ensaios, as amostras forma submetidas a ensaios de solubilização e lixiviação e mobilidade seguindo procedimentos de extrações simples e sequenciais.

4.2.4.1 DETERMINAÇÃO DE pH, POTENCIAL DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO E CONDUTIVIDADE

O pH das amostras de rejeitos e das soluções (extratos lixiviados, solubilizados e ensaio com variação de pH) foram obtidos com o emprego de um pHmetro Hanna modelo HI 2216 e eletrodo combinado de vidro (modelo HI 1131B). Para o ensaio foram empregados 4 g de resíduo e 10 mL de água deionizada, mantendo a proporção de 1:2,5 (peso/volumem). As amostras ficaram em agitação por meia hora a baixa velocidade, num agitador horizontal IKA-Werke Modelo KS-501D (Espanha), seguido de 30 min de repouso e separação do extrato líquido por centrifugação até concluir com a medição do pH, o Potencial de Oxidação-Redução e condutividade elétrica. Todos os ensaios forma feitos por triplicata.

A medição do Potencial de Oxidação-Redução (ORP) foi determinado no mesmo pHmetro empregado na determinação do pH no modo ORP, sendo usado o eletrodo combinado ORP (modelo HI 3230B). Já a condutividade elétrica (CE) foi obtida através de um condutímetro Multi-Rango Hanna, Modelo EC215 e sonda de condutividade de quatro anéis de platino. Esses ensaios foram realizados no CEQA da Faculdade de Química e Farmácia da UCLV (Cuba).

4.2.4.2 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL ZETA

A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada

elétrica na interface da partícula com o líquido, o que faz importante a determinação da carga de superfície das partículas.

O valor do potencial zeta (Pzeta) se refere à carga da dupla camada elétrica que recobre a partícula (Figura 4.4). O Pzeta pode ser utilizado como um indicativo da estabilidade coloidal, pois, quanto maior é o valor em módulo do Pzeta, maior é a carga superficial líquida e conseqüentemente, maior é a repulsão eletrostática entre as partículas semelhantes. Esse fato indica que a suspensão é mais estável em relação ao processo de sedimentação, mas ao contrário, quando o Pzeta é próximo de zero (ponto isoelétrico), as partículas tendem a aglomerar-se.

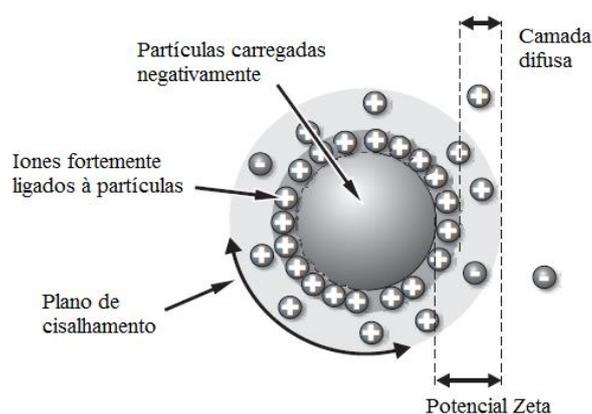


Figura 4.4 Modelo da dupla camada elétrica (Modificado de Malvern Instruments, 2004).

O modelo da dupla camada elétrica, mostrado na Fig. 4.4, tem duas regiões significativas: uma região interna, que contém íons adsorvidos, e uma região difusa, na qual os íons encontram-se distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. A interface em que ocorre o movimento relativo entre a dupla camada elétrica e o meio líquido externo é chamada de plano de cisalhamento.

Pode-se encontrar o valor do Pzeta a partir da mobilidade eletroforética. A técnica de eletroforese avalia a mobilidade eletroforética, que é a grandeza que expressa a relação entre a velocidade do sólido e o campo elétrico aplicado sobre o mesmo em um sistema. Como o valor do Pzeta é uma característica particular de cada mineral, pode ser usado para estimar o efeito da carga da partícula em fenômenos como o comportamento na agregação, o escoamento, a sedimentação e a filtração (Malvern Instruments, 2004).

Na determinação do Pzeta das amostras de rejeitos foi utilizado o zetâmetro Malvern Zetasizer Nano Z90 (Malvern Instruments, Reino Unido) do Laboratório de Genética e Morfologia do Instituto de Biologia da UnB. Este equipamento determina automaticamente a mobilidade eletroforética das partículas e transforma essa medida em potencial zeta.

Para a realização do ensaio as amostras de rejeitos foram previamente secas na estufa a 105 °C por 24h e moídas. Seguidamente, foram diluídas em água MiliQ em proporção de 1:100 (p/v) e

submetidas a agitação por cerca de 30 min, proporcionando assim a suspensão das partículas. A suspensão foi agitada com a ajuda de um agitador horizontal, modelo HS 260 Control da marca IKA. O pH foi controlado com a ajuda de um pHmetro modelo HI 3220 da marca Hanna.

Após agitação transferiu-se uma alíquota de 25 μL da suspensão coloidal preparada para uma célula eletroforética (Fig. 4.5) e as medidas foram realizadas utilizando-se o Zetasizer no modo Zeta. Cada análise foi realizada em triplicata, sendo que cada análise representa a média de 15 leituras em cada ponto e os dados foram tratados com o software Zetasizer 6.20. Todos os dados foram coletados a uma temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$.



Figura 4.5 Cédula capilar usada na medição do potencial zeta (Modificado de Malvern Instruments, 2004).

4.2.4.3 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SIMPLES

As amostras de rejeitos foram submetidas a os ensaios de solubilização conforme a norma ABNT NBR 10.006:2004. Também foram feitos ensaios de lixiviação e mobilidade de metais de acordo os procedimentos desenvolvidos pelo método TCLP (USEPA –Method 1311) e o método SPLP (USEPA –Method 1312).

A determinação da concentração de metais nos extratos, de cada ensaio, foi mediante o espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (AAS) PYE UNICAM, modelo SP-9 (Inglaterra). As determinações de metais foram feitas conforme a os procedimentos internos do laboratório, desenvolvidos e validados segundo o método 3111B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). As amostras de rejeitos foram digeridas utilizando o sistema de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ a 50 % (em relação 3:1), conforme método 3030F do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Todos os ensaios assim como as determinações dos metais foram realizados no CEQA da Faculdade de Química e Farmácia

da UCLV (Cuba). Todos os ensaios, tanto os de solubilização como os ensaios de lixiviação e mobilidade de metais, foram realizados por triplicata.

➤ Ensaio de solubilização

O objetivo do ensaio é obter um solubilizado enriquecido em espécies iônicas, principalmente metais, os quais são determinados de forma quantitativa. As amostras foram previamente secas em estufa e passadas pela peneira de 9,5 mm.

Primeiramente cada amostra de rejeito foi preparada na razão 1:4 (amostra/água deionizada), e depois foram submetidas a agitação em baixa velocidade durante 5 min num agitador horizontal IKA-Werke Modelo KS-501D (Espanha). Após a agitação, seguiu-se um período de repouso de sete dias. Logo as soluções resultantes foram filtradas a vácuo com membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . Os extratos obtidos foram empregados para a determinação da concentração de metais mediante o espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama. O ensaio de solubilização assim como as determinações dos metais foi realizado no CEQA da Faculdade de Química e Farmácia da UCLV (Cuba).

➤ Método TCLP

Para o desenvolvimento do ensaio conforme o método TCLP, todas as amostras foram previamente secas em estufa e passadas pela peneira de 9,5 mm de abertura. Seguidamente, é preciso preparar duas soluções de extração a partir da mistura em proporções estequiométricas definidas de ácido acético glacial, NaOH (1 N) e água deionizada. O objetivo é a obtenção de duas soluções de extrações, sendo o pH $4,99 \pm 0,05$ para a solução de extração 1 e pH $2,88 \pm 0,05$ para a solução de extração 2. A próxima etapa reside na identificação da solução de extração a empregar durante o ensaio de lixiviação. Mostra-se na Fig. 4.6, o fluxograma desenvolvido no ensaio.

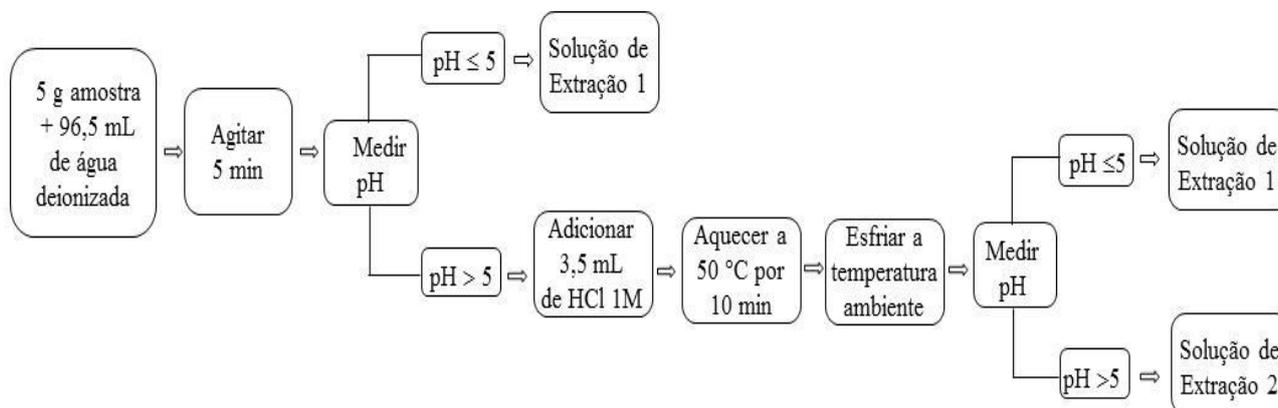


Figura 4.6 Fluxograma para a determinação da solução de extração empregada no método TCLP.

Logo após a identificação da solução de extração a ser empregada, procede-se a o processo de lixiviação. Este processo consistiu na agitação durante 18h, da solução de extração escolhida juntamente com o rejeito na razão 1:20 (amostra/solução de extração). A agitação foi feita em um agitador horizontal IKA-Werke Modelo KS-501D (Espanha). Após agitação, a solução foi filtrada a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de 0.45 μm . Em cada filtragem, os filtros foram lavados com solução de HNO_3 (1N). Seguidamente foi determinado o pH nos extratos lixiviados, sendo acidificados com HNO_3 (1N) até valor de $\text{pH} \leq 2$ se o pH é maior que 2, caso contrário, os extratos são levados quantitativamente a balões volumétricos com HCl (1N). A última etapa do método consistiu na determinação da concentração dos metais selecionados nos extratos lixiviados por AAS, conforme já foi comentado anteriormente.

➤ Método SPLP

Do mesmo modo que no método TCLP, no método SPLP antes de iniciar-se o procedimento, as amostras foram previamente secas em estufa e passadas pela peneira de 9,5 mm de abertura. Seguidamente deve-se preparar a solução de extração a partir da mistura em proporções estequiométricas definidas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) concentrados, ou seja, $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ na proporção em peso 60:40. A esta solução de ácidos concentrados deve-se adicionar bem devagar água deionizada até obter um volume de 1L e valor de pH de $4,20 \pm 0,05$. A solução resultante é solução de extração a ser usada no ensaio. O fluxograma com cada uma das etapas do método é mostrado na Fig. 4.7.

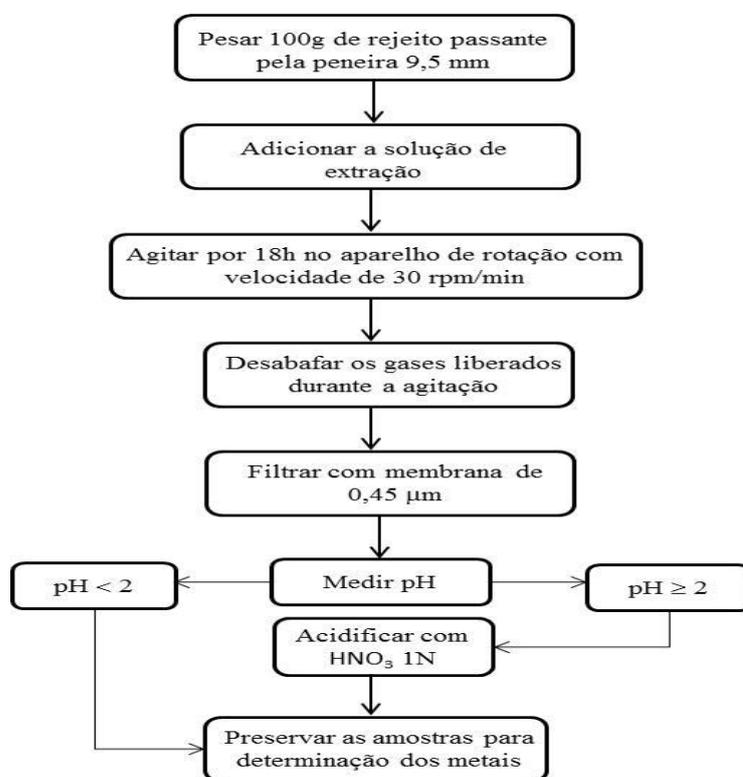


Figura 4.7 Fluxograma representando o procedimento de extração SPLP.

Segundo o método, a quantidade de solução de extração está na razão 1:20 (amostra/solução de extração), portanto foram tomadas as quantidades correspondentes de amostra de rejeito e solução de extração. A agitação foi feita num agitador horizontal IKA-Werke Modelo KS-501D (Espanha). Os gases liberados durante a agitação foram desabafados periodicamente. Logo após a agitação, foi transferido quantitativamente toda a solução para filtração a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . Em cada filtragem, os filtros foram lavados com solução de HNO_3 (1N). Seguidamente foi medido o pH do extrato e determinada a massa do filtrado. O extrato foi preservado para a determinação da concentração dos metais selecionados por AAS.

4.2.4.4 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SEQUÊNCIAIS

A extração sequencial baseia-se no particionamento das espécies químicas dos metais, extraídas sequencialmente, com a utilização de reagentes apropriados, como já foi comentado no Capítulo 2. Então, a realização do ensaio nesta pesquisa, teve como objetivo a determinação das formas minerais em que se encontram os metais na matriz dos rejeitos.

O ensaio de extração sequencial foi realizado segundo o método proposto por Silveira *et al.* (2006). Este método foi aplicado em amostras de diferentes tipos de solos do Brasil. Os solos avaliados pelo método desenvolvido pelos autores apresentavam as características de ser solos ricos em óxidos de ferro e manganês, além de valores de pH entre 4,5-6,4. Consequentemente com isto, o método mostrou-se mais adequado para as amostras de rejeitos estudadas.

Conforme ao método de Silveira *et al.* (2006), a massa de amostra utilizada foi de 1,0 g (peso seco). Na Tab. 4-1 apresentam-se os procedimentos empregados no desenvolvimento do ensaio. Todos os ensaios foram realizados por triplicata, o seja, três repetições por cada amostra de rejeitos. Os ensaios, assim como as determinações dos metais por AAS, foram realizados no CEQA da Faculdade de Química e Farmácia da UCLV (Cuba).

As amostras foram agitadas num agitador horizontal IKA-Werke Modelo KS-501D (Espanha). Os aquecimentos foram feitos num agitador magnético IKA modelo RT5 (Espanha). A separação, depois de cada extração sucessiva, foi realizada por centrifugação numa centrífuga digital SIGMA modelo 2-6E (Espanha) a 10 000 rpm por 10 min. Entre cada extração sucessiva o sobrenadante, após as centrifugações, foi removido com pipeta. Os sólidos foram lavados com 5 ml de NaCl (0,1M) mediante agitação manual, seguidamente centrifugados para retirar os restos de solução do extrato da etapa anterior. Um novo sobrenadante foi adicionado ao primeiro extrato. A etapa da lavagem do sólido destina-se a reduzir as perdas pela re-adsorção dos metais. Os

sobrenadantes foram filtrados a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm . Os resíduos sólidos foram conservados para as extrações seguintes.

Tabela 4-1 Procedimento de extração sequencial em 7 fases segundo o método de Silveira et al (2006).

Passo	Fase	Soluções	Condições experimentais
1	Solúvel/Trocável	15 mL CaCl_2 (0,1M)	Agitação constante por 2h, temperatura ambiente.
2	Adsorvidos na superfície	30 ml NaOAC (1M) a pH 5	Agitação constante por 5h, temperatura ambiente.
3	Matéria orgânica	5 ml NaOCl a pH 8,5	Agitação constante por 30 min com aquecimento 90–95 $^{\circ}\text{C}$
4	Óxidos de Mn	30 ml $\text{NH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ (0,05M) a pH 2	Agitação constante por 30 min, temperatura ambiente.
5	Óxidos de ferro de baixa cristalinidade	30ml $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,2M) + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,2M) a pH 3	Agitação constante por 2h, ao abrigo da luz solar, temperatura ambiente.
6	Óxidos de ferro cristalinos	40 ml HCl (6M)	Agitação constante por 24h, temperatura ambiente.
7	Resíduo	Digerir $\text{HNO}_3\text{--HCl}$	Método 3050b da USEPA.

A determinação da concentração de metais nos extratos obtidos, assim como no resíduo final, foi realizada num espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (AAS) pelo Método 3050b da USEPA (USEPA-Method 3050b). O método não faz uma digestão total das amostras, sendo uma digestão muito ácida (adiciona de HCl e HNO_3) que pode dissolver todos os elementos que estejam ambientalmente disponíveis. Aqueles metais ligados a estruturas de silicatos não serão dissolvidos pela digestão, indicando que não são móveis ao meio ambiente.

CAPÍTULO 5

5 ANÁLISES DOS RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DOS REJEITOS

Neste capítulo apresentam-se os resultados da caracterização das três amostras de rejeitos analisadas. Os resultados de maior interesse desde o ponto de vista do reaproveitamento estão focados nas análises física, química e mineralógica. As análises geoquímicas também apresentadas nestes capítulo permitiram obter um maior conhecimento do comportamento ambiental dos rejeitos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física possibilitou uma avaliação das características dos rejeitos na condição mais natural possível, o seja, sem realizar nenhuma modificação química. Neste item se apresentam os resultados das análises granulométricas pelo granulômetro a laser e o método de peneiramento. Outros resultados estão relacionados à massa específica dos grãos, a área superficial e porosidade assim como avaliação do comportamento magnético das amostras de rejeitos.

5.1.1 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Os parâmetros estatísticos granulométricos são valores numéricos obtidos da representação gráfica da granulometria ou do cálculo numérico, e pretendem descrever as propriedades da população granulométrica de uma amostra determinada.

O cálculo numérico do valor aritmético médio (média aritmética ponderada) do tamanho do grão (d_m), expressa uma tendência central de uma população granulométrica correspondente a uma amostra. Para determinar d_m pode ser utilizada a seguinte equação:

$$d_m = \frac{\sum_{i=1}^n d_i C_i}{100} \quad (5.1)$$

Onde: d_i é o valor médio de uma classe granulométrica $[(d_i + d_{i+1})/2]$ entre duas peneiras ou obtida por qualquer outro método entre dois tamanhos de grãos consecutivos;

C_i é a concentração em % correspondente à classe granulométrica na população granulométrica analisada.

Diretamente da representação gráfica é possível obter outras estatísticas de tendência central como a *moda* (Mo), *mediana* (Md) e a *média* (Mz). A *moda* é definida como a classe de maior abundância. A *mediana* é definida como o percentil 50, correspondente o tamanho do grão (d_{50}) que divide a distribuição granulométrica em duas metades (50 % e 50 %), em grupos granulométricos de igual massa, ou seja, o ponto de equilíbrio mássico. A *média* representa uma tendência central aproximada à média granulométrica.

Na Fig. 5.1 e Fig. 5.2 observam-se os gráficos obtidos das análises granulométricas, assim como as equações utilizadas na determinação das estatísticas empregadas encontram-se na Tab. 5-1. Neste sentido, na Tab. 5-2 se mostram os percentis determinados e na Tab. 5-3, Tab. 5-4, Tab. 5-5, Tab. 5-6, Tab. 5-7 e Tab. 5-8 as estatísticas obtidas.

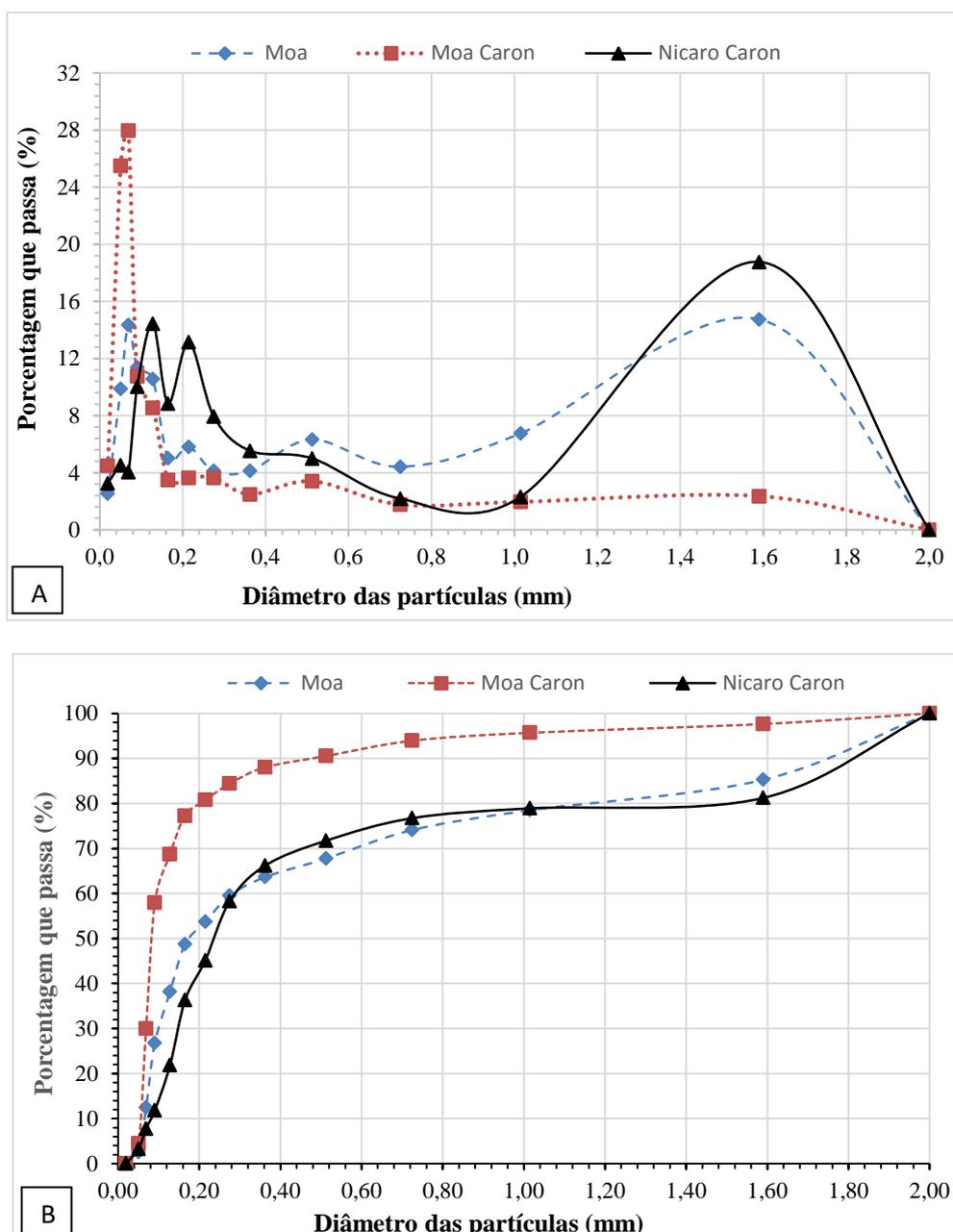


Figura 5.1 Curvas granulométricas pelo método de peneiramento: A- Curvas de frequências (acima) e B- Curvas de frequências acumulativas ascendente (abaixo).

Na Fig. 5.1 e Fig. 5.2 observa-se que as curvas de frequência granulométrica obtidas por ambos métodos mostram comportamentos qualitativos diferentes. As curvas obtidas pelo método do peneiramento apresentam um caráter poli modal muito mais acentuado que nas curvas obtidas pelo granulômetro a laser em cada rejeito. Neste sentido, as curvas obtidas pelo peneiramento apresentam aproximadamente de 4 a 5 *modas* caracterizadas por picos mais intensos e fechados nas

zonas de frações de grãos finos, assim como picos intensos e de maior amplitude nas frações de grãos grossos (Tab. 5-3). No método a laser, as curvas de frequência apresentam de 1 a 3 *modas* com picos intensos e abertos concentrados nas frações finas (Tab. 5-4).

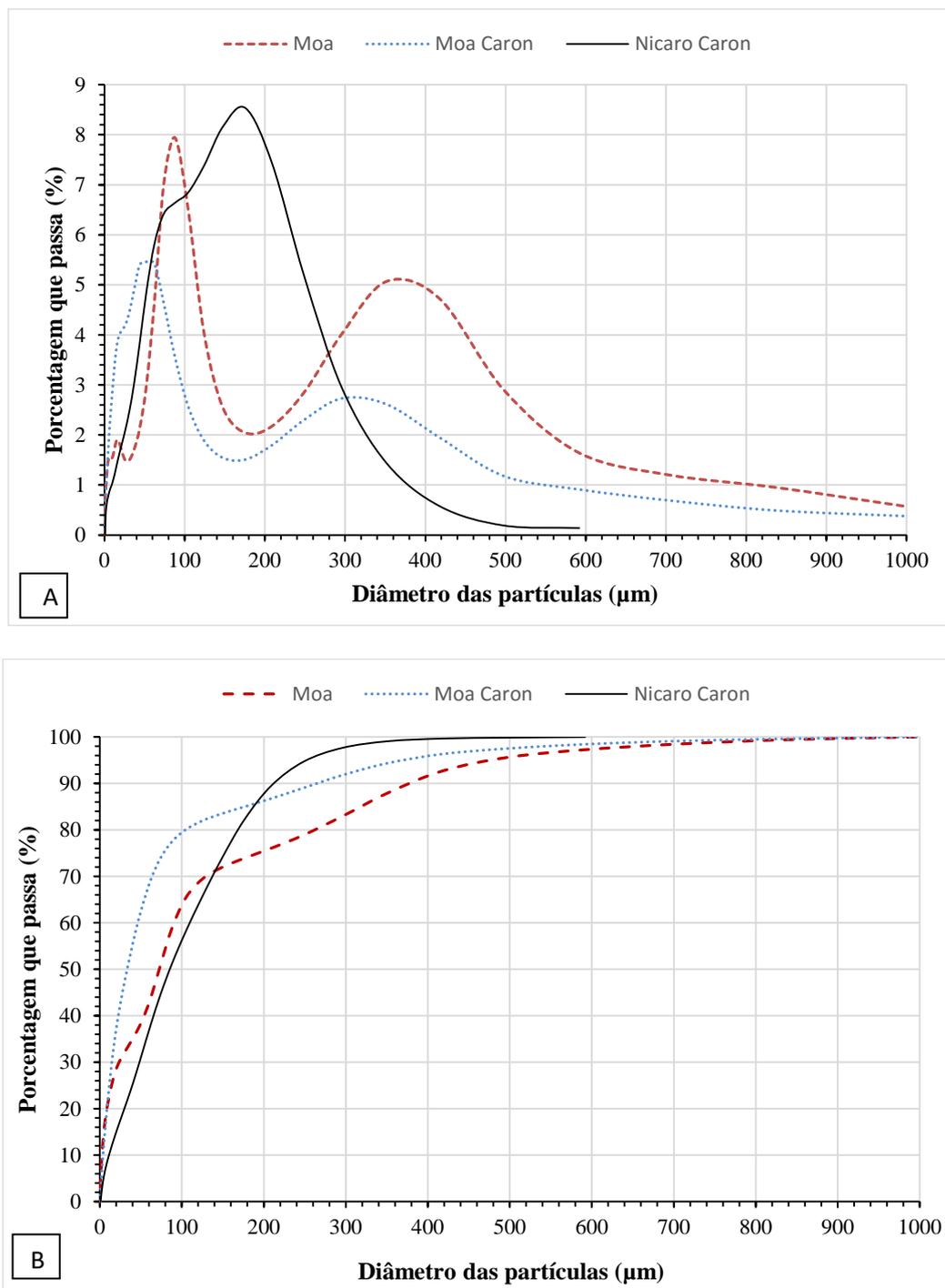


Figura 5.2 Curvas granulométricas pelo granulômetro a laser. A- Curvas de frequências (acima) e B- Curvas de frequências acumulativas ascendentes (abaixo).

As diferenças entre as curvas podem estar relacionadas à existência de agregados de partículas durante o processo de peneiramento. No caso do método granulométrico a laser a diferenças tendem a ser justificadas pelo emprego do processo de agitação para desagregar as associações ou

agregações de partículas. Além disso, a presença de várias fases mineralógicas também contribui na produção dessas diferenças nas curvas atendendo a critérios de densidade das partículas, caráter magnético das amostras e os princípios físicos de ambos métodos.

Tabela 5-1 Parâmetros estatísticos empregadas na análise granulométrica.

Parâmetro	Referências	Modo de cálculo estatístico
Mediana, (M_d)	Trask (1930)	$M_d = d_{50}$
Media (M_z)	Folk & Ward (1957)	$M_z = \frac{\Phi_{16} + \Phi_{50} + \Phi_{84}}{3} = \sqrt[3]{d_{16} * d_{50} * d_{84}}$
Estimativa do desvio padrão gráfico inclusivo (S_{dt})	Folk & Ward (1957)	$S_{dt} = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{4} + \frac{\Phi_{95} - \Phi_{05}}{6,6}$
Assimetria gráfica Inclusiva (S_{kl})	Folk & Ward (1957)	$S_{kl} = \frac{\Phi_{84} + \Phi_{16} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{84} - \Phi_{16})} + \frac{\Phi_{95} + \Phi_{05} - 2\Phi_{50}}{2(\Phi_{95} - \Phi_{05})}$
Curtosis gráfica (K_G)	Folk & Ward (1957)	$K_G = \frac{\Phi_{95} - \Phi_{05}}{2.44(\Phi_{75} - \Phi_{25})}$

Obs.: Φ : percentil e significa, por exemplo: $\phi_{25} = -\log_2(d_{25})$, logaritmo negativo de base 2 do tamanho do grão d_i correspondente ao 25 % da massa acumulada na curva ascendente ou 75 % da massa acumulada na curva descendente.

Tabela 5-2 Percentis determinados das curvas granulométricas.

Φ	di (mm) Peneiramento			di (μ m) Laser		
	Moa	Moa Caron	Nicaró Caron	Moa	Moa Caron	Nicaró Caron
5	0,05	0,05	0,06	1,311	1,945	5,59
10	0,067	0,055	0,082	2,622	3,89	11,18
16	0,072	0,06	0,108	6,221	5,594	22,424
20	0,078	0,062	0,121	8,62	8,71	29,92
25	0,086	0,065	0,136	16,08	11,68	39,145
50	0,172	0,08	0,235	72,52	33,34	85,32
75	0,771	0,133	0,645	195,85	84,03	152,8
80	1,17	0,203	1,51	262,1	104,3	168,3
84	1,552	0,268	1,69	307,98	168,38	194,52
90	1,75	0,48	1,812	376,8	264,5	212,0
95	1,871	0,9	1,902	475,0	368,5	252,1

Tabela 5-3 Valores do parâmetro estatístico Moda determinado na análise granulométrica pelo método de peneiramento.

Amostras	Mo-1		Mo-2		Mo-3		Mo-4		Mo-5	
	d (mm)	%	d (mm)	%	d (mm)	%	d (mm)	%	d (mm)	%
Moa	0,07	14,4	0,11	11,01	0,213	5,82	0,513	6,38	1,55	14,9
Moa Caron	0,065	2,8	0,11	9,5	0,25	3,9	0,5	3,5	1,5	2,5
Nicaró Caron	0,05	4,58	0,128	14,42	0,212	13,2	-	-	1,556	18,8

Na análise destes resultados é importante considerar também que o granulômetro a laser tem maior número de subdivisões de classes granulométricas do que com o número de classes granulométricas definidas no peneiramento. Aliás, no método desenvolvido pelo peneiramento a

amostra é trabalhada com a composição granulométrica original e granulômetro a laser trabalha com as frações mais finas (0,5- 0,0005 mm).

Tabela 5-4 Valores do parâmetro estatístico Moda determinado na análise granulométrica pelo granulômetro a laser.

Amostras	Mo-1		Mo-2		Mo-3	
	d (μm)	%	d (μm)	%	d (μm)	%
Moa	328,30	28,10	72,210	44,10	4,3200	27,80
Moa Caron	280,90	18,1	23,43	81,9	-	-
Nicaro Caron	85,32	100,00	-	-	-	-

Tabela 5-5 Parâmetros estatísticos obtidos na análise granulométrica pelo método do peneiramento.

Amostras	d_m (mm)	M_d (mm)	M_z (mm)	Std, ϕ	Ski, ϕ	K_G, ϕ
Moa	0,4536	0,172	0,599	1,899	0,375	0,677
Moa Caron	0,1738	0,08	0,136	1,172	1,172	1,655
Nicaro Caron	0,4814	0,235	0,678	1,747	1,747	0,910

Tabela 5-6 Parâmetros estatísticos obtidos na análise granulométrica pelo granulômetro a laser.

Amostras	d_m^* (μm)	d_m (μm)	M_d (μm)	M_z (μm)	Std^*, ϕ	Ski, ϕ	K_G, ϕ
Moa	147,76	147,3	72,52	128,5	2,70	0,627	1,088
Moa Caron	92,31	93,31	33,34	65,9	2,40	0,738	2,275
Nicaro Caron	112,27	77,83	85,32	96,84	1,87	0,2809	0,966

Obs. *valor calculado através da Eq. 5.1 e das equações da Tab. 5-1; d_m (μm) \approx d_m^* (μm); d_m (μm): tamanho médio geométrico; d_m^* (μm) : tamanho médio aritmético.

As análises dos parâmetros estatísticos obtidos a partir das características granulométricas dos rejeitos, obtidos pelos dois métodos, seguindo os critérios definidos por Folk & Ward (1957), indicam que os rejeitos podem ser classificados como materiais dispersos (não contínuos), de comportamento assimétrico na direção dos grãos finos e de maior concentração dos grãos na zona central (próximos à média) da curva de frequência.

Tabela 5-7 Análise dos parâmetros estatísticos seguindo os critérios de Folk & Ward (1957) para os resultados na análise granulométrica pelo método do peneiramento.

Amostra	Std, ϕ	Classificação Std, ϕ	Ski, ϕ	Classificação Ski, ϕ	K_G, ϕ	Classificação K_G, ϕ
Moa	1,899	mal disperso	0,375	Assimétrica no sentido dos grãos finos	0,677	platicúrtica
Moa Caron	1,172	mal disperso	1,172	Fortemente assimétrica no sentido dos grãos finos	1,655	bem leptocúrtica
Nicaro Caron	1,747	mal disperso	1,747	Fortemente assimétrica no sentido dos grãos finos	0,910	Mesocúrtica (normal)

Tabela 5-8 Análise dos parâmetros estatísticos seguindo os critérios de Folk & Ward (1957) para os resultados na análise granulométrica pelo método do granulômetro a laser.

Amostras	Std, ϕ	Classificação Std, ϕ	Ski, ϕ	Classificação Ski, ϕ	K_G , ϕ	Classificação K_G , ϕ
Moa	2,7	muito mal disperso	0,627	fortemente assimétrica no sentido dos grãos finos	1,088	Mesocúrtica (normal)
Moa Caron	2,40	muito mal disperso	0,738	fortemente assimétrica no sentido dos grãos finos	2,275	Bem leptocúrtica
Nicaro Caron	1,87	mal disperso	0,2809	assimétrica no sentido dos grãos finos	0,966	Mesocúrtica (normal)

Para classificar as diferentes frações granulométricas, objetivando ter um critério mais padronizado, foram obtidas as curvas granulométricas de frequência ascendente na escala logarítmica pelo granulômetro a laser (Fig. 5.3). Também foram determinados os parâmetros que são apresentados na Tab. 5-9 bem como a classificação dos rejeitos de acordo ABNT NBR 7181 (1984). Conseqüentemente, observa-se uma predominância da fração arenosa nos rejeitos, apresentando coeficientes de uniformidade (Cu) variando entre 1 e 4 e coeficientes de curvatura (Cc) menor que 1. Com isso, conclui-se que esses materiais não são bem graduados.

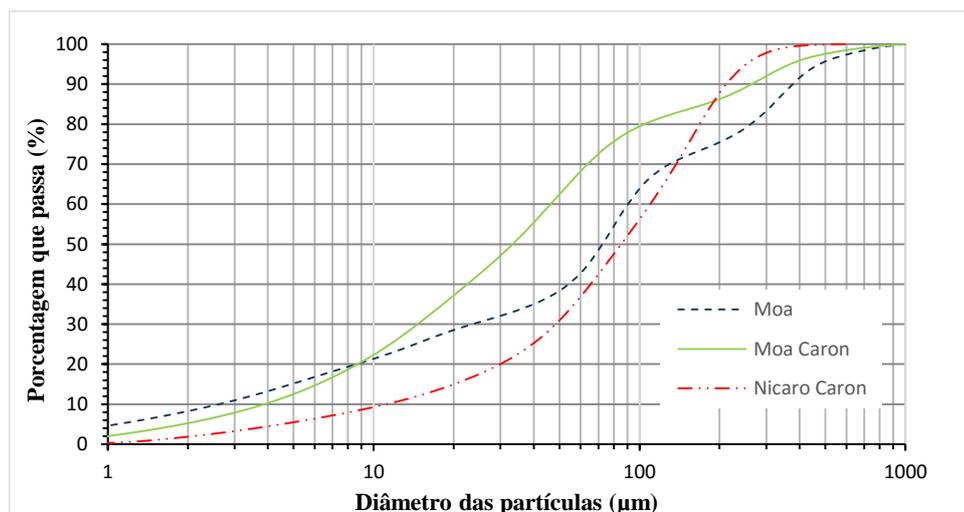


Figura 5.3 Curvas granulométricas sem defloculante e sem ultrassom dos rejeitos pelo granulômetro a laser na escala logarítmica.

Tabela 5-9 Classificação das frações com base na norma ABNT NBR 7181(1984) e parâmetros granulométricos gerais dos rejeitos.

Amostra	Moa	Moa Caron	Nicaro Caron
Fração Areia Grossa (2-0,6 mm)	29,00 %	9,00 %	26,00 %
Fração Areia Média (0,6-0,2 mm)	18,00 %	12,00 %	32,00 %
Fração Areia Fina (0,2-0,0074 mm)	46,00 %	65,00 %	37,00 %
Fração Silte (0,0074-0,002 mm)	7,00 %	14,00 %	5,00 %
D_{10}	0,065	0,057	0,08
D_{30}	0,10	0,07	0,14
D_{60}	0,29	0,1	0,29
Cc	0,53	0,86	0,84
Cu	4,46	1,75	3,63

5.1.2 MASSA ESPECÍFICA DOS GRÃOS

Os valores de ρ_s dos rejeitos são apresentados na Tab. 5-10. Verifica-se que os rejeitos dos minérios de lateritas são bem densos, correspondentes a fases mineralógicas ricas em ferro. Os valores de ρ_s dos rejeitos de Nicaro Caron e Moa Caron são muito próximos e mais altos que os de Moa, esses resultados correspondem com os resultados apresentados por Rojas-Purrón & Turro-Breffé (2003) e Cabrera *et al.* (2011).

Tabela 5-10 Valores de massa específica dos grãos dos diferentes rejeitos.

Rejeitos	Moa Caron	Nicaró Caron	Moa
ρ_s (g/cm ³)	4,022	4,044	3,780

Foi analisando o comportamento do ρ_s de cada fração em função das frações granulométricas obtidas por peneiramento conforme apresentado na Fig. 5.4. Observa-se que os valores de ρ_s apresentam uma distribuição não homogênea com respeito a os tamanhos das partículas.

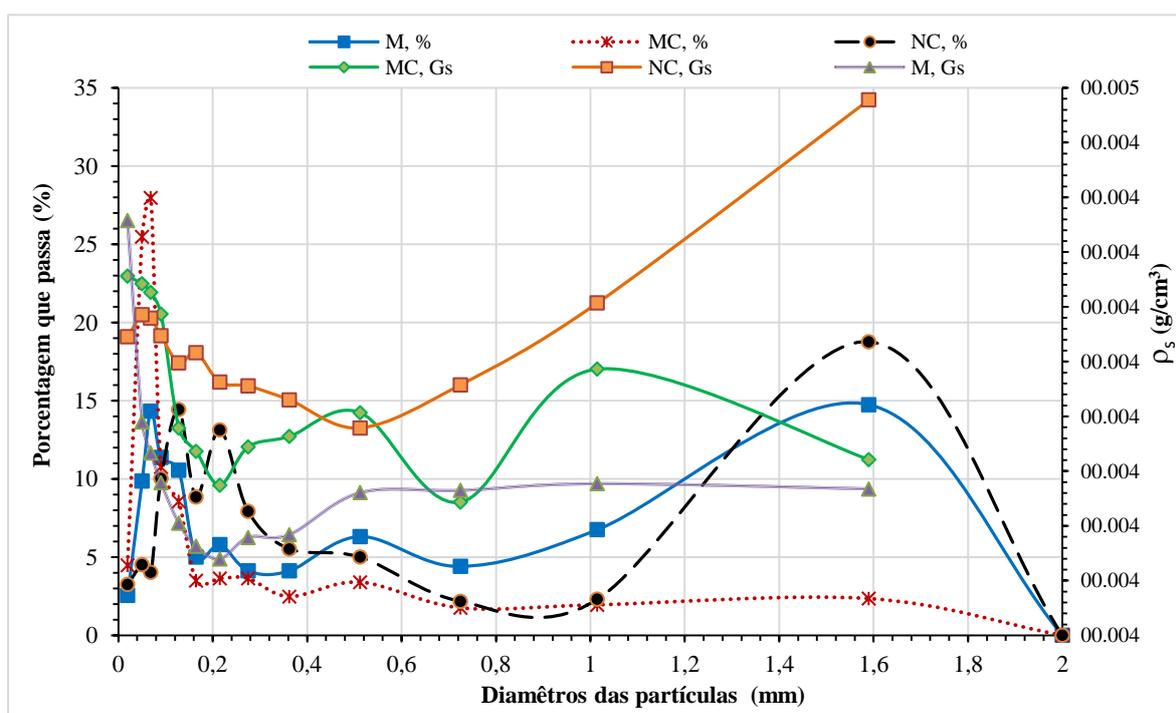


Figura 5.4 Comportamento do diâmetro das partículas em relação a porcentagem que passa e o ρ_s dos rejeitos.

Os rejeitos de Moa Caron (MC) e Nicaro Caron (NC) mostram altos valores de ρ_s nas frações finas, embora no resto das frações grossas (classificação de finas e grosas atendendo a o valor da Md) apresentam máximos e mínimos alternativamente. O rejeito de Moa (M) tem valores maiores de ρ_s concentrados nas frações finas, sendo depois o comportamento homogêneo e estável nas frações grossas.

5.1.3 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

A análise das imagens obtidas no MEV e apresentadas nas Fig. 5.5, Fig. 5.6 e Fig. 5.6, indicam padrões bastante semelhantes nas formas das partículas dos rejeitos. De fato, as distribuições granulométricas dos rejeitos não oferecem diferenças muito marcantes entre eles, embora os rejeitos dos processos Caron sejam mais finos e densos que os rejeitos de Moa.

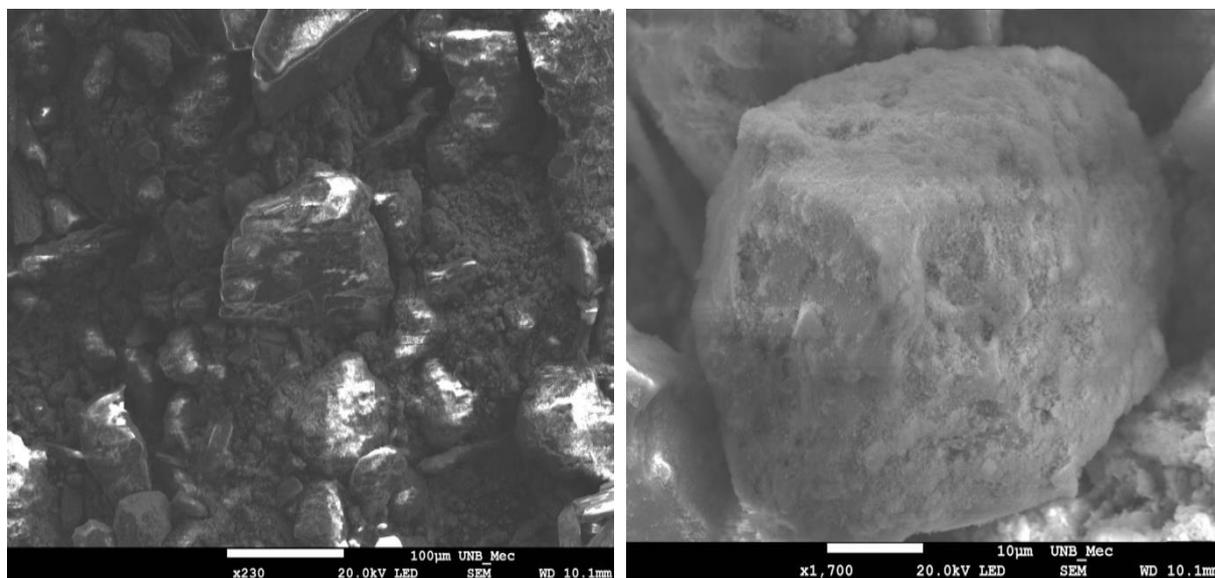


Figura 5.5 Imagens do MEV dos rejeitos de Moa.

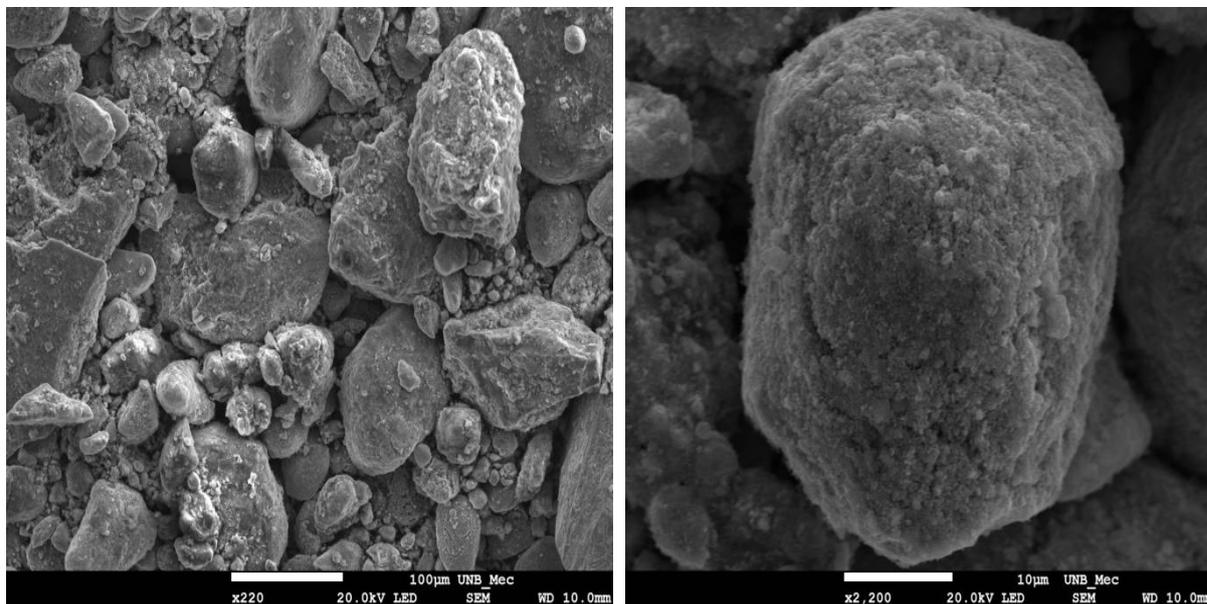


Figura 5.6 Imagens do MEV dos rejeitos de Moa Caron.

Do ponto de vista morfológico, pode-se observar presença de partículas maiores, arredondadas e outras mais irregulares e angulosas em menor proporção. Além disso, pode-se observar aderidas às partículas maiores um material bastante fino, principalmente nas amostras dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron. A forma e angularidade das partículas estão influenciadas

pelo tipo de processos de beneficiamento adotado na produção do minério de níquel, de fato os processos de beneficiamento HPAL e SAL são processos de lixiviação muito rigorosos que modificam as estruturas mineralógicas e as formas das partículas.

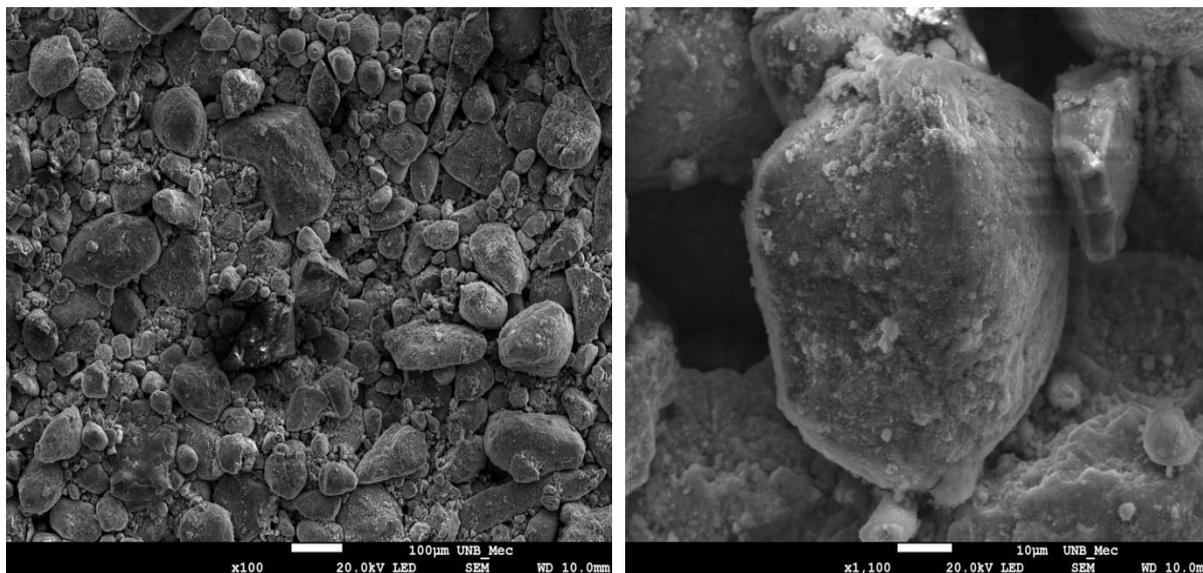


Figura 5.7 Imagens do MEV dos rejeitos de Nicaro Caron.

5.1.4 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

A IUPAC estabeleceu um sistema de classificação das isotermas de adsorção/dessorção física de gases e das histereses que podem ser observadas segundo a sua forma, através do documento apresentado por Sing *et al.* (1985). O objetivo do documento foi encaminhado ao estabelecimento de terminologias e padronização de procedimentos na geração e processamento de dados obtidos na fisorção de sistemas gás/sólidos, com especial atenção na determinação da área de superfície e porosidade. De acordo com o mesmo autor, o desenho da isoterma dá-se em função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, contudo, todas são variações de seis tipos principais. A Fig. 5.8 apresenta uma classificação das isotermas e das histereses padronizadas pela IUPAC.

Segundo Texeira *et al.* (2001), Sing *et al.* (1985) e Greg & Sing (1982) a isoterma do tipo I, também conhecida como isoterma de Langmuir, é côncava ao eixo P/P_0 e indica reversibilidade entre adsorção/dessorção. Este tipo de isoterma é característica de sólidos com microporosidade e superfícies externas relativamente pequenas. As isotermas do tipo II são características dos adsorventes não porosos ou materiais macroporosos. Também indica reversibilidade entre adsorção/dessorção. Esta isoterma representa a adsorção mono e multicamada. O ponto B marca o início da seção linear e indica o fim da monocamada e começo das multicamadas para materiais não porosos.

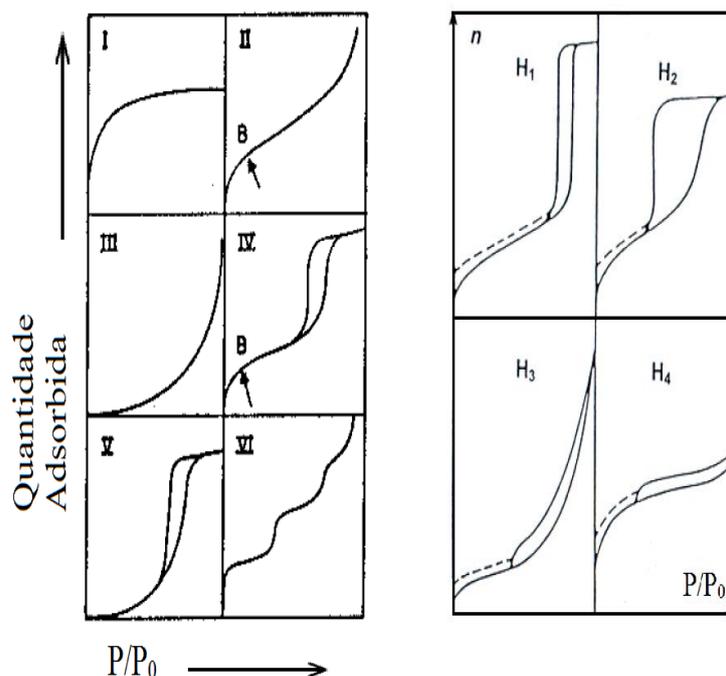


Figura 5.8 Tipos de isothermas (esquerda) e de histerese (direita) segundo a classificação da IUPAC (Modificado de Sing et al., 1985).

A isoterma do tipo III também é reversível e convexa ao eixo P/P_0 durante todo o seu percurso, entretanto esse tipo é pouco comum. As isothermas do tipo V, mas relacionadas com a isoterma do tipo III, são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI representa as isothermas escalonadas e são obtidas através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, sendo que cada degrau corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida completa. Este tipo também representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

As isothermas do tipo IV são marcadas pela histerese, a qual está associada a condensação capilar nos mesoporos. A parte inicial é associada à formação das mono e multicamadas de adsorção semelhante à isoterma tipo II. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. Esse tipo de isoterma é comum em adsorventes mesoporosos industriais.

De acordo com os mesmos autores, nas isothermas dos tipos IV e V são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isothermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e desorção.

Segundo Cessa *et al.* (2009), a presença ou ausência de histerese nos materiais pode ser explicada considerando-se o tamanho e formato dos poros, nos quais os processos de evaporação e condensação do gás são diferentes, dependendo do seu tamanho. A condensação ocorre com maior facilidade nos poros menores, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre moléculas; isso pode acontecer em menores pressões do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. É válido lembrar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos e tamanhos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção.

De acordo à classificação da IUPAC (Fig. 5.8) as curvas de histerese podem apresentar diversos formatos, os quais a grande maioria das vezes está associado a estruturas específicas dos poros. O tipo H1 e H4 representam dois tipos extremos. Os tipos H2 e H3 podem ser considerados como intermediários entre os extremos H1 e H4. O tipo H1 é associado a adsorventes que consistem em aglomerados⁴ como uma assembleia de partículas rígidas unidas ou compactas como esferas uniformes em um arranjo regular, com uma estreita distribuição de poros. No caso do tipo H2, muitos adsorventes porosos como géis de óxidos inorgânicos e vidros porosos, tendem a apresentar este tipo histerese, no entanto em tais sistemas a distribuição do tamanho de poro e o formato são irregulares. O tipo H3 é de agregados como uma assembleia de partículas que estão frouxamente ligadas na forma de placas gerando poros na forma de fendas. Da mesma forma, a curva tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos como fendas com indicativo de microporosidade.

De modo consequente, pode-se concluir na observação dos tipos de isotermas, que a forma da isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. Na Tab. 5-11 mostra-se uma classificação dos poros em função de seu diâmetro, de acordo com as curvas conhecidas (Fig. 5.8), já que este é seu principal parâmetro dimensional.

Tabela 5-11 Classificação dos poros segundo seu diâmetro (Texeira, 2001).

Classificação	Definição	Diâmetro de poros (Å)
Microporo	Poros que são preenchidos com adsorbato durante o processo de adsorção.	$\phi < 20$
Mesoporo	Superfícies nas quais ocorre adsorção monomolecular e polimolecular (pode acontecer condensação capilar).	$20 < \phi < 500$
Macroporo	Substância adsorvida é transportada da superfície granular para o poro de diâmetro pequeno.	$\phi > 500$

⁴ De acordo com Sing et al (1985) o termino de AGLOMERADO é definido como um conjunto de partículas ligadas entre si por forças coesivas muito fortes. Também o termino de AGREGADO é definido como um conjunto coerente de partículas primárias que são ligadas entre si apenas de forma muito fraca; o conjunto pode ter um comportamento coletivo, dependendo das forças às quais ele é submetido, e pode ser desfeito em conjuntos menores ou em partículas primárias por meio de solicitações externas de fraca a média intensidade.

Na Fig. 5.9, Fig. 5.10 e Fig. 5.11 apresentam-se as isotermas dos processos de adsorção e dessorção das amostras de rejeitos com base nos ensaios descritos no item 4.2.1.5. Pode-se observar que os formatos das isotermas pôde ser classificado como do tipo IV, conforme a classificação representada na Fig. 5.8. Esse tipo de isoterma indica a presença de mesoporos, e onde a adsorção ocorre provavelmente, em mais de uma camada, podendo ser bem definida pelo modelo de BET.

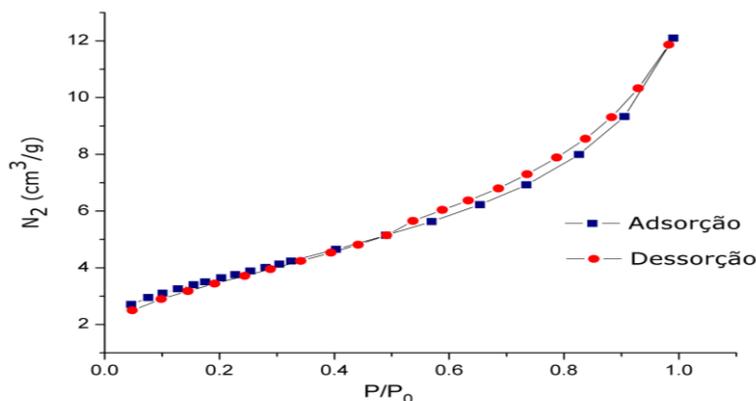


Figura 5.9 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Moa.

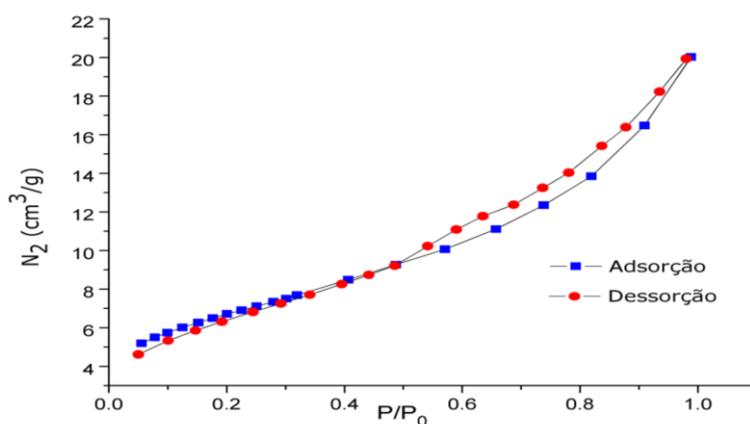


Figura 5.10 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Nicaro Caron.

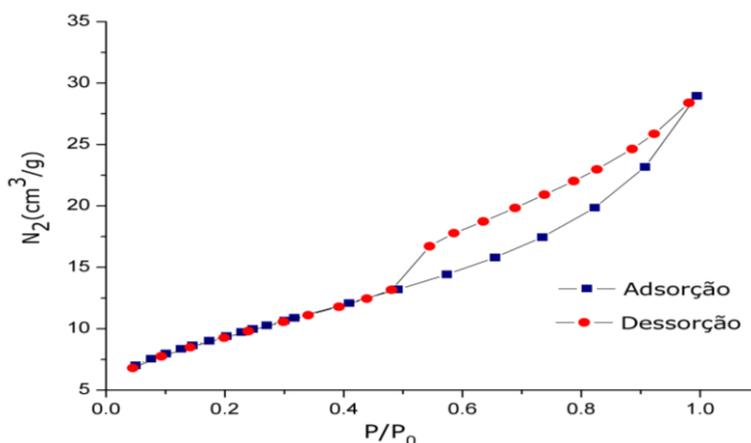


Figura 5.11 Isotermas de adsorção-dessorção da amostra de Moa Caron.

A Eq. 5.2, conhecida como equação linear de Brunauer, Emmett e Teller (BET), considera o equilíbrio entre as velocidades de evaporação e condensação para as várias camadas moleculares adsorvidas. A equação pode ser usada na forma de volume (V) ou em massa (χ). A transformação da equação de BET em forma linear permite estabelecer uma relação dos dados experimentais da isoterma na forma de $\frac{1}{\chi \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$ versus P/P_0 (Rouquerol *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{\chi \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{(C - 1)}{\chi_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{\chi_m C} \quad (5.2)$$

Onde: χ é a massa do gás de adsorção a uma pressão relativa (P/P_0); χ_m é a massa molecular do adsorbato na camada monomolecular. C é uma constante definida na Eq. 5.3 como um indicativo da magnitude da interação do adsorvente pelo adsorbato, mas não pode prover a medida quantitativa da mesma.

$$C \approx e^{\left[\frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{RT} \right]} \quad (5.3)$$

O parâmetro ΔH_1 é calor de adsorção válido para a primeira camada monomolecular ao passo que o outro parâmetro, calor de liquefação ΔH_L do vapor em questão, aplica-se a segunda camada molecular e às seguintes; R é a constante universal dos gases ($R = 8,31434 \text{ J/mol.K}$); T a temperatura do N_2 (77K).

O valor de C , também identificado na literatura como C_{BET} , pode ser usado na caracterização da formatura da isoterma. Valores altos de C_{BET} (≈ 100) estão associados com uma curva aguda na isoterma, tornando possível a determinação do ponto B por simples inspeção visual, cujo valor está muito perto da quantidade real adsorvida a uma determinada pressão relativa. Se C_{BET} tem um valor baixo (< 20) o ponto B não poderá ser identificado facilmente; entretanto como o ponto B não é descrito com precisão matemática, o significado teórico da quantidade adsorvida será incerto (Rouquerol *et al.*, 2014).

Os dados obtidos da ASE e porosidade pelas técnicas BET e BJH, representam parâmetros importantes no caso da utilização dos rejeitos como matéria-prima em outros processos que considerem essencialmente a granulometria (processos de aglomeração ou agregação). A Tab. 5-12 apresenta os principais resultados obtidos relacionados à área superficial e porosidade pela técnica BET e BJH.

Tabela 5-12 Principais parâmetros obtidos dos métodos BET e BJH para as amostras de rejeitos.

Amostra	ASE – BET (m ² /g)	Volume total dos poros – BJH (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros – BJH (Å)	C _{BET}
Moa	2,119	0,015	41,922	3,022
Moa Caron	3,864	0,038	41,872	2,796
Nicaró Caron	4,068	0,025	41,916	3,073

Diferente de outros tipos de materiais, os rejeitos apresentam valores baixos de ASEs, o que pode ser reflexo dos principais minerais que são encontrados nesses rejeitos, como é o caso dos óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, magnetita, maghemita, etc.) que apresentam comumente pequena área superficial específica (Souza Junior *et al.*, 2007). Também o C_{BET} apresentou valores baixos (<20) justificando a pouca visualização do ponto B nas isotermas dos rejeitos.

De acordo com Greg *et. al.* (1982), os poros são definidos como interstícios contínuos e interconectados ou cada um dos espaços abertos entre partículas. A porosidade é definida como a razão do volume de poro e o volume total do material, ou seja, a porosidade de um material particulado se caracteriza pela quantidade de espaços vazios existentes no seu volume total. Os rejeitos são sólidos caracterizados por elevados valores de densidade (ver item 5.1.2) com respeito a outros adsorventes comuns, entretanto não tenham uma grande quantidade de poros - ou espaços vazios - quando comparados com seu tamanho. Por outro lado, atendendo as Tab. 5-11 e Tab. 4-12, os poros das partículas dos rejeitos podem ser classificados como mesoporos, o que reforça a seleção da isoterma tipo IV.

O método BJH está baseado na Eq. 5.4, conhecida como equação de Kelvin (Rouquerol *et al.*, 2013), e permite calcular a distribuição de tamanho de poros para materiais que apresentam mesoporos, ou isotermas tipo IV como é o caso das amostras desses rejeitos.

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\sigma V}{r_K RT} \cos \theta \quad (5.4)$$

Onde: σ é a tensão superficial do adsorbato condensado; V seu volume molar, θ é o ângulo de contato do adsorbato nos poros; r_K é o raio de Kelvin (raio do poro medido após a formação da monocamada, ou seja, o espaço livre dentro do poro já monoadsorvido). R é a constante universal dos gases ($R= 8,31434 \text{ J/mol.K}$); T a temperatura do N_2 (77K).

O raio do poro r_p é calculado por a Eq. 5.5, onde e_c é a espessura da camada adsorvida nas paredes do poro. Das Eq. 5.4 e Eq. 5.5 pode se obter uma relação entre r_p e P/P_0 a qual é utilizada no cálculo da distribuição de tamanho de poros na faixa dos mesoporos no método BJH.

$$r_p = r_K + e_c \quad (5.5)$$

Segundo a mesma classificação da IUPAC (Fig. 5.8), o ciclo de histerese observado nas isotermas dos rejeitos poderia ser classificado como do tipo H3, uma vez que não é observada na Fig. 5.9, Fig. 5.10 e Fig. 5.11 nenhuma limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P_0 . Segundo Rouquerol *et al.* (2013), tal forma de histerese é observada em sólidos formados por partículas primárias que têm hábito lamelar, e indicam a adsorção de nitrogênio nos poros em forma de fenda que existem entre as partículas primárias do sólido. No caso dos rejeitos, as partículas não apresentam forma lamelar, como foi observado nas imagens do MEV. As partículas dos rejeitos apresentam uma formatura mais esférica, mas ainda assim é válida a interpretação de que a forma

de histerese corresponde a poros entre partículas com forma de fenda (cunhas, cones e/ou placas paralelas).

A Fig. 5.12 mostra a distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH para as amostras de rejeitos. Pode ser observado que todos os rejeitos apresentam uma elevada concentração dos valores do volume adsorvidos nos poros com diâmetros compreendidos na faixa correspondente aos mesoporos, o qual confirma que a maior parte da sua estrutura está constituída por mesoporos.

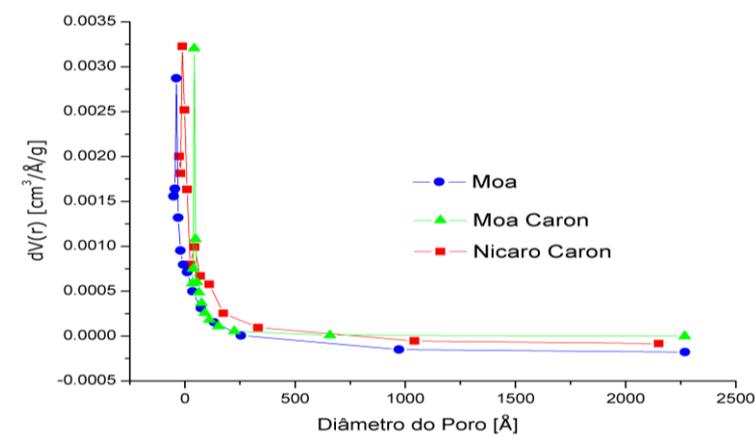


Figura 5.12 Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para as amostras de rejeitos.

5.1.5 AVALIAÇÃO QUALITATIVA DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

O comportamento magnético é determinado primeiramente pela estrutura eletrônica de um material, a qual promove a formação de dipolos magnéticos. A interação entre esses dipolos determina o tipo de comportamento magnético que é observado. Portanto, o comportamento magnético está definido pela composição mineralógica ou química, a microestrutura e pela ocorrência de eventuais processos aos quais sejam expostos os materiais. No caso dos minerais, o magnetismo é uma importante propriedade geralmente relacionada à presença de ferro na sua estrutura (Coey, 1988; Bigham *et al.*, 2002).

Observa-se na Fig. 5.13 que a amostra de rejeito de Moa Caron apresenta suscetibilidade magnética sob a ação do ímã permanente. O fato pode ser avaliado pela formação visual de “agulhas” devido ao ordenamento dos grãos seguindo as linhas magnéticas geradas pelo campo magnético do ímã. O comportamento da amostra de Nicaro Caron foi o mesmo da amostra de Moa Caron, pelo qual só foi apresentado o resultado da amostra de Moa Caron.

As substâncias ferromagnéticas e ferrimagnéticas são fortemente atraídas pelos ímãs. Neste caso, o comportamento magnético das amostras faz com que possam ser classificadas em base a suas propriedades de ferromagnetismo ou ferrimagnetismo. Isto também pode ser explicado pelas análises dos resultados históricos da caracterização desses rejeitos comentados anteriormente. Ambas propriedades são argumentadas a seguir:

- Ferromagnetismo: neste efeito, os spins de um átomo interagem com os do átomo vizinho resultando no alinhamento dos momentos dipolo magnético dos átomos. Este alinhamento persistente, ainda abaixo de certa temperatura critica, é o que confere aos materiais ferromagnéticos seu magnetismo permanente. Então os materiais que apresentam um magnetismo esse comportamento são classificados como ferromagnéticos. Elementos como ferro, cobalto, níquel e ligas contendo estes elementos, entre outros, exibem esta propriedade. Se a temperatura de um material ferromagnético é elevada acima de um valor crítico de temperatura, chamada de temperatura de Curie, o material pode se tornar paramagnético (Coey, 1988).

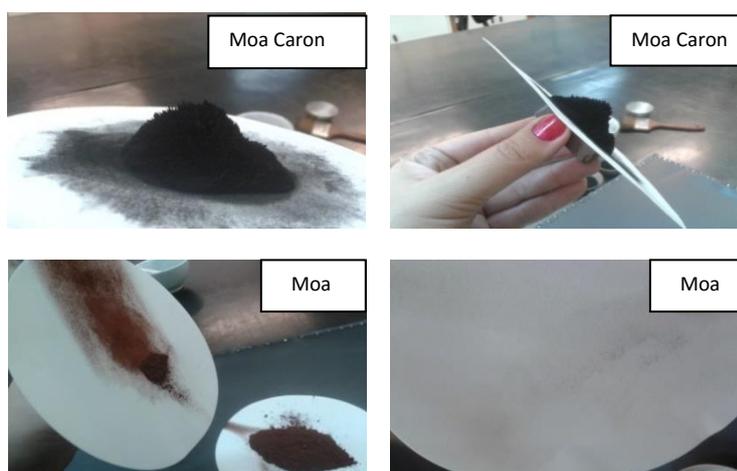


Figura 5.13 Comportamento dos rejeitos sob a ação do campo magnético gerado pelo imã.

- Ferrimagnetismo: os átomos dos materiais que apresentam esta propriedade possuem um alinhamento paralelo e desigual, isto é, com momentos magnéticos diferentes. O momento magnético total é diferente de zero. A magnetita (Fe_3O_4) é o exemplo mais conhecido de material com comportamento ferrimagnético. Neste caso os íons Fe^{3+} estão distribuídos em dois sítios diferentes da rede, mas com spins magnéticos opostos. Os íons Fe^{2+} (com menor momento magnético) são responsáveis pelo *spin* não pareado o, que resulta em domínios magnéticos permanentes na magnetita. Substâncias como as ferritas, magnetitas, em geral óxidos metálicos, exibem esta propriedade (Coey, 1988).

De acordo com os resultados de pesquisas anteriores nestes rejeitos e ao comportamento observado no ensaio, é de esperar a presença da magnetita nos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron. Outras fases mineralógicas presentes também podem contribuir ao comportamento magnético observado. Consequentemente, a presença de magnetita reportada por vários pesquisadores permite a possibilidade de classificar o comportamento magnético destes rejeitos como ferrimagnético.

Por outro lado, as substâncias diamagnéticas são denominadas de substância não magnéticas, pois seus efeitos são muito pequenos ou inexistentes quando estão sobre a influência de um campo magnético. Esta propriedade pode ser definida assim:

- Diamagnetismo: todos os materiais apresentam propriedades diamagnéticas e corresponde ao tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema. Os materiais chamados diamagnéticos são aqueles que não possuem dipolos magnéticos permanentes, em virtude dos seus átomos ou íons possuírem camadas eletrônicas completas. Esta caracterizada por uma susceptibilidade negativa. Entretanto, quando outra forma de comportamento magnético (paramagnetismo ou ferromagnetismo) estiver presente este efeito diamagnético, por ser muito mais fraco, é mascarado (Coey, 1988).

Neste sentido, ao observar a amostra do rejeito de Moa na Fig. 5.13, verifica-se que o resultado do ensaio mostrou que essa amostra não apresentou comportamento magnético sob a ação do campo magnético gerado pelo ímã. Portanto, o comportamento magnético da amostra do rejeito de Moa pode ser classificado como diamagnético.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica possibilita o conhecimento das fases mineralógicas que caracterizam as amostras de rejeitos. Neste item se apresentam os resultados dos ensaios de DRX, a Espectroscopia de Mössbauer e Espectroscopia Infravermelha a Transformada de Fourier. Os principais resultados mostram uma composição basicamente de óxidos de ferro.

5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas dos rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron são apresentados na Fig. 5.14. Podem ser observados que as duas amostras de rejeitos dos processos Caron apresentam difratogramas muito semelhantes e com presença de elevada radiação de fundo e reflexos bem alargados como consequência da baixa cristalinidade dos minerais principais das amostras.

Na análise da mineralogia dos rejeitos dos processos Caron é importante considerar as características mineralógicas dos minérios que entram no processo de beneficiamento. A composição destes minérios é dada principalmente por uma mistura de “minério limonítico” (hematita, limonita, goethita, cromita e magnetita) e “minério serpentínico” com alto grau de alteração.

Adicionalmente às características magnéticas, a cor preta e a granulometria bem fina dos rejeitos fazem considerar como principais componentes mineralógicos os minerais magnéticos, representados pelas ferritas. As ferritas são minerais com estrutura de espinélio inversa e dentro dessa classificação, a magnetita (Mag; Fe_3O_4) pode ser considerada como a componente principal

dos rejeitos dos processos Caron. Os difratogramas de ambos rejeitos dos processos Caron não apresentam uma evidência conclusiva sobre a existência da magnetita como única fase, de acordo com os resultados apresentados na Tab. 5-13.

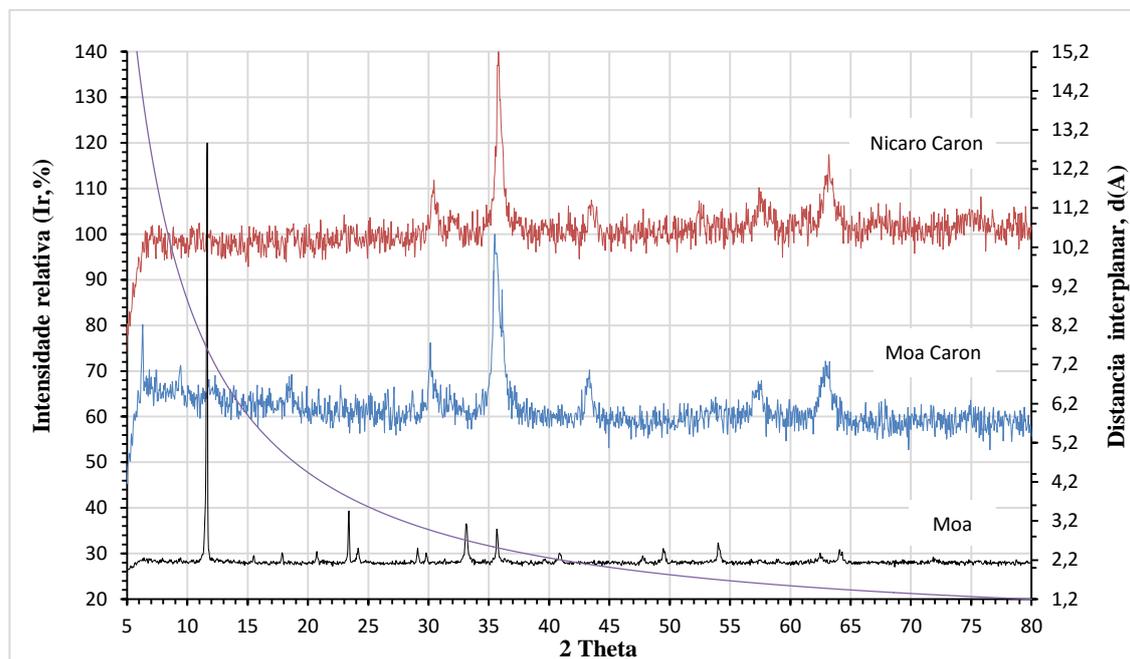


Figura 5.14 Difratogramas dos rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron.

Por outro lado, nos difratogramas de ambas amostras também são impossíveis de garantir categoricamente a presença de reflexos “limpos” de baixa intensidade da magnetita como fase individual. Conforme exposto anteriormente, a causa deste efeito está baseada no alto grau de deformação reticular do mineral ou dos minerais que representam a fase magnética.

Tabela 5-13 Parâmetros da DRX dos Rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron.

No	Nicaro Caron		Moa Caron		Minerais	No	Nicaro Caron		Moa Caron		Minerais
	d (Å)	Ir (%)	d (Å)	Ir (%)			d (Å)	Ir (%)	d (Å)	Ir (%)	
1	-	-	14,018	40	Chl-Spt	13	-	100	2,486	63	Talc
2	-	-	9,351	15	Talc	14	-	-	2,316	6,07	Talc
3	-	-	7,132	10	Chl-Spt,Talc	15	2,087	7	2,086	20	Mgh,Mg
4	-	-	6,389	7,5	Lepd	16	1,859	2	1,866	11	Mgh,Lepd
5	4,783	2,5	4,857	18	Mgh,Mg	17	-	-	1,703	10	Mgh,Mg,
6	-	-	3,531	7	Chl-Spt,Talc	18	1,609	9,5	1,599	20	Mgh,Mg
7	-	-	3,113	15	Talc	19	1,502	2	1,503	7,5	Talc
8	2,950	12	2,962	30	Mgh,Mg	20	1,478	13	1,476	30	Mgh,Mg
9	2,818	4	2,816	10	Talc	21	1,391	3,3	1,410	-	Talc
10	2,767	2	2,782	14	Mgh	22	1,384	2	1,378	8	Talc
11	2,525	97	2,527	100	Mgh,Mg	23	-	-	1,338	-	Mgh
12	2,518	-	-	-	Mgh,Mg	24	-	-	1,313	8	Mg
Obs.	Chl-Spt: clorita- serpentina;Talc: talco; Lepd: lepidocrosita; Mgh: maghemita; Mg: magnetita					25	1,267	2,5	1,266	5	Mgh,Mg

O estudo dos perfis dos reflexos de difração sugere que a fase presente nos rejeitos está constituída por um mineral do grupo das ferritas com estrutura de espinélio altamente deformada.

Desta forma, a fase encontra-se no estado de transição estrutural “magnetita (Mag)-maghemita (Mgh)”. Sabe-se que a magnetita possui uma estrutura cristalina densa e compacta, e que a transição oxidativa para a hematita em meio seco resulta bem difícil (Cullity & Stock, 2014). No caso onde a magnetita é obtida em um processo de redução controlado partindo da hematita levemente vermelha e gerada em médio ligeiramente básico (processo Caron), então se tem que a magnetita apresenta certa capacidade de oxidar-se a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Na Fig. 5.14 e Tab. 4.13 podem ser observadas as características dos espectros de difração das amostras de ambos processos. Verifica-se que na amostra de Moa Caron está mais definida a simbioses *magnetita-maghemita* com a tendência a separar-se em minerais individuais.

Segundo Cullity & Stock (2014), os picos de reflexão relativos aos planos cristalográficos representados pelos índices de Miller: (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) são característicos tanto da magnetita como da maghemita. Isso se deve ao fato de que tanto a maghemita como a magnetita apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina de espinélio inverso, o que acarreta em valores semelhantes para as posições dos picos e suas intensidades relativas. Portanto, como a distinção entre magnetita e maghemita torna-se difícil, a confirmação destas fases deve ser feita através de outras técnicas de caracterização como a Espectroscopia Mössbauer.

De uma maneira geral, a existência de radiação de fundo e reflexos na forma de bandas mascaram, com alguma incerteza, a presença de reflexos de outras fases que são reportadas neste documento. Por exemplo, a identificação do mineral chamado de serpentina-clorita nas amostras de rejeitos Moa Caron, pode ser explicada pela presença do reflexo a 14,02Å e outros derivados desse (padrão de DRX, No. 052-1044; ver Tab. 5-13). Outro exemplo é a presença de talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) alterado nas amostras de Moa Caron. Neste caso, a afirmação fundamenta-se na boa correspondência dos valores de $d(\text{Å})$ e $I(\%)$ com dados reportados pelo padrão de DRX No. 02-0571. Entretanto, nos rejeitos de Nicaro Caron não é possível assegurar a presença de talco. A grande maioria dos minerais identificados não são os minerais originais das jazidas lateríticas e serpentinas alteradas usadas como matéria prima para os processos, ou seja, são os produtos obtidos dos processos de lixiviação com carbonato-amoniaco redutivo.

No caso dos rejeitos de Moa, os difratogramas apresentam reflexos estreitos e muito bem definidos, correspondentes a dois minerais principais: hematita (Fe_2O_3 ; padrão de DRX No. 024-0072) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; padrão de DRX No. 06-0046). Além disso, foram detectados sulfatos básicos do grupo das alunita - jarosita como se verifica no difratogramas da Fig. 5.14 junto à Tab. 5-14.

Os sulfatos básicos do grupo da alunita ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) – jarosita ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$) (padrão de DRX No. 014-0136 e No. 21-0932 respectivamente) resultam em fases características dos rejeitos gerados durante o processo de lixiviação com ácido sulfúrico pressurizado dos minérios

lateríticos. Estes sulfatos, pelo nível de complexidade estrutural e o baixo grau de cristalinidade, manifestam-se no espectro de difração com uma menor precisão (obtenção de bandas alongadas e não de picos) na detecção através da técnica de DRX em pó.

Tabela 5-14 Parâmetros de DRX dos rejeitos de Moa.

No.	d(A)	Ir (%)	Minerais	No.	d (A)	Ir (%)	Minerais
1	7,5899	100	G	22	2,0742	8,0	G
2	5,7122	10	Alunt,JrtH	23	2,0214	8,4	H
3	4,9651	10	Alunt, JrtH	24	1,9032	9,5	G
4	4,2773	10	G	25	1,8791	8,2	G
5	4.1681	9	?	26	1,8399	10,8	H,G
6	3,8146	11	G	27	1,8159	8,5	G
7	3,6823	11,2	H	28	1,6967	12,3	H
8	3,1841	8,6	G	29	1,6248	8,5	H,Alnt
9	3,0662	11	G	30	1,6092	8,3	H
10	2,9427	8	Alunt	31	1,6002	8,6	H
11	2,8870	8	G	32	1,5679	8,7	Alunt
12	2,8031	8,4	?	33	1,5291	8,4	G
13	2,7693	8,4	G	34	1,4934	8,9	G
14	2,7002	16	H,G	35	1,4859	10,1	H,Alunt
15	2,5976	8,7	G	36	1,4516	10,9	H
16	2,5371	9,0	G	37	1,4476	10,3	G
17	2,5164	15	H,G	38	1,3129	9,2	H,
18	2,4500	8,5	G	39	1,2491	8,5	H
19	2,4057	8,4	G	40	1,2267	8,4	H
20	2,2203	8,9	G	41	1,2142	8,6	H
21	2,2073	10,1	H	H: hematita; G: gesso; Alunt: Alunita; JrtH: jarosita			

É interessante notar que no estudo de amostras policristalinas através do método do pó, os cristais das amostras podem apresentar orientações preferenciais, ou seja, as intensidades de alguns picos poderão ser diminuídas e outras aumentadas. Consequentemente as intensidades dos picos podem não coincidir com as reportadas pelos padrões de DRX. Em vista disto, não é possível descartar a presença de sulfatos de alumínio de extremadamente baixa cristalinidade ou amorfos.

Pode-se observar na Fig. 5.15, Fig. 5.16 e Fig. 5.17 os difratogramas obtidos para as amostras de rejeitos tratadas termicamente às temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1200 °C, além dos difratogramas obtidos à temperatura de 20 °C para facilitar a interpretação. Na Tab. 5-15 são apresentadas as principais fases determinadas por DRX nas amostras de rejeitos depois do tratamento térmico.

Conforme já comentado, todos os difratogramas das amostras sem tratamento térmico apresentam semelhanças na presença de radiação de fundo como consequência da baixa cristalinidade dos principais minerais das amostras. Observa-se nos difratogramas com tratamento térmico que com o aumento da temperatura, começam a mostrar menor radiação de fundo e picos

mais largos. Isto é devido ao aumento do grau de cristalinidade próprio do reordenamento das estruturas dos cristais.

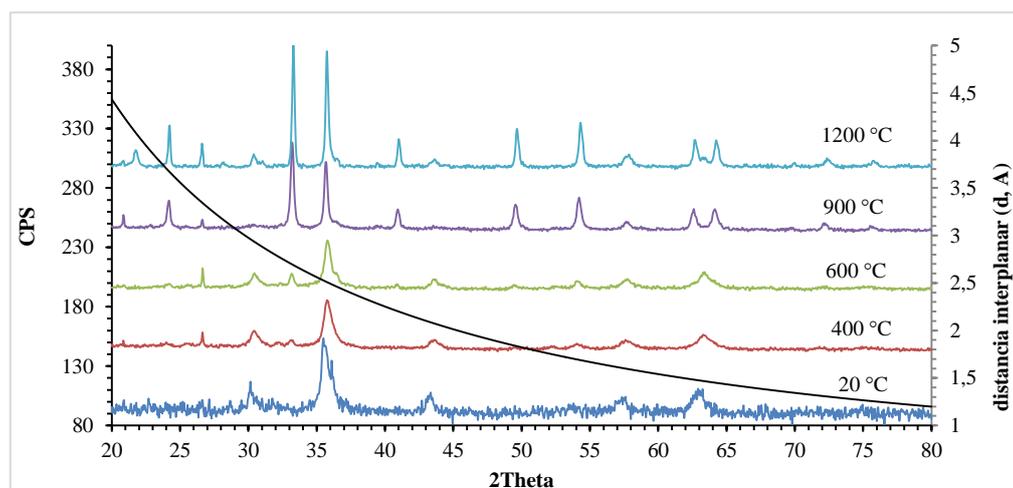


Figura 5.15 Difratomogramas do rejeito de Moa Caron a diferentes temperaturas.

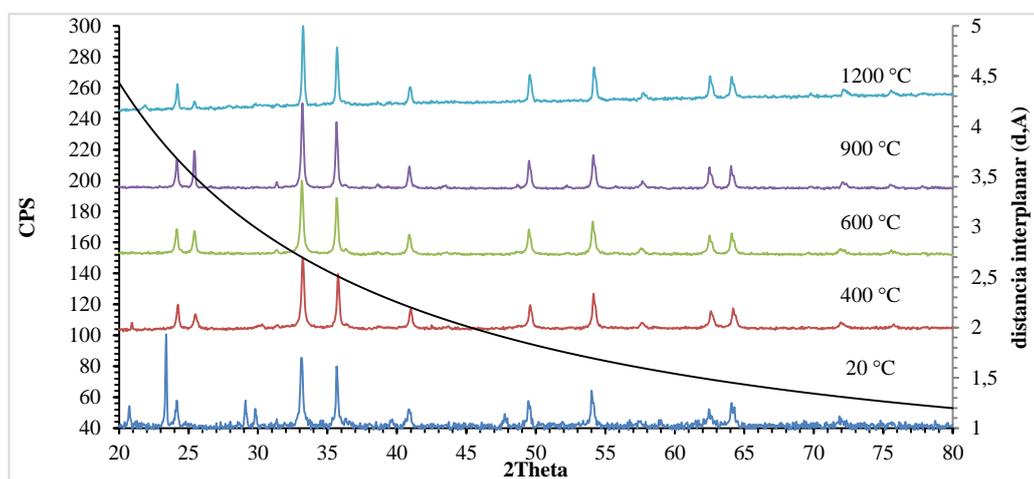


Figura 5.16 Difratomogramas do rejeito de Moa a diferentes temperaturas.

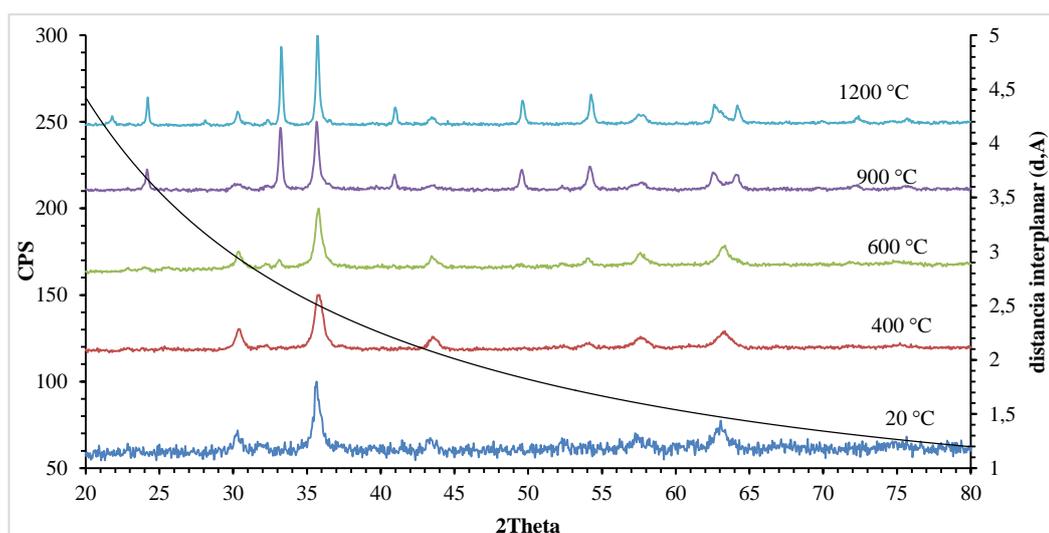


Figura 5.17 Difratomogramas do rejeito de Nicaro Caron a diferentes temperaturas.

A partir dos 600 °C os difratogramas das amostras de Moa Caron (Fig. 5.15) e Nicaro Caron (Fig. 5.17) começam a mostrar um comportamento similar à amostra de Moa (Fig. 5.16), devido à transformação da maghemita e magnetita em hematita como fase principal. Sabe-se que a magnetita oxida-se facilmente a maghemita (ambas com estrutura tipo espinela) ainda na temperatura ambiente, e para temperaturas maiores (370-600 °C) a transformação procede à hematita (estrutura hexagonal mais estável que a fase cúbica da espinela).

Tabela 5-15 Fases mineralógicas determinadas por DRX nas amostras de rejeitos depois do tratamento térmico a diferentes temperaturas.

Amostra	20 °C	400 °C	600 °C	900 °C	1200 °C
Moa	H	H	H	H	H
	G	G	G	G	G
	Alunt	Alunt	Alunt	Alunt	Alunt
	JrtH	JrtH	JrtH	JrtH	JrtH
Moa Caron	Mg-Mgh	Mg-Mgh	H	H	H
	Chl- Spt				
	Talc	Talc	Talc	Talc	Talc
	Lepd	Lepd	Lepd	Lepd	Lepd
Nicaró Caron	Mg-Mgh	Mg-Mgh	H	H	H

H: hematita; G: gesso; Alunt: Alunita; JrtH: jarosita; Chl-Spt: clorita- serpentina; Talc: talco; Lepd: lepidocrosita; Mgh: maghemita; Mg: magnetita.

5.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para complementar os resultados obtidos por DRX correspondentes à presença de magnetita e maghemita, além da presença de ferro em outras estruturas mineralógicas, analisaram-se as amostras de rejeitos por espectroscopia Mössbauer. Para entender o experimento, é necessário conhecer também as interações relevantes do processo Mössbauer. A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica que apresenta vários parâmetros que podem ser estudados, os chamados parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar, desdobramento magnético). A comparação destes parâmetros hiperfinos com dados publicados na literatura que permite identificar o tipo de composto de ferro presente.

As **Interações Hiperfinas** são interações eletromagnéticas entre as distribuições de carga e spins eletrônicos e as distribuições nucleares do átomo. As principais contribuições para as interações hiperfinas são a **interação elétrica monopolar**, que dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer, chamado “deslocamento isomérico”, a **interação dipolar magnética**, também chamada de campo hiperfino, que provoca um desdobramento do espectro em certo número de linhas, dependendo do spin nuclear, e a **interação elétrica quadrupolar**, que provoca um desdobramento, porém em um menor número de linhas espectrais (McCammon, 1995). A Fig. 5.18 mostra esquematicamente estas interações e segundo McCammon (1995) e Niemantsverdriet (2007), as interações e os parâmetros hiperfinos podem ser explicados a seguir:

✓ *Deslocamento Isomérico* (δ): é a medida do deslocamento do centro do espectro em relação ao valor zero da escala de velocidade da fonte (Fig. 5.18[2]). O deslocamento isomérico é originado da interação elétrica monopolar e ocorre devido a uma interação entre o núcleo positivamente carregado e os elétrons “s” que estão negativamente carregados. O espectro sofre deslocamento para energias maiores ou menores, devido a maior ou menor concentração de energia eletrônica no núcleo. A densidade de elétrons “s” no núcleo depende do estado de oxidação e covalência das ligações. O valor do deslocamento isomérico está associado ao estado de oxidação e propriedades de ligação (grau de covalência, eletronegatividade, etc.) do núcleo absorvedor.

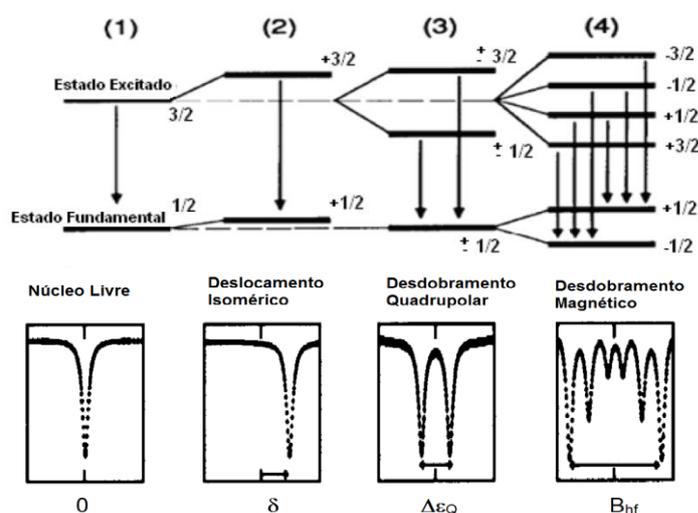


Figura 5.18 Interações hiperfinas para o núcleo do átomo de ^{57}Fe onde podem ser vistos os diagramas de energia (1) núcleo livre, (2) deslocamento isomérico, (3) desdobramento quadrupolar e, (4) desdobramento magnético. Os valores $1/2$ e $3/2$ representam o spin nuclear (Modificado de McCammon, 1995).

✓ *Desdobramento Quadrupolar* ($\Delta\epsilon_Q$): A interação quadrupolar elétrica está relacionada com o acoplamento entre o momento quadrupolar nuclear e um gradiente de campo elétrico ao redor do núcleo. Esta interação leva a um desdobramento parcial dos níveis de energia do núcleo absorvedor. No caso do ferro (^{57}Fe), o desdobramento aparece na forma de um duplete centrado em δ , e a distância entre eles é denominada desdobramento quadrupolar (Fig. 5.18[3]).

✓ *Desdobramento Magnético* (B_{hf}): este parâmetro está associado à interação de acoplamento do momento de dipolo magnético do núcleo absorvedor com um campo magnético originário de outros núcleos presentes na própria amostra ou aplicado externamente. Esta interação provoca o desdobramento completo dos níveis do núcleo absorvedor, levando, no caso do ferro, a um espectro na forma de um sexteto (Fig. 5.18[4]). O valor deste parâmetro está associado às propriedades magnéticas da amostra. No caso do Fe, o valor de B_{hf} é dado pela distância entre as linhas de ressonância 1 e 6 do espectro. O desdobramento completo dos níveis

do núcleo absorvedor só é visível quando um campo magnético está presente no núcleo absorvedor.

Também para avaliar os resultados obtidos na aplicação da espectroscopia de Mössbauer, é necessário mostrar alguns conceitos que ajudaram no entendimento. Em primeiro lugar, o espectro do ferro metálico (Fe- α), o qual apresenta seis linhas cujas posições são bem conhecidas (Fig. 5.19) e o Bhf é dado pela diferença entre as posições da primeira linha e da sexta linha.

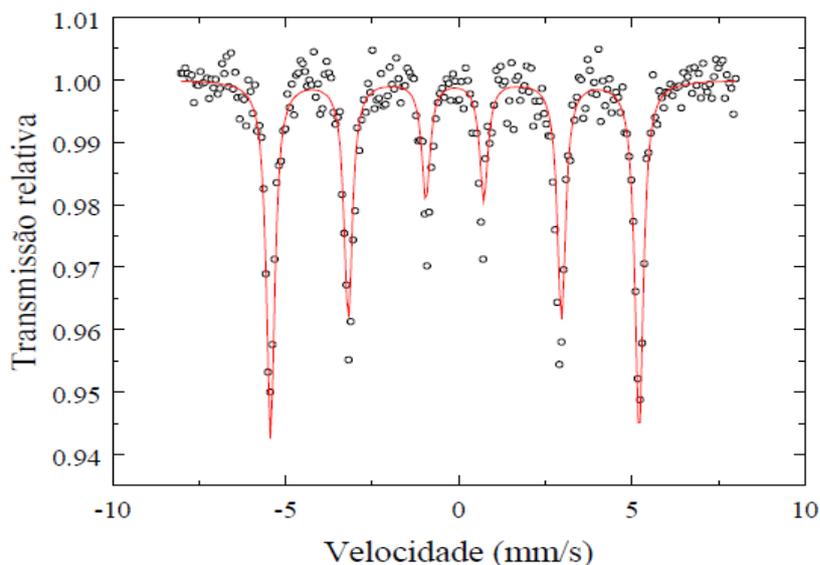


Figura 5.19 Espectro Mössbauer do ferro metálico (Oliveira, 2010).

Em amostras minerais que contem ferro com diferentes estados de oxidação, esses átomos de ferro absorveram em diferentes energias. Conseqüentemente, um espectro Mössbauer típico de uma amostra mineral consiste em conjuntos de picos (singletos, dubletos ou sextetos), e cada conjunto corresponde a um núcleo de ferro em um ambiente/estado de oxidação específico. O ambiente nuclear irá depender de inúmeros fatores, dentre eles o número de elétrons (Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺), a simetria do sítio, a presença ou não de ordenação magnética, entre outros. Como resultado, o espectro final Mössbauer consiste de uma superposição de sub-espectros.

Além disso, devemos considerar a relação entre o deslocamento isomérico (δ) e o desdobramento quadrupolar ($\Delta\epsilon_Q$) para os estados de oxidação do ferro como observa-se na Fig. 5.20. O desdobramento quadrupolar ($\Delta\epsilon_Q$) e o deslocamento isomérico (δ) para o Fe³⁺ são menores que para o Fe²⁺, sendo assim, seus intervalos de valores bem definidos. A Fig. 5.20 mostra as seguintes relações aproximadas:

a) Valores de deslocamento isomérico entre 0,1 mm/s e 0,50 mm/s e do desdobramento quadrupolar entre 0 e 1,3 mm/s indicam que há átomos de Fe (III) em alto spin.

b) Valores de deslocamento isomérico entre 0,50 mm/s e 1,7 mm/s e do desdobramento quadrupolar entre 1,3 mm/s e 3,5 mm/s indicam que há Fe (II) alto spin.

c) Valores de deslocamento isomérico entre -0,4 mm/s e 0,3 mm/s e do desdobramento quadrupolar entre 0 e 2,4 mm/s indicam que há átomos de Fe (II) e Fe (III) baixo spin.

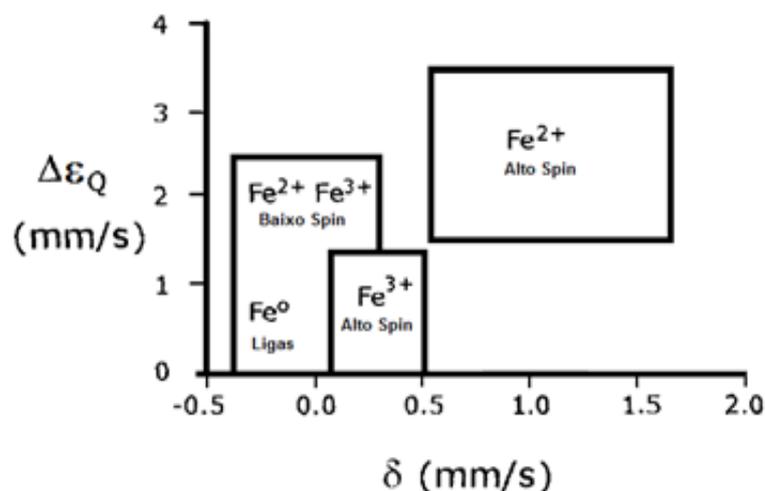


Figura 5.20 Relação entre o deslocamento isomérico e a interação elétrica quadrupolar e os estados de oxidação do ferro (Modificado de Niemantsverdriet, 2007).

Os estados de oxidação são determinados a partir dos valores do deslocamento isomérico (δ) e do desdobramento quadrupolar ($\Delta\epsilon_Q$). Estes parâmetros também podem ser utilizados para calcular os números de coordenação e conseqüentemente determinar em qual sítio (tetraédrico ou octaédrico) se encontram os cátions de ferro, o estado de oxidação e a proporção de Fe^{3+} ou Fe^{2+} na amostra (Oliveira, 2010). Em estruturas ideais, os óxidos e hidróxidos de ferro estão caracterizados pelos valores de deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar ($\Delta\epsilon_Q$), desdobramento magnético (B_{hf}) como é exibido na Tab. 5-16.

Tabela 5-16 Parâmetros Mössbauer de óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro de origem natural à temperatura ambiente (Modificado de Murad & Cashion, 2004).

Mineral	Composição	T (K)	δ (mm/s)	$\Delta\epsilon_Q$ (mm/s)	B_{hf} (T)
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	295	0,37	-0,20	51,8
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	295	0,23	$\leq 0,02 $	49,2
			0,35	$\leq 0,02 $	46,1
Magnetita	Fe_3O_4	295	0,27	$\leq 0,02 $	50,0
			0,68	$\leq 0,02 $	46,0
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	295	0,37	-0,26	38,0
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	295	0,38	0,55	-----
			0,37	0,95	
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	295	0,37	0,53	-----
Feroxita	$\delta'\text{-FeOOH}$	295	0,36	-0,06	41,0
Ferridrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	295	0,35	0,62	----
			0,35	0,78	

As Fig. 5.21, Fig. 5.22 e Fig. 5.23 mostram os espectros de Mössbauer obtidos à temperatura ambiente (300K) para as amostras de rejeitos estudadas. Pode-se observar que os espectros Mössbauer apresentados estão caracterizados pela presença de sextetos e dubletos bastante complexos, com padrão espectral de linhas largas e assimétricas.

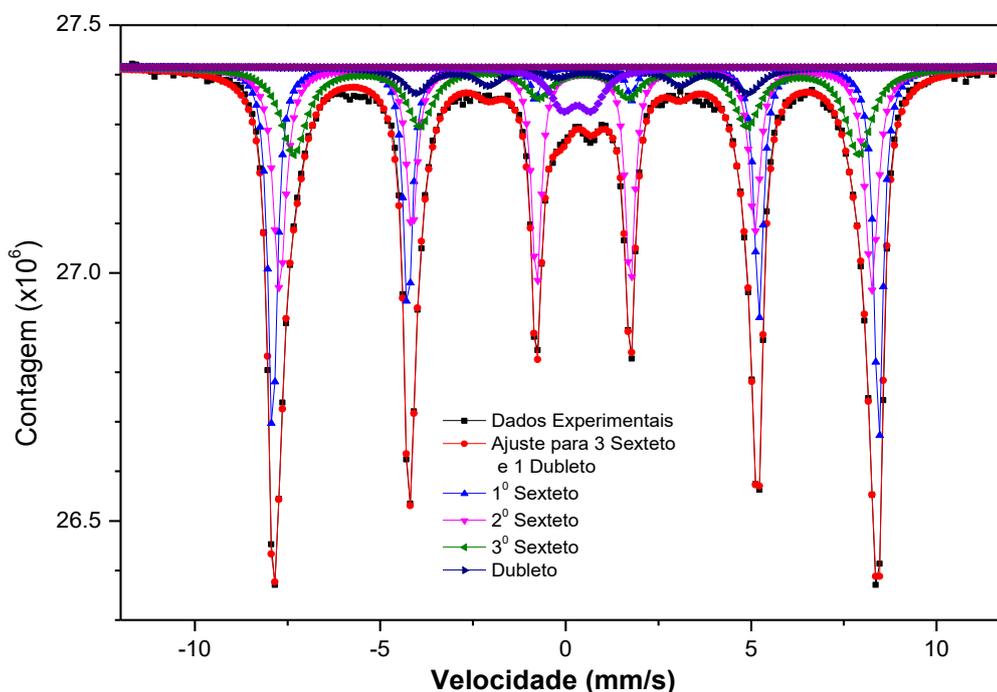


Figura 5.21 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Moa a 300 K.

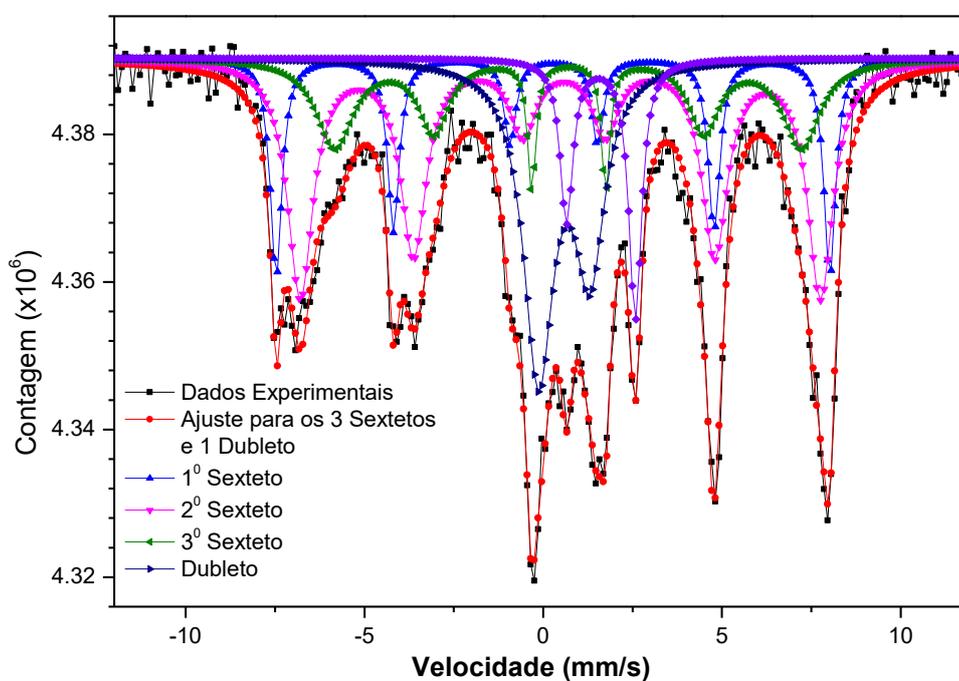


Figura 5.22 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Nicaro Caron a 300 K.

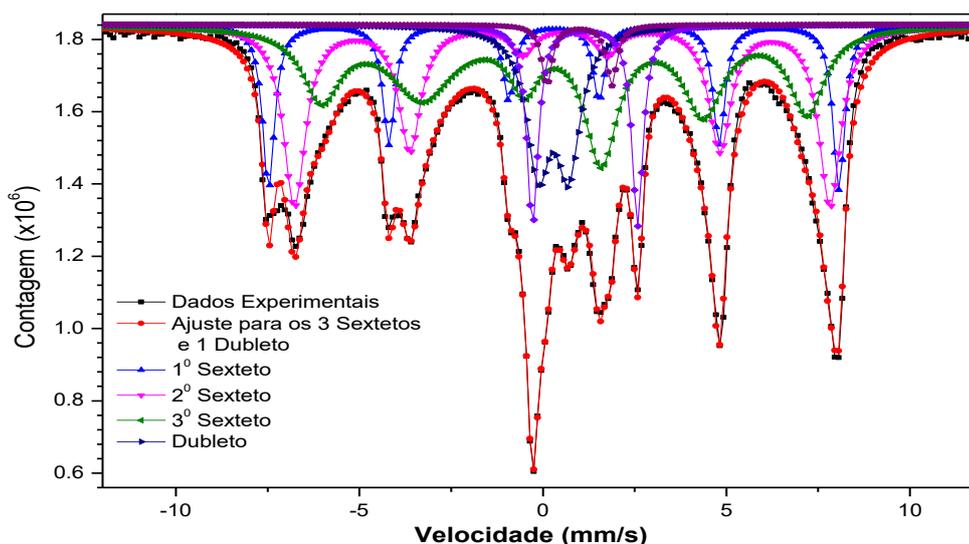


Figura 5.23 Espectro Mössbauer da amostra de rejeito Moa Caron a 300 K.

Os parâmetros hiperfinos (deslocamento isométrico, deslocamento quadrupolar, campo magnético hiperfinos e área relativa) obtidos pelo ajuste matemático dos espectros estão expressos na Tab. 5-17. As proporções de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas amostras são determinadas pelas áreas relativas. Cada valor experimental de δ , $\Delta\epsilon_Q$ e B_{hf} foram comparados com valores retirados do *Mössbauer Mineral Handbook* (Stevens *et al.*, 2002) e apresentados na Tab. 5-18 de forma resumida.

Tabela 5-17 Parâmetros Mössbauer das amostras de rejeitos obtidos experimentalmente a 300 K.

Amostra	Sub-espectro	δ (mm/s)	$\Delta\epsilon_Q$ (mm/s)	B_{hf} (T)	B_{hf} (kOe)	AR (%)
Moa	1 sexteto	0,37 (0,000)	-0,21 (0,001)	50,79 (0,012)	507,9 (0,12)	30,7
	2 sexteto	0,37 (0,000)	-0,21 (0,001)	49,61 (0,036)	496,1 (0,36)	34,4
	3 sexteto	0,38 (0,006)	-0,19 (0,011)	47,35 (0,095)	473,5 (0,95)	23,2
	4 dubleto	0,30 (0,014)	0,78 (0,028)	-	-	4,7
Nicaro Caron	1 sexteto	0,28 (0,007)	-0,02 (0,014)	48,14 (0,063)	481,4 (0,63)	15,9
	2 sexteto	0,53 (0,014)	-0,10 (0,019)	45,23 (0,151)	452,3 (1,51)	36,3
	3 sexteto	0,71 (0,025)	-0,02 (0,053)	40,57 (0,408)	405,7 (4,08)	18,5
	5 dubleto	0,59 (0,017)	1,44 (0,066)	-	-	21,6
Moa Caron	1 sexteto	0,29 (0,000)	-0,01 (0,000)	48,35 (0,002)	483,5 (0,02)	12,7
	2 sexteto	0,57 (0,002)	0,12 (0,004)	40,27 (0,013)	402,7 (0,13)	11,2
	3 sexteto	0,68 (0,000)	0,05 (0,005)	45,71 (0,004)	457,1 (0,04)	33,6
	5 dubleto	0,77 (0,000)	0,64 (0,002)	-	-	8,6

As análises dos parâmetros hiperfinos observados na amostra de Moa mostram que o estado de oxidação para o ferro é o Fe^{3+} (com 93 %), o que corresponde aproximadamente com os valores observados para a hematita. No caso das amostras de Moa Caron e Nicaro Caron os valores dos parâmetros hiperfinos mostram a existência do Fe^{2+} e Fe^{3+} . Neste sentido, a amostra de Moa Caron apresenta 46,3 % de Fe^{3+} e 30,9 % de Fe^{2+} , a amostra de Nicaro Caron apresenta 52,2 % de Fe^{3+} e 40,1 % de Fe^{2+} . Estes resultados confirmam o que foi determinado na DRX sobre a existência das fases maghemita e magnetita nas amostras de Moa Caron e Nicaro Caron.

Tabela 5-18 Parâmetros Mössbauer de hematitas, magnetitas e maghemitas naturais à temperatura ambiente retirados do Mössbauer Mineral Handbook (Stevens et al., 2002).

Mineral	δ (mm/s)	$\Delta \epsilon_Q$ (mm/s)	B_{hf} (kOe)
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,39 (0,07)	-0,18 (0,04)	514(16)
	0,378 (0,005)	-0,182 (0,005)	517,8 (0,5)
	0,380 (0,005)	-0,194 (0,005)	516,2 (0,5)
	0,37 (0,00)	-0,21 (0,00)	518 (0)
	0,33 (0,05)	0,60 (0,05)	-----
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,32 (0,01)	0,01 (0,01)	499 (2)
	0,281 (0,005)	-0,002 (0,005)	498 (5)
	0,338 (0,005)	-0,021 (0,005)	504 (5)
	0,36 (0,05)	0,01 (0,05)	226 (5)
	0,30 (0,05)	0,00 (0,05)	274 (5)
	0,30 (0,05)	0,08 (0,05)	506 (5)
	0,21(0,05)	0,05 (0,05)	493 (5)
Magnetita Fe_3O_4	0,67(0,05)	0,05 (0,05)	464 (5)
	0,64 (0,01)	0,07 (0,01)	490,0 (0,5)
	1,01 (0,01)	0,04 (0,01)	463,0 (0,5)
	0,67 (0,05)	-0,01 (0,05)	458 (5)
	0,27 (0,05)	0,00 (0,05)	489 (5)
	0,30 (0,05)	0,01 (0,05)	485,6 (0,5)
	0,66 (0,05)	-0,03 (0,05)	458,3 (0,5)
	0,51 (0,02)	-0,03 (0,03)	490 (3)
0,75 (0,02)	0,00 (0,03)	480 (3)	

Um aspeto interessante refere-se aos valores obtidos do deslocamento isomérico na fronteira $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de alto spin conforme a Fig. 5.20. Estes valores reforçam a teoria da presença das fases mineralógicas magnetita e maghemita, com alto grau de desordem e baixa cristalinidade (Heller-Kallai & Rozenson, 1981). A consequência disto foi, como já foi exposto, o próprio processo de extração que possibilita a oxidação parcial da magnetita em maghemita. Consequentemente, o deslocamento isomérico apresenta valores de ferro próximos a 0,50 mm/s que não permitem ser categóricos na adjudicação desses valores para o Fe^{3+} ou para o Fe^{2+} . Entretanto, os valores do deslocamento isomérico abaixo de 0,55 mm/s foram usados para o cálculo da percentagem de Fe^{3+} .

Outro aspeto interessante é a possível existência de substituições isomórficas nas fases de magnetita e maghemita nos rejeitos. Nesse caso, os valores dos parâmetros hiperfinos variam com

respeito aos observados para magnetitas e maghemitas com baixas substituições isomórficas como mostradas na Tab. 5-18. É por isso que a interpretação correta de espectros em amostras de rejeitos apresenta algumas dificuldades, podendo existir mais de um ajuste possível para um espectro Mössbauer (Murad & Cashion, 2004).

5.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Na Fig. 5.24 e Fig. 5.25 podem-se observar os espectros de infravermelho das amostras de rejeitos de 4500-400 cm^{-1} . A Fig. 5.25 mostra uma ampliação dos espectros das amostras de rejeitos Nicaro Caron e Moa Caron de 1750-400 cm^{-1} . Todos os espectros foram comparados com espectros apresentados no *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures* (Van der Marel & Beutelspacher, 1976) e no livro *Infrared Spectra of Inorganic Compounds* (Nyquist & Kagel, 1973), levando em consideração as informações obtidas da DRX e a espectroscopia de Mössbauer.

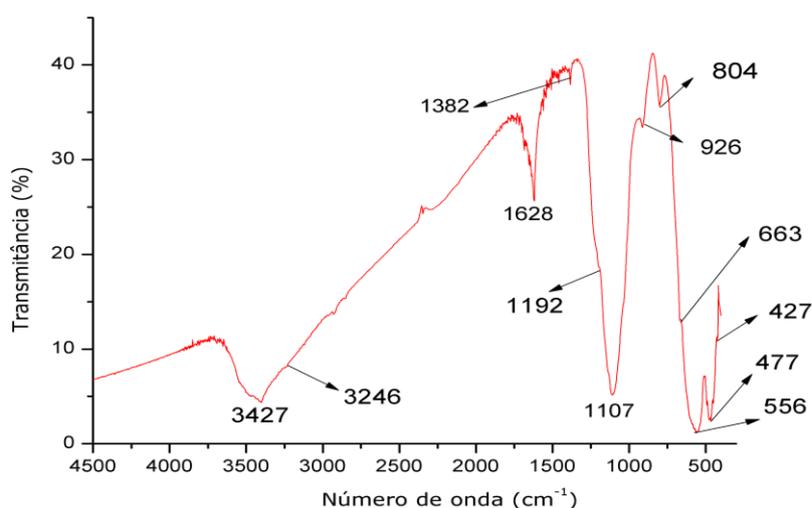


Figura 5.24 Espectro FTIR do rejeito Moa de 4500 - 400 cm^{-1} .

Nos espectros de FTIR das amostras de Moa e Moa Caron ocorreram vibrações entre 3400-3600 cm^{-1} , com uma banda proeminente cerca a 3430 cm^{-1} aproximadamente e correspondente ao grupo hidroxila (OH^-). No caso do espectro de Nicaro Caron é possível observar uma deflexão leve no espectro próximo aos 3400 cm^{-1} , embora não seja uma banda visivelmente marcada. Esta banda é característica da água absorvida. Outras vibrações referentes ao grupo da hidroxila podem ser visualizadas em 1628 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} nos espectros das três amostras de rejeitos.

Pode ser observada, nos espectros das amostras de rejeitos, a presença de várias bandas na região de 1200-400 cm^{-1} . Nesta região, as bandas correspondem às vibrações metal - oxigênio ou não metal - oxigênio dos minerais presentes como são as vibrações Fe-O, Si-O e S-O; conseqüentemente pode surgir o solapamento das bandas principais de algumas fases mineralógicas.

Entretanto, atendendo a origem artificial das amostras assim como a complexidade estrutural, dada pela variedade de minerais presentes e a baixa cristalinidade que foi mostrada na DRX, é muito difícil fazer uma identificação de minerais a partir somente do espectro FTIR. Conseqüentemente, o tratamento do espectro FTIR estará encaminhado à identificação dos grupos responsáveis pelas bandas observadas, embora possa ser possível identificar algum mineral.

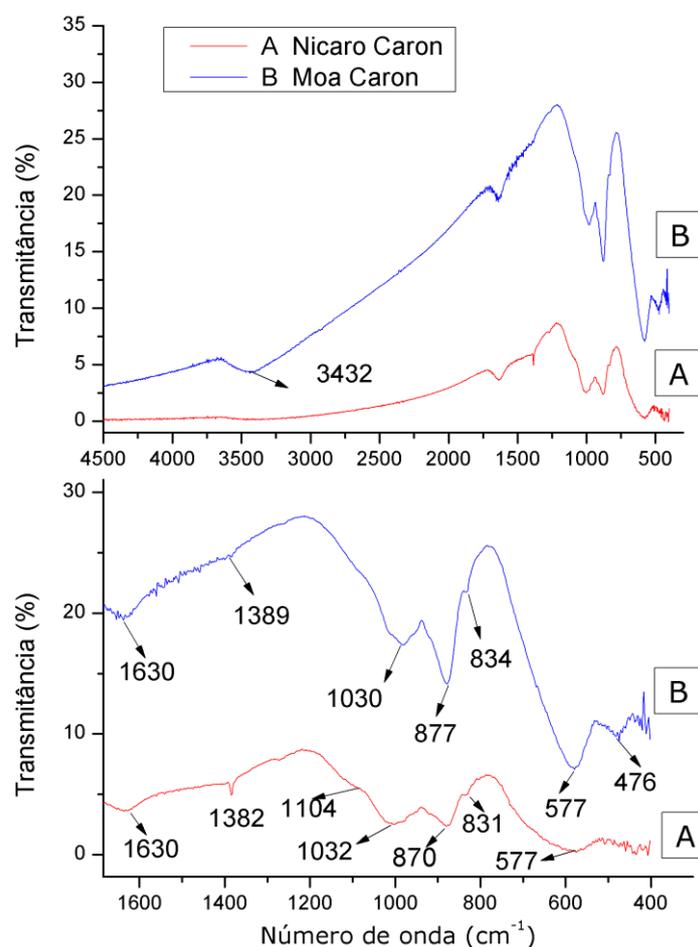


Figura 5.25 Espectros FTIR dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron de 4500-400 cm^{-1} e ampliação de 1750-400 cm^{-1} .

Na DRX das amostras de rejeitos não foi possível identificar a presença de quartzo, embora fosse quantificado o SiO_2 pelo método de ICP-AES em valores próximos ao 16-21 % como será apresentando nas análises químicas. De acordo com Beutelspacher & Van der Marel (1976) o espectro infravermelho do quartzo apresenta uma banda de absorção forte que aparece na faixa de 900 a 1200 cm^{-1} , e pode ser atribuída às ligações assimétricas do grupo Si-O-Si. A segunda banda de absorção, que geralmente ocorre entre 400 e 550 cm^{-1} , pode caracterizar as vibrações das ligações O-Si-O e as bandas de intensidade média entre 600 e 800 cm^{-1} , as vibrações simétricas das ligações Si-O-Si, muitas vezes são responsáveis pela polimerização da estrutura. As principais bandas identificativa do quartzo acham-se na faixa de 780-800 cm^{-1} e 1082 cm^{-1} . Outras bandas se mostram em 1172, 692, 512 e 460 cm^{-1} aproximadamente.

Segundo Musić *et al.* (2010) quando a sílica amorfa ou quartzo amorfo (SiO_2) é quem está presente, a formação das bandas muda o espectro típico do quartzo. A Fig. 5.26 mostra o espectro FTIR de SiO_2 amorfo. A presença de sílica amorfa é indicada mediante uma banda muito intensa na faixa de $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, com maior intensidade em 1111 cm^{-1} e a existência de uma deflexão suave (cotovelo) em 1188 cm^{-1} . Outra banda importante aparece em 3246 cm^{-1} indicando as vibrações de estiramento do grupo Si-OH (silanol), onde a presença do grupo silanol está relacionada à água de enlace. A banda em 956 cm^{-1} é indicativa também do grupo silanol.

Analisando os espectros das amostras, no caso de Moa (Fig. 5.24) pode ser observado a mesma forma de banda da Fig. 5.26, ou seja, uma banda muito intensa em 1107 cm^{-1} com um pequeno cotovelo em 1192 cm^{-1} o que pode indicar a presença de quartzo amorfo. A banda em 926 e 1192 cm^{-1} pode ser indicativa também do grupo silanol. A banda de 804 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações simétricas de estiramento do enlace Si-O-Si, entretanto a banda de 477 cm^{-1} pode ser a vibração de enlace O-Si-O. As bandas de 804 e 477 cm^{-1} podem, além de indicar a presença de quartzo amorfo, indicar também a presença de certas quantidades menores de quartzo.

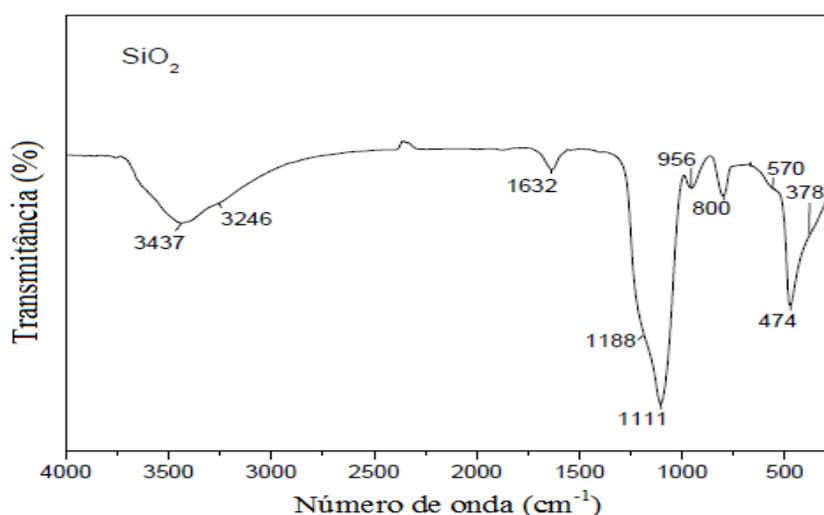


Figura 5.26 Espectro FTIR de sílica amorfa (Modificado de Musić *et al.*, 2010).

Para as amostras de Moa Caron e Nicaro Caron (Fig. 5.25) os espectros variam levemente com respeito à amostra de Moa (Fig. 5.24). A presença de quartzo amorfo é menos marcada, somente justificada pelas bandas de 1104 , 834 e 476 cm^{-1} no caso da mostra de Moa Caron e de 831 cm^{-1} na amostra de Nicaro Caron. Análoga à amostra de Moa, essas bandas podem, além de indicar a presença de quartzo amorfo, indicar também a presença de certas quantidades menores de quartzo. Por outro lado, as bandas em 1032 e 1030 cm^{-1} podem estar mascarando a presença de quartzo (1082 cm^{-1}).

As principais fases mineralógicas identificadas pela DRX nas amostras estão constituídas pelos óxidos de ferros como hematita, magnetita e maghemita, além da lepidocrocita em menor proporção. De acordo com Beutelspacher & Van der Marel (1976) o espectro da maghemita é

pouco desenvolvido, o da magnetita apresenta bandas de baixa intensidade e a hematita apresenta as mesmas bandas comuns para todos os óxidos de ferro, embora possa não mostrar nenhuma delas com exceção das bandas em 463 e 425 cm^{-1} que geralmente aparecem nos espectros. A amostra de Moa apresenta bandas em 663, 556 e 427 cm^{-1} que permitem indicar a presença de hematita. Já nas amostras de Moa Caron e Nicaro Caron as bandas em 1030, 1032, 877, 870 e 577 cm^{-1} permitem indicar a presença de maghemita, sem que se possa indicar ausência ou presença da magnetita pelo pobre desenvolvimento das bandas do espectro. Um aspeto interessante encontra-se na banda de 1030 e 1032 cm^{-1} das amostras de Moa Caron e Nicaro Caron devido a que esta banda tem uma forma comprida, o que pode mascarar a banda correspondente ao quartzo (1082 cm^{-1}). Outras vibrações correspondentes a óxidos, hidróxi-óxidos e silicatos identificados na DRX também podem ter suas bandas mascaradas resultando nesses tipos de espectros de bandas bem compridas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-FÍSICA

Na Tab. 5-19 e Tab. 5-20 mostram-se os resultados das análises químicas obtidas pelos métodos de ICP-AES e FRX das amostras de rejeitos. As análises químicas dos rejeitos mostram elevados conteúdos de ferro (maior do 50 % para cada um deles) justificando os valores elevados de ρ_s destas amostras. O ferro se encontra principalmente na forma de hematita, magnetita e maghemita como foram identificadas pela DRX.

Tabela 5-19 Composição química dos rejeitos determinada pelo ICP-AES.

Composto	Moa (%)	Moa Caron (%)	Nicaró Caron (%)
CaO	3,985±0,095	0,467±0,094	0,532 ±0,084
MgO	0,332±0,002	3,226 ± 0,154	4,260±0,039
TiO ₂	0,176±0,004	0,157±0,015	0,183±0,007
Fe ₂ O ₃	65,480±0,634	58,313±0,221	61,578±0,481
Al ₂ O ₃	6,632±0,185	12,209±4,619	7,385±0,791
SiO ₂	19,281±0,491	20,798±5,229	19,874±0,966
SrO	0,009±0,003	n.i	n.i
BaO	n.i	0,029±0,041	n.i
V ₂ O ₃	0,068±0,006	0,099±0,004	0,120±0,003
Cr ₂ O ₃	3,159±0,189	2,717±0,267	3,998±0,256
Mo ₂ O ₃	0,012±0,005	0,018±0,012	0,025±0,013
MnO	0,179±0,000	0,768 ±0,377	0,516±0,014
CoO	0,003±0,001	0,080 ±0,006	0,112±0,002
NiO	0,055±0,003	0,337 ±0,037	0,662±0,017
CuO	0,027±0,001	0,061 ±0,014	0,031±0,008
ZnO	0,018±0,001	0,089 ±0,008	0,057±0,003
CdO	n.i	0,018 ±0,010	n.i
P ₂ O ₅	0,524±0,032	0,491±0,040	0,606±0,007
PbO	0,060±0,008	0,121±0,031	0,061±0,002
n.i: não identificado			

As diferenças dos resultados obtidos pelo ICP-AES e FRX são consequências das mesmas diferenças técnicas entre ambos métodos e, porém podem ser satisfatoriamente explicadas, embora não sejam diferenças marcadas ou sujeitas a controvérsias entre ambos métodos. Os elementos ou compostos mais significativos em quantidades menores que o ferro são: manganês, cromo, níquel e cobalto. Neste sentido, as diferenças nos conteúdos de níquel e cobalto para os processos HPAL e ACL estão nas diferenças de ambos processos e a origem dos minérios.

Tabela 5-20 Composição química dos rejeitos determinada pela FRX.

Espécie Química	Moa (%)	Moa Caron (%)	Nicaro Caron (%)	Espécie Química	Moa (%)	Moa Caron (%)	Nicaro Caron (%)
SiO ₂	6,00	13,26	10,64	Al ₂ O ₃	6,20	9,32	6,71
MgO	0,60	5,98	8,07	Fe ₂ O ₃	69,13	68,94	71,72
CaO	3,95	0,13	0,12	Na ₂ O	0,04	0,04	0,00
K ₂ O	0,02	0,01	0,01	TiO ₂	0,16	0,15	0,18
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,03	MnO	0,36	1,07	1,06
Rb ₂ O	0,23	0,34	0,26	SrO	0,04	0,00	0,00
P.F. (%) (1000 °C)	13,25	0,74	1,21	Total (%)	99,99	99,99	100,00
Sr (%)	0,03	0,00	0,00	Rb (%)	0,10	0,15	0,12

5.3.1 ANÁLISES TÉRMICAS COM AQUECIMENTO CONTROLADO

Na Fig. 5.27 observar-se as curvas TG/DTA do rejeito de Moa obtidas em atmosfera de N₂. Da análise da curva de DTA observa-se um primeiro pico endotérmico em 120,49 °C, correspondente à perda das duas moléculas de água constitucional do gesso (CaSO₄.2H₂O). Neste sentido, a formação do hemihidrato (α -CaSO₄.½H₂O) não foi verificada como consequência da inexistência de um segundo pico característico a 150 °C, e o elevado grau de simetria da forma do pico que justifica a conclusão da desidratação numa só etapa. Este comportamento pode ser atribuído também como resultado da granulometria bem fina do gesso presente na amostra do rejeito, aumentando a superfície específica e a velocidade da reação de desidratação. Além disso, neste tipo de comportamento pode ser percebida a influência do caráter parcialmente amórfico presente na estrutura cristalina do gesso. Outra possível causa da ausência do segundo pico característico a 150 °C pode ser a presença simultânea de α - e β -hemihidrato, o que pode provocar um único pico endotérmico pero geralmente com características assimétricas.

A curva de TGA mostra uma perda de massa de 0,386 mg associada ao primeiro efeito endotérmico, indicando a presença de 11,98 % de gesso neste rejeito. A perda de massa de 0,97 % da amostra até os 100 °C corresponde à água adsorvida superficialmente na amostra.

O segundo efeito endotérmico entre as temperaturas 277,3 e 358,6 °C ($\Delta T = 81,3$ °C) e cujo máximo encontra-se a 320,57 °C, pode ser associado ao processo de desidratação da jarosita

[$K_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$]. Este mineral teoricamente contém uns 10,78 % de H_2O , embora na curva de TGA não exista um efeito bem definido da perda de massa correspondente ao intervalo das temperaturas já dito, existe uma perda de massa de 0,1694 mg. A perda de massa corresponde a 1,5715 mg de jarosita, quantidade que representa 10,20 % de esta substância na amostra inicial.

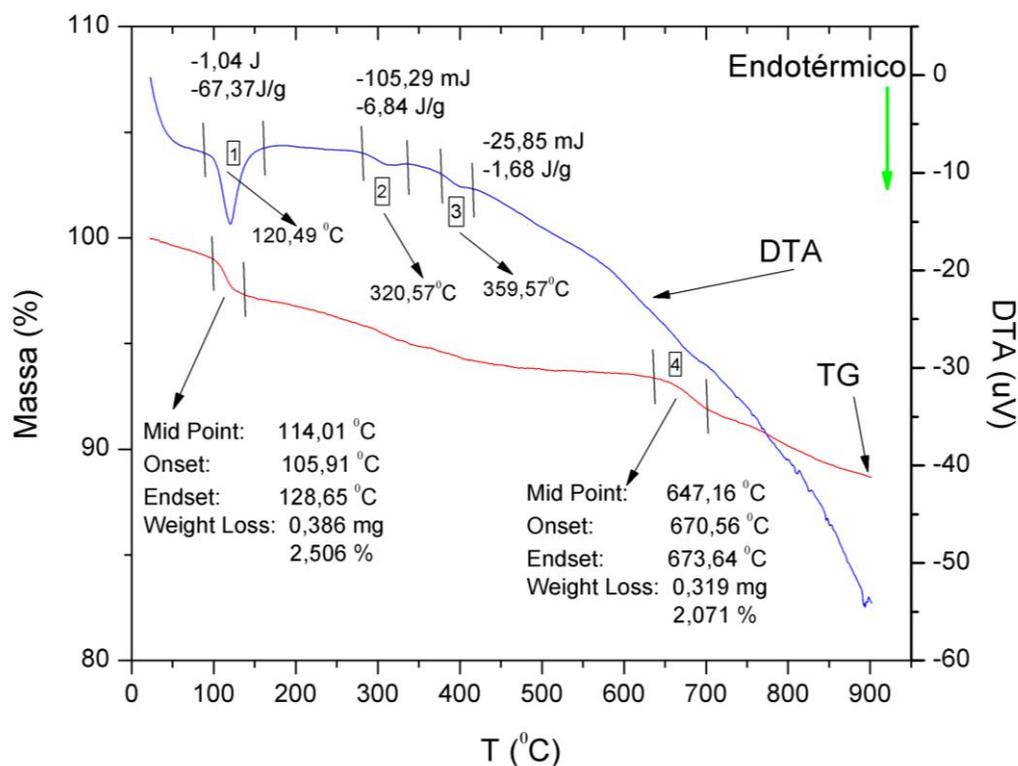


Figura 5.27 Curva TG/DTA do rejeito de Moa na atmosfera de N_2 .

O terceiro efeito endotérmico se encontra entre as temperaturas 358,6 e 420,7 °C ($\Delta T = 62,1$ °C) tendo seu máximo aos 359,57 °C. Este efeito térmico pode ser atribuído à desidratação do mineral alunita [$KAl_3(SO_4)(OH)_6$]. Neste intervalo de temperatura se registra uma perda de massa de 0,10369 mg que corresponde a 5,16 % de alunita na amostra inicial.

O quarto efeito endotérmico corresponde ao desprendimento de SO_3 da jarosita num intervalo de temperaturas entre 647,29 e 689,16 °C, cujo máximo se apresenta aos 668,20 °C. A perda de massa associada é de 0,319 mg e justifica a quantidade de jarosita calculada pelo desprendimento da água. Também é importante considerar que a atmosfera inerte (N_2) pode influir na obtenção dos máximos das temperaturas de formação de SO_3 , ou seja, pode provocar o deslocamento dos máximos de temperatura a valores inferiores. Além disso, é bem provável que a decomposição da alunita aconteça a temperaturas superiores ao do registro térmico.

Na Fig. 5.28 observam-se as curvas TG/DTA das amostras de Moa Caron e Nicaro Caron obtidas em atmosfera de N_2 e ar sintético. Todas as curvas mostram-se semelhantes, entretanto, são bem diferentes, quando comparadas com as curvas TG/DTA da amostra de Moa (Fig. 5.24). As curvas TG da Fig. 5.28 não apresentam mudanças apreciáveis tanto na atmosfera de N_2 como

atmosfera de ar sintético. No caso das curvas DTA, observa-se uma deflexão na curva com forma de banda alargada e ligeiramente exotérmica. Consequentemente com isto, procurou-se dar uma explicação do comportamento térmico baseando-se na mineralogia das amostras.

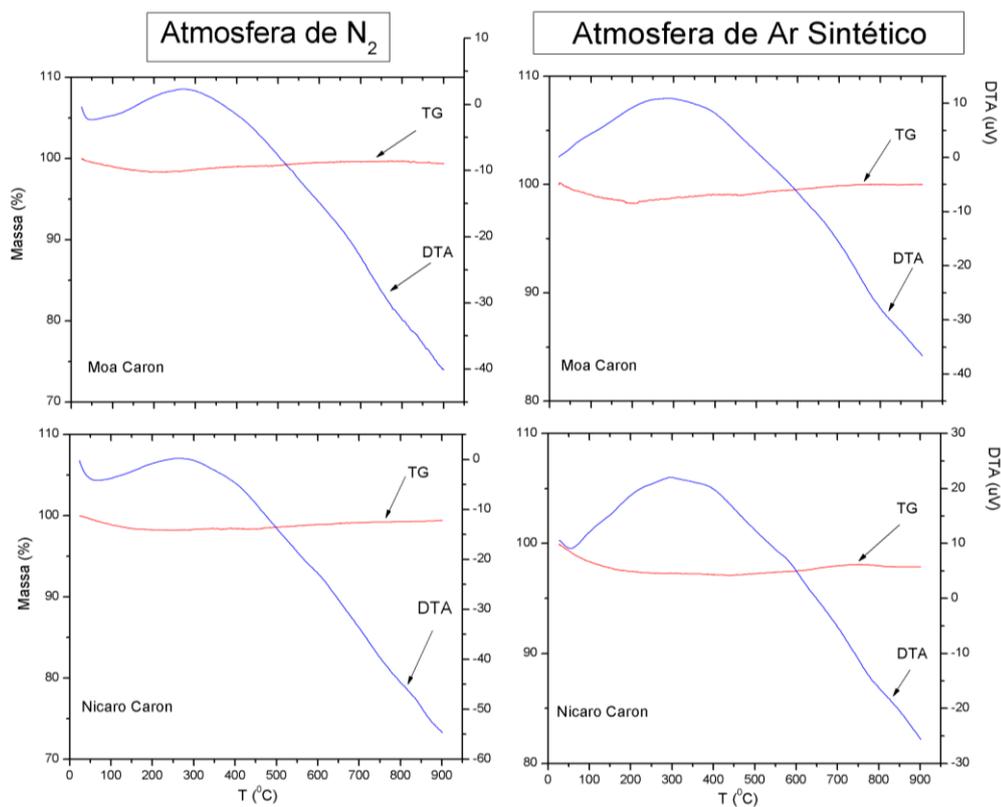


Figura 5.28 Curvas TG/DTA dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron.

Verificou-se nos difratogramas que a principal fase mineralógica nas amostras dos processos Caron foi magnetita com elevado grau de desordem e, sabe-se que a magnetita possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inversa, $A_{IV}[AB]_{VI}O_4$, onde os íons de O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada, gerando dois tipos de sítios de coordenação, a tetraédrica (IV) composta por quatro íons de oxigénio, e a octaédrica (VI), composta por seis íons de oxigénio (Fig. 5.29).

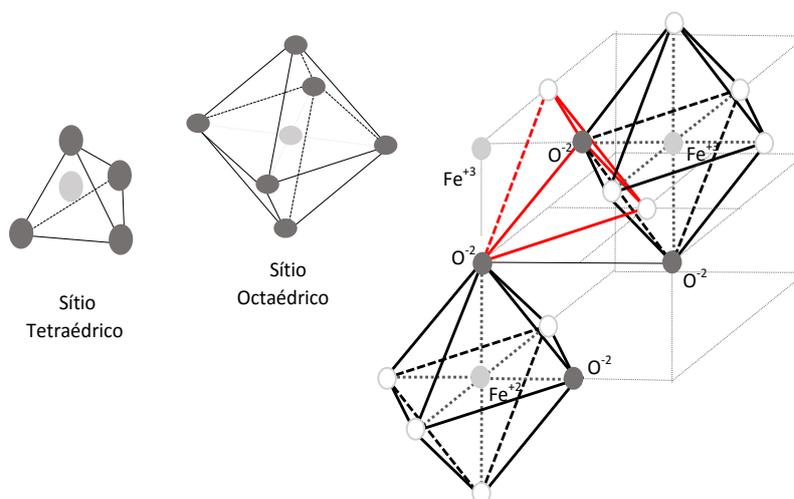


Figura 5.29 Estrutura cristalina espinélio da magnetita.

Nos interstícios tetraédricos (IV), posicionam-se os íons férricos (Fe^{3+}) e nos interstícios octaédricos (VI), posicionam-se em quantidades iguais de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} resultando assim em 24 cátions, sendo 16 íons de Fe^{3+} e 8 de Fe^{2+} , representada pela fórmula molecular $\{(8\text{Fe}^{3+})_{\text{IV}}[(8\text{Fe}^{2+})(8\text{Fe}^{3+})]_{\text{VI}}\text{O}_{32}\}$, organizando-se em 8 fórmulas moleculares, obtendo-se a célula unitária da magnetita. Para uma magnetita perfeita o número de átomos do Fe^{3+} é igual ao dobro do Fe^{2+} , porém frequentemente este óxido apresenta uma estrutura não estequiométrica (Cullity & Stock, 2014; Cornell & Schuwertmann, 1996; Costa, 2013).

Por outro lado, as regras da relação dos raios dos cátions que podem ocupar os sítios octaédricos e tetraédricos, predizem que os sítios octaédricos devem estar ocupados pelos cátions menores. Devido às semelhanças dos raios atômicos de cátions nos interstícios octaédricos (VI) como tetraédricos (IV), é de supor que vários cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} podem ser substituídos isomorficamente por outros cátions de acordo com os valores dos raios atômicos apresentados na Tab. 5-21.

Tabela 5-21 Raios atômicos de diferentes cátions em sítios octaédricos e tetraédricos (Modificado de Cornell & Schuwertmann, 1996).

Cati3n / (Z)	Raio do M^{n+} (Å) e Sítios (IV e VI)		Cati3n / (Z)	Raio do M^{n+} (Å) e Sítios (IV e VI)	
	Goldschmidt (1926)	Whitaker & Muntus (1970)		Goldschmidt (1926)	Whitaker & Muntus (1970)
Fe^{2+} (26)	0,82 (IV)	0,69 (VI)	Co^{3+} (27)	0,64 (VI)	0,61 (IV)
Fe^{3+} (26)	0,67 (VI)	0,63 (IV)	Cr^{2+} (24)	0,83 (IV)	0,70 (VI)
Co^{2+} (27)	0,82 (IV)	0,73 (VI)	Cr^{3+} (24)	0,64 (VI)	0,68 (IV)
Obs. Z: n3mero at3mico			Ni^{2+} (28)	0,78 (IV)	0,77 (IV)

As substitui33es somente s3o poss3veis se as diferen3as dos raios at3micos dos metais em considera33o ao Fe^{n+} encontram-se abaixo do 15 %. As diferen3as entre os raios at3micos podem ser calculadas atrav3s da Eq. 5.6, onde $r_{\text{Fe}^{n+}}$ representa o raio dos c3t3ons Fe^{n+} e $r_{\text{M}^{n+}}$ o raio dos c3t3ons de qualquer outro metal M^{n+} .

$$\left[\left| \frac{(r_{\text{Fe}^{n+}}) - (r_{\text{M}^{n+}})}{r_{\text{Fe}^{n+}}} \right| \times 100 \right] \quad (5.6)$$

A forma da curva DTA indica a presen3a de estruturas cristalinas de baixa cristalinidade, como pode ser conferido nos difratogramas da Fig. 5.16, Fig. 5.17 e Fig. 5.18, em que com o aumento da temperatura sofrem um processo de reordenamento estrutural dos c3t3ons em sítios tetraédricos e octaédricos da magnetita. Nas proximidades dos 600 °C o ordenamento deve ser maior, e j3 a partir dos 850 °C deve existir uma tend3ncia 3 transform33o de magnetita em hematita. Este processo irrevers3vel est3 fundamentado nas varia33es de entropia deste sistema que se encontra com uma estrutura desordenada, precisando alcan3ar estruturas cristalinas de maior estabilidade, fato que justifica a aus3ncia de mudan3as no TG.

5.4 ANÁLISES GEOQUÍMICAS

Os parâmetros de pH, condutividade elétrica, potencial de oxidação-redução e a carga da partícula influenciam nos processos de adsorção e dessorção de metais em sólidos porosos como é o caso dos rejeitos. De acordo com Rodríguez (2002) as mudanças nos valores de pH, por exemplo, controlam a mobilidade dos solutos no meio poroso. Na Tab. 5-22 são apresentados os resultados desses parâmetros.

De acordo com os dados da Tab. 5-22, pode-se observar um caráter ácido na amostra de Moa e ligeiramente ácido nas amostras dos processos Caron. Sabe-se que cada metal possui seu valor de pH característico no qual ocorre a transição das formas solúvel para a precipitada, além dos processos de adsorção-dessorção em sólidos porosos em que o pH diminui e os metais tornam-se mais móveis. Observa-se que os rejeitos têm uma elevada disponibilidade de liberar metais ao meio em quando em contato com a água pela geração de um pH ácido ou ligeiramente ácido, fato corroborado pelos estudos de Rodríguez (2002) nesses rejeitos.

O potencial de oxidação-redução é outro fator considerado na mobilidade dos metais. Observam-se na Tab. 5-22 os valores positivos e elevados do Eh, os quais geram condições oxidantes para o meio aquoso, favorecendo a liberação de metais a partir da formação de espécies solúveis ou a precipitação de outras. Para a condutividade elétrica, os altos valores apresentados refletem a quantidade de sais dissolvidas presente no extrato analisado.

Tabla 5-22 Parâmetros físico-químicos das amostras de rejeitos.

Amostra	pH	Eh (mV)	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Pzeta (mV)
Moa	$4,10 \pm 0,01$	$419,03 \pm 0,06$	$787,33 \pm 1,5$	$1,39 \pm 0,04$
Moa Caron	$6,46 \pm 0,01$	$319,67 \pm 0,58$	$671,67 \pm 1,5$	$-10,37 \pm 0,01$
Nicaró Caron	$6,50 \pm 0,01$	$316,33 \pm 1,16$	$668,33 \pm 1,5$	$-8,94 \pm 0,02$

A medida do potencial Zeta (Pzeta) é com frequência a chave para compreender processos de dispersão e agregação em aplicações tão diversas quanto a purificação de água como formulações de cerâmicas e tintas, cimentos e agregados, etc.; embora o pH seja quem determina a carga superficial da partícula sólida que formam o meio poroso pela dissolução preferencial de íons na superfície. O mecanismo de geração de cargas na superfície de um sólido, geralmente aplicável em sistemas como óxidos, silicatos e sais semissolúveis, é a formação e subsequente dissociação de grupos com superfície ácida ou básica. Na Tab. 5-22 podem ser observados os valores negativos do Pzeta nas duas amostras de rejeitos com pH ligeiramente ácido (Moa Caron e Nicaro Caron), o que caracteriza as partículas sólidas desses rejeitos como partículas carregadas negativamente na superfície. Já o rejeito de Moa com pH ácido apresenta valor de Pzeta positivo.

De acordo com Cornel & Schwertmann (1996) a carga superficial de um óxido metálico, por exemplo, resulta de equilíbrios ácido-base e depende do pH e da força iônica do meio; ou seja, dependendo do pH, a carga de superfície poderá ser positiva (pH ácido) ou negativa (pH básico). Também outra característica da superfície de um óxido é o seu ponto de carga nula (PCZ). O PCZ está caracterizado pelo valor de pH do meio para o qual a carga superficial se anula; sendo para um valor de pH menor que o PCZ a carga positiva e para um valor de pH maior que o PCZ a carga é negativa. Comumente o termo IEP (ponto isoelétrico) também é empregado na literatura para designar condições de pH onde as cargas positivas e negativas da superfície se anulam. No entanto, os dois termos fazem referência a conceitos diferentes e a diferença entre eles reside no número de sítios ionizados quando a carga se anula; ou seja, na força relativa dos ácidos MOH e MOH_2^+ e das bases MOH e MO^- .

Nas amostras de rejeitos os minerais prevaletentes são óxidos e hidróxi-óxidos de ferro segundo os resultados da DRX e da composição química, por tanto o comportamento do Pzeta vai ser influenciado maioritariamente por esses minerais. A hematita, por exemplo, apresenta ponto isoelétrico próximo do pH 6,7. Abaixo e acima deste valor de pH as cargas superficiais das partículas desse mineral é positiva e negativa, respectivamente (Fuerstenau & Han, 2002; Sposito, 1984). A Fig. 5.30 mostra a superfície hidratada e não carregada da hematita assim como uma representação esquemática do mecanismo pelo qual a carga superficial é estabelecida. Esse processo acontece através da adsorção dos íons H^+ e OH^- de forma específica, ou dissociação de sítios da superfície que podem assumir uma carga negativa ou positiva. A superfície do sólido pode adquirir carga pela substituição eletrolítica, onde a troca de um elemento é responsável pela mudança da característica elétrica da superfície deste mineral. No caso da magnetita também a adsorção dos íons H^+ e OH^- causa alterações na química de superfície e no Pzeta, como ilustrado na Fig. 5.31.

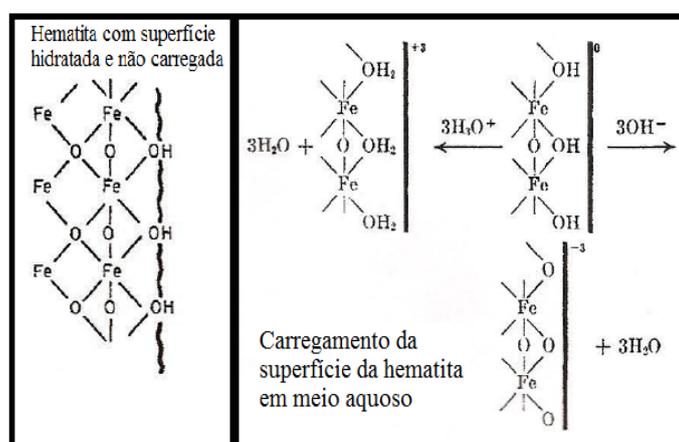


Figura 5.30 Representação esquemática do carregamento da superfície da hematita em meio aquoso (Modificado de Sposito, 1984).

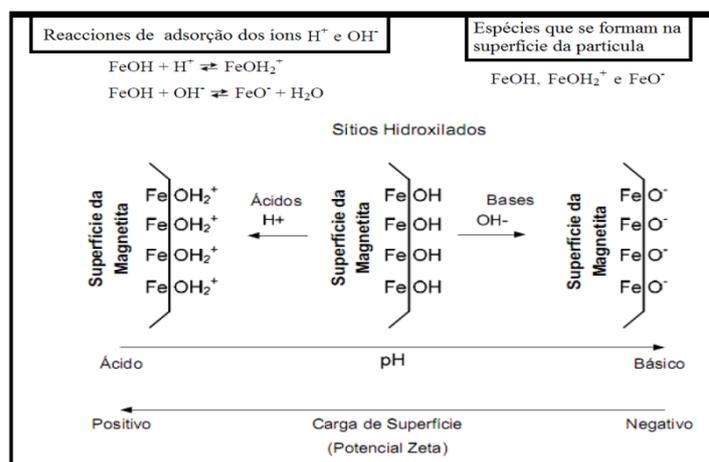


Figura 5.31 Representação esquemática do carregamento da superfície da magnetita em meio aquoso (Modificado de Carlson, 2010).

Das análises da Fig. 5.30 e Fig. 5.31 pode-se concluir que as mudanças no pH conseguem que as superfícies da hematita e da magnetita tornam-se hidratadas formando assim vários sítios hidroxilados. Entretanto os sítios hidroxilados formaram grupos OH_2^+ ou O^- e conseqüentemente, gerar uma alteração na carga superficial. Este tipo de comportamento evidencia o caráter anfotérico dos óxidos de ferros hidratados, os quais podem atuar como ácido ou base, dependendo do pH inicial do sistema.

5.4.1 ENSAIO DE SOLUBILIZAÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SIMPLES

O teste de solubilização consiste em analisar a liberação metálica em condições geradas apenas pelo contato da água com o rejeito em um período determinado (sete dias pela norma NBR 10.006:2004); enquanto o ensaio de lixiviação avalia a mesma liberação metálica, porém em um curto período de tempo sobre condições de constante agitação num meio ácido. A fortaleza do meio ácido varia dependendo da solução de extração, o seja, ligeiramente ácido no caso do TCLP (buffer de acetato) e ácido no caso do SPLP (buffer de uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico).

O ensaio de solubilização, juntamente com os de lixiviação do TCLP e o SPLP tiveram como objetivo avaliar o grau de liberação dos metais potencialmente perigosos nos rejeitos. No desenvolvimento desses ensaios foram escolhidos aqueles metais que apresentavam maiores concentrações, de acordo com a caracterização química, e que podem considerar-se como potencialmente perigoso no meio ambiente. Os metais avaliados foram Fe, Al, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Zn e Pb. Na Tabela 5-23 se apresentam os resultados dos ensaios de solubilização, TCLP e SPLP aplicados aos rejeitos. As concentrações de metais foram comparadas com os valores preconizados das normas ABNT NBR 10.004:2004 e a norma cubana de deposição de águas residuais NC 27:2012. No Cap. 3 foi argumentado a necessidade de usar a NC 27:2012 para poder estabelecer os

valores limites de concentrações de metais ao meio ambiente em ensaios de solubilização e lixiviação.

Ao comparar os resultados obtidos no ensaio de solubilização com os valores preconizados nas normas referidas anteriormente (Tab. 5-23 e Fig. 5.32) verificou-se que a concentração de Mn no extrato solubilizado estava muito elevada nas três amostras de rejeitos analisadas. A concentração mais elevada foi verificada na amostra Moa (Fig. 5.32), sendo que esta estava 122 vezes (12,24 mg/L) acima do valor de referência para este metal (0,1 mg/L) segundo a norma ABNT NBR 10.004:2004. A norma cubana não tem referenciado o valor de concentração para o Mn. O comportamento do Mn nas amostras de Moa Caron e Nicaro Caron também foi 20 e 16 vezes acima respectivamente do valor de referência da norma ABNT NBR 10.004:2004. Outros metais que apresentam valores acima dos valores de referência das normas são o Al e Pb. Por exemplo, o Al só foi quantificado na amostra de Moa, sendo de 30 vezes acima do valor de referência da ABNT NBR 10.004:2004 (0,2 mg/L), embora o valor de 5,95 mg/L esteja abaixo do limite máximo permissível da norma NC 27:2012.

Tabela 5-23 Concentrações de metais (mg/L) nos ensaios de solubilização, TCLP e SPLP das amostras de rejeitos.

Metais	Moa			Moa Caron			Nicaro Caron			Normas de Referências	
	S	TCLP	SPLP	S	TCLP	SPLP	S	TCLP	SPLP	NBR 10.004: 2004	NC 27: 2012
Fe	0,95	1,45	2,92	0,24	0,51	1,91	0,31	0,57	1,97	0,3	NE
D. Est.	0,02	0,03	0,01	0,03	0,06	0,01	0,01	0,02	0,02		
Al	5,95	9,87	14,56	n.i	0,03	0,19	n.i	0,03	0,18	0,2	10,0
D. Est.	0,02	0,02	0,03	n.i	0,01	0,01	n.i	0,01	0,01		
Ni	0,57	2,83	4,26	0,10	0,25	1,33	0,12	0,27	1,31	NE	NE
D. Est.	0,03	0,05	0,09	0,02	0,03	0,05	0,01	0,02	0,02		
Co	0,73	1,28	2,56	0,04	0,05	0,83	0,03	0,04	0,71	NE	NE
D. Est.	0,05	0,02	0,04	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02		
Cr total	0,04	0,05	0,52	n.i	n.i	0,26	n.i	n.i	0,25	0,05	2,0
D. Est.	0,01	0,01	0,03	n.i	n.i	0,01	n.i	n.i	0,01		
Mn	12,24	55,43	95,99	1,97	3,60	14,05	1,63	3,39	13,97	0,1	NE
D. Est.	0,29	2,27	2,73	0,05	0,06	0,05	0,03	0,01	0,01		
Pb	0,08	0,17	0,36	0,16	0,23	0,44	0,10	0,21	0,34	0,01	1,0
D. Est.	0,04	0,06	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01		
Zn	0,19	0,41	0,86	0,05	0,22	0,52	0,05	0,19	0,46	5,0	5,0
D. Est.	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00		
Cu	0,16	0,52	0,96	0,05	0,18	0,43	0,04	0,14	0,37	2,0	5,0
D. Est.	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00		

NE: não especificado; n.i: não identificado, D. Est.: Desviação Estándar.

No caso do Pb todas as amostras apresentam valores acima da ABNT NBR 10.004:2004 (0.01 mg/L), sendo de 8, 16 e 10 vezes acima do valor de referência para as amostras de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron respectivamente. O valor de referência da norma cubana NC 27:2012 considera esses valores dentro do valor normal. Outros metais de interesse são o Ni e o Co, mas eles não têm valores de referências estabelecidos em nenhuma das normas referenciadas no análises dos resultados. Os valores de Ni e Co obtidos nas amostras de rejeitos conforme Tab. 5-23, não são baixos quando comparados, por exemplo, com outros metais pesados presentes nas amostras, indicando que esses metais são solubilizados. De maneira geral, o ensaio de solubilização indicou que o Mn, Ni, Co e Pb contidos nos rejeitos de mineração não são inertes ao meio, sendo solubilizados em água em valores acima dos valores de referência das normas.

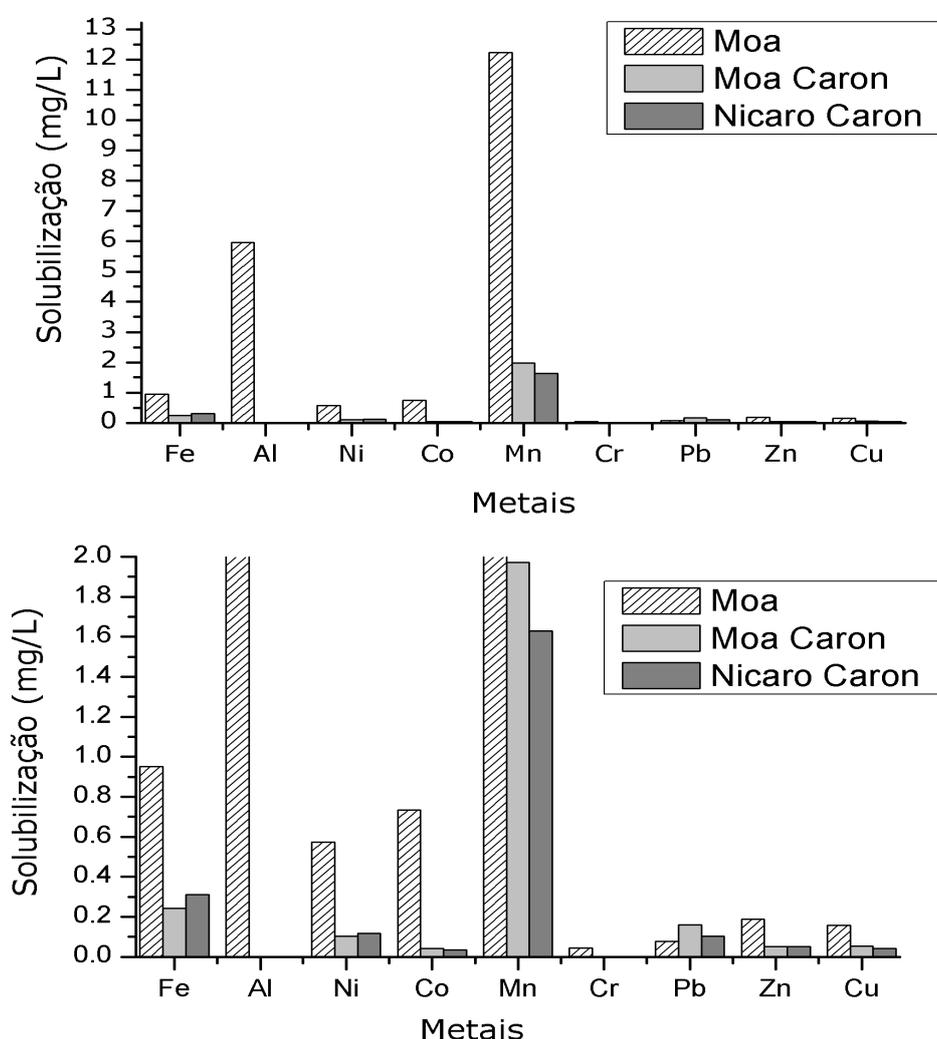


Figura 5.32 Concentrações dos metais no extrato de solubilização (gráfico superior) e uma ampliação da escala de 0 a 2 mg/L (gráfico inferior).

De acordo com o procedimento descrito para o ensaio TCLP (Sec. 4.2.4.3, Fig. 4.6), inicialmente foi determinada a solução de extração para ser empregada nesse ensaio para cada

rejeito. Para a amostra de Moa a solução de extração utilizada foi a N° 1 (pH $4,93 \pm 0,05$) e para as amostras de Moa Caron e Nicaro Caron a solução de extração utilizada foi a N° 2 (pH $2,88 \pm 0,05$). Após o ensaio, o pH foi medido novamente em cada extrato obtido. Os resultados mostraram uma diminuição no pH nos extratos das amostras de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron.

Segundo o método SPLP (Sec. 4.2.4.3, Fig. 4.7) as amostras foram submetidas a uma lixiviação que objetiva reproduzir uma condição mais real (pH da água da chuva), a partir de uma solução buffer de uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico. Além do pH, foram determinadas as concentrações dos metais Fe, Al, Ni, Co, Mn, Cr, Cu, Zn, Pb no extrato lixiviado para o método TCLP e o método SPLP (Tab. 5-23, Fig. 5.33 e Fig. 5.34). Também os valores de concentrações de metais obtidos nos extratos de lixiviação foram comparados com os valores preconizados das normas ABNT NBR 10.004:2004 e NC 27:2012.

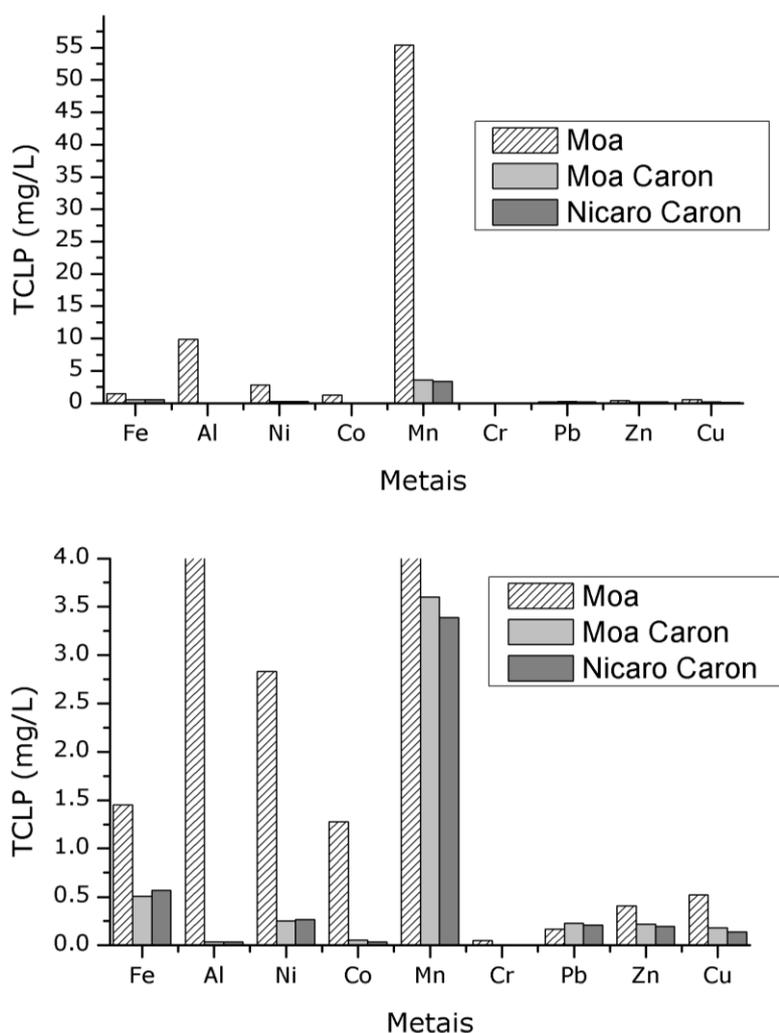


Figura 5.33 Concentrações dos metais no extrato de ensaio TCLP (gráfico superior) e ampliação da escala de 0 a 4 mg/L (gráfico inferior).

Comparando-se os resultados da Tab. 5-23 assim como as Fig. 5.32, Fig. 5.33 e Fig. 5.34, verificou-se que todos os rejeitos apresentaram uma lixiviação de metais que incrementa-se com o

poder de extração da solução empregada. Nota-se que a tendência ao incremento da liberação de metais vai no sentido: Ensaio de solubilização (H_2O) < Ensaio TCLP (Solução buffer de acetato) < Ensaio SPLP (Solução buffer de uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico). Ressalta-se que a amostra de Moa apresenta os maiores valores de liberação de metais tanto no ensaio de solubilização como nos ensaios de TCLP e SPLP. Resultados semelhantes foram observados por Rodríguez (2002) em ensaios a Batch para amostras de rejeitos de Moa Caron e Moa, onde o pH inicial das amostras define a massa de metal lixiviada em ensaios de lixiviação.

Observa-se que o Mn apresenta as maiores concentrações no extrato lixiviado tanto no TCLP como SPLP, assim como foi no ensaio de solubilização; enquanto não apresenta concentrações máximas estabelecidas na norma cubana NC 27:2012 para efetuação da comparação entre os valores (Tab. 5-23, Fig. 5.33 e Fig. 5.34). Nesse sentido só pode ser comparado com a norma ABNT NBR 10.004:2004, sendo os valores de concentração acima do valor referenciado para todas as amostras de rejeitos.

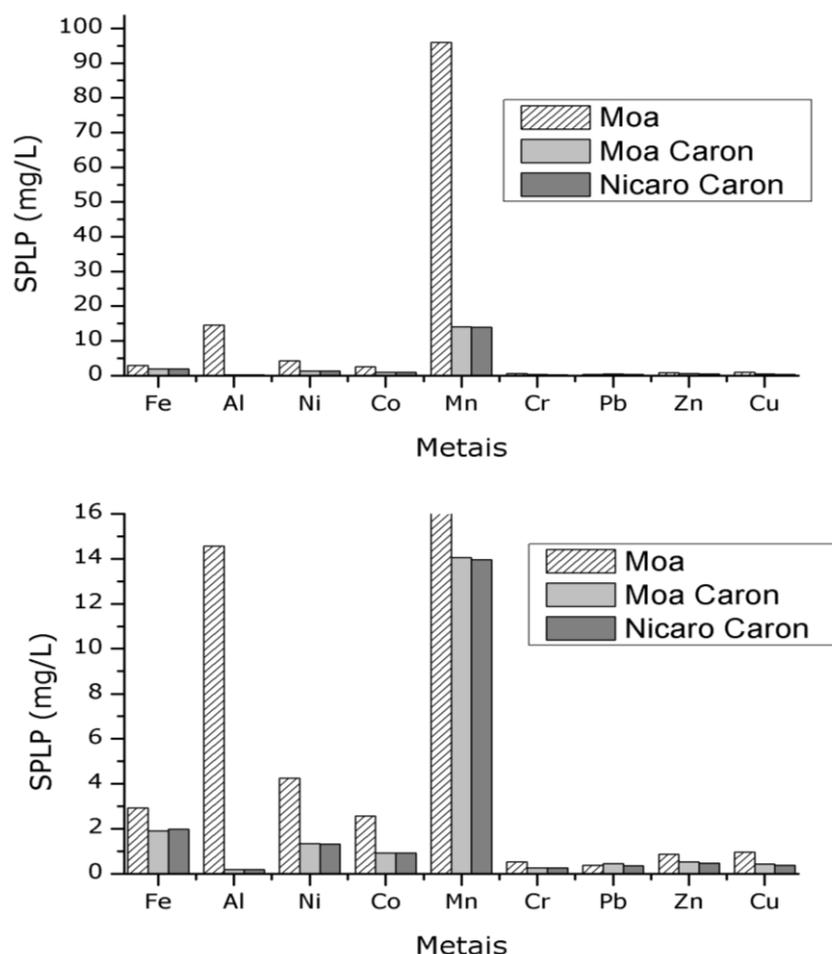


Figura 5.34 Concentrações dos metais no extrato do ensaio SPLP (gráfico superior) e ampliação da escala de 0 a 16 mg/L (gráfico inferior).

O Ni e Co também não apresentam valores de concentrações de referência nas normas ABNT NBR 10.004:2004 e NC 27:2012 para a comparação entre os valores obtidos no extrato lixiviado

(Tab. 5-23, Fig. 5.33 e Fig. 5.34). Para o Ni e o Co notou-se um aumento nos valores das concentrações do extrato lixiviado para todas as amostras. Por exemplo, a concentração do Ni no extrato da amostra de Moa Caron no ensaio TCLP e SPLP varia de 0,25 a 1,33 mg/L respectivamente, entretanto a concentração do Co varia no ensaio TCLP e SPLP de 0,05 a 0,83 mg/L respectivamente.

Quanto ao Pb, em todas as amostras os valores das concentrações no extrato lixiviado ultrapassou o valor preconizado na norma NBR 10004:2004 (0,01 mg/L), mas não na norma NC 27:2012 (1 mg/L) (Tab. 5-23, Fig. 5.30 e Fig. 5.31). Observa-se certa uniformidade na variação dos valores de concentração do Pb no extrato lixiviado para todas as amostras; ou seja, os valores de concentração variam numa faixa de 0,10 a 0,17 mg/L para o TCLP, entretanto o SPLP varia numa faixa de 0,34 a 0,44 mg/L.

As concentrações do Zn e o Cu, em todas as amostras, permaneceram abaixo do valor preconizado na norma ABNT NBR 10.004:2004 e NC 27:2012 (5 mg/L para o Zn e 2 mg/L para o Cu) (Tab. 5-23, Fig. 5.30 e Fig. 5.31), indicando baixa lixiviação. Analisando as determinações das concentrações totais dos metais, também foram observados baixos valores do Zn e Cu nas amostras de rejeitos.

Outros metais como o Fe e o Al também apresentaram valores consideráveis de concentração nos extratos lixiviados dos ensaios TCLP e SPLP, porém esses valores ainda foram muito superiores para a amostra de Moa (Tab. 5-23, Fig. 5.33 e Fig. 5.34). O Fe apresenta valores acima ao estipulado pela norma ABNT NBR 10.004:2004 (0,3 mg/L), sendo de 2,92 mg/L para a amostra de Moa no ensaio SPLP. A norma NC 27:2012 também não tem o valor do Fe preconizado. No caso do Al também foi mais lixiviado na amostra de Moa, obtendo-se valores bem acima do valor preconizado na norma ABNT NBR 10.004:2004 (0,2 mg/L) e da norma NC 27:2012 (10 mg/L) no ensaio SPLP.

As concentrações de Cr nos ensaios TCLP e SPLP também apresentam um aumento no valor da concentração do extrato da amostra de Moa acima do valor preconizado das normas. Somente nos extratos obtidos do SPLP das amostras de Moa Caron e Nicaro Caron pode-se quantificar o Cr, com valores de concentração acima dos valores preconizado na norma ABNT NBR 10.004:2004 (0,05 mg/L), porém abaixo do valor da concentração estipulada na norma NC 27:2012 (2 mg/L) (Tab. 5-23, Fig. 5.33 e Fig. 5.34). Esses valores de concentração do Cr no ensaio SPLP estão indicando uma lixiviação considerável desse metal por meio da solução gerada a partir de ácidos inorgânicos fortes e não a do buffer de acetato. Esse fato justifica a maior capacidade de extração da solução empregada no ensaio SPLP, o que permite simular melhor o processo de lixiviação numa condição mais real.

As altas concentrações de Fe, Al, Mn, Pb, Ni, Co, Pb e Zn obtidas nos ensaios TCLP e SPLP comprovaram a liberação desses metais para o ambiente, em condições relativamente ácidas. Nesse sentido, atendendo à classificação dos resíduos sólidos definidas pela norma ABNT NBR 10.004:2004 e a *Resolución No. 136 /2009 - Ley 81/1997 “Del Medio Ambiente”* da Republica de Cuba, os rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron são classificados como perigosos pelos riscos potenciais ao meio ambiente.

A norma ABNT NBR 10.004:2004 e a *Resolución No. 136 /2009 - Ley 81/1997 “Del Medio Ambiente”* da Republica de Cuba, estabelecem valores de concentrações limites para inúmeros composto químicos (orgânicos e inorgânicos) podendo ser classificados de acordo a sua periculosidade. Caso a concentração de algum elemento seja superior ao estipulado, o resíduo é classificado como perigoso. Para as amostras de rejeitos analisadas são vários os metais que ultrapassam os valores preconizados pelas referidas normas, sendo o Mn o mais lixiviado. Consequentemente, os ensaios desenvolvidos de solubilização assim como o TCLP e SPLP permitem classificar esses rejeitos como resíduo Perigoso – Classe I (pela norma ABNT NBR 10.004:2004) e como Perigosos – Categoria Ecotóxico (*Resolución No. 136 /2009 - Ley 81/1997 “Del Medio Ambiente”*) por apresentarem periculosidade ao meio ambiente.

5.4.2 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO E MOBILIDADE DE METAIS EMPREGANDO EXTRAÇÕES SEQUÊNCIAIS

O ensaio de extração sequencial teve como objetivo avaliar de forma indireta (uso do fracionamento sequencial) o potencial de mobilidade e biodisponibilidade dos metais considerados como contaminantes presentes nos rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron. Os esquemas de extrações sequenciais já foram empregados para amostras de rejeitos das barragens de Moa do processo ACL e HPAL por Rodríguez (2002), e para amostras de rejeitos do processo ACL de Moa por Cabrera *et al.* (2011).

A metodologia empregada por Rodríguez (2002) foi uma adaptação do método de Ma & Urem (1998), enquanto Cabrera *et al.* (2011) emprego o método desenvolvido por Silveira *et al.* (2006). Tanto o método Ma & Urem (1998) como o método de Silveira *et al.* (2006) foram aplicados a solos de pH ácidos e ricos em óxidos de ferro e manganês; porém permitiu encontrar uma semelhança entre os solos usados nesses estudos e os rejeitos justificando o uso do método de Silveira *et al.* (2006) nesta pesquisa. O método de Silveira *et al.* (2006) permite avaliar as fases “trocável”, “adsorvidas”, “ligadas à matéria orgânica”, “ligadas à óxidos de manganês”, “ligadas a óxidos ferro de baixa cristalinidade” e “ligadas a óxidos ferro cristalinos”, como comentado anteriormente na Sec. 4.2.4.4 (Tab. 4-1).

A finalidade da aplicação da extração sequencial foi avaliar a mobilidade dos metais considerados como contaminantes presentes nos rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron (fases mais disponíveis). A concentração total de cada elemento em cada fase de extração e para cada amostra de rejeito são detalhadas na Tab. 5-24, Tab. 5-25 e Tab. 5-26. A concentração total de cada elemento (expressada em mg/kg) foi determinada pela soma de todas as fases incluindo a concentração extraída do metal na fase residual.

Tabela 5-24 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Moa.

Metais	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Total*	Bd
Fe	1,31	49,78	2,17	144,9	48.549,44	97.471,16	11.288,70	157.506,65	51,09
D. Est.	0,04	0,05	0,02	1,18	1.058,20	1.414,18	1.057,79		
% Total*	0,00	0,03	0,00	0,09	30,82	61,88	7,17		
Al	8,11	458,24	118,85	203,60	1.145,83	4.238,05	10.536,37	16.709,05	466,35
D. Est.	0,06	0,10	0,12	3,13	236,22	710,67	977,05		
% Total*	0,05	2,74	0,71	1,22	6,86	25,36	63,06		
Ni	2,65	2,34	61,71	30,77	92,38	320,81	121,36	632,02	4,99
D. Est.	0,06	0,03	0,04	0,09	0,03	2,39	0,59		
% Total*	0,42	0,37	9,76	4,87	14,62	50,76	19,20		
Co	1,17	1,96	71,63	42,33	69,02	181,08	47,67	414,86	3,13
D. Est.	0,02	0,05	0,52	0,30	0,53	0,42	0,49		
% Total*	0,28	0,47	17,27	10,20	16,64	43,65	11,49		
Cr total	0,06	0,56	15,06	0,36	84,86	770,73	4.404,11	5.275,74	0,62
D. Est.	0,00	0,05	0,62	0,07	0,18	57,73	1.053,7		
% total	0,00	0,01	0,29	0,01	1,61	14,61	83,48		
Mn	55,35	26,81	25,17	18,68	18,11	44,42	6.641,36	6.829,89	82,16
D. Est.	0,41	0,56	0,28	0,73	0,19	0,23	1.007,90		
% Total*	0,81	0,39	0,37	0,27	0,27	0,65	97,24		
Pb	0,07	0,28	n.i	n.i	n.i	11,60	194,33	206,28	0,35
D. Est.	0,01	0,01	n.i	n.i	n.i	0,05	0,73		
% Total*	0,03	0,13	n.i	n.i	n.i	5,62	94,21		
Zn	0,33	2,33	0,01	n.i	0,61	45,47	81,86	130,60	2,65
D. Est.	0,05	0,06	0,00	n.i	0,01	0,50	0,48		
% Total*	0,25	1,78	0,01	n.i	0,47	34,81	62,68		
Cu	0,46	2,48	n.i	n.i	0,59	40,80	89,84	134,18	2,95
D. Est.	0,03	0,03	n.i	n.i	0,01	0,64	0,71		
% Total*	0,35	1,85	n.i	n.i	0,44	30,41	66,96		
Total	69,51	544,78	294,60	439,83	49.960,83	103.124,12	33.405,60		

D.Est.: Desviação estándar; Bd: Biodisponibilidade

Comprovou-se nos resultados da extração sequencial que as maiores concentrações dos diferentes metais analisados encontram-se associados aos óxidos (e hidróxidos) de ferro, principalmente aos óxidos (e hidróxidos) de ferro cristalino. Os resultados também correspondem

ao que foi observado na composição química total e DRX das amostras de rejeitos, o seja, a composição desses rejeitos está constituída basicamente por óxidos de ferro e alumínio. Resultados semelhantes foram reportados pelas pesquisas de Rodríguez (2002) em rejeito de Moa e Moa Caron, assim como por Cabrera *et al.* (2011) em rejeitos de Moa Caron.

Tabela 5-25 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Moa Caron.

Metais	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Total*	Bd
Fe	0,47	550,66	92,46	245,25	57.791,37	133.644,49	14.184,95	206.509,64	551,12
D. Est.	0,01	2,05	0,58	1,61	107,68	2.251,64	1.405,55		
% Total [‡]	0,00	0,27	0,04	0,12	27,98	64,72	6,87		
Al	0,02	128,70	222,21	15,05	417,51	8.235,01	11.703,03	20.721,53	128,72
D. Est.	0,00	0,54	4,47	0,04	3,15	658,21	1.057,29		
% Total [‡]	0,00	0,62	1,07	0,07	2,01	39,74	56,48		
Ni	0,18	45,59	24,66	185,49	344,38	1.388,67	103,67	2.092,62	45,76
D. Est.	0,01	0,35	0,05	0,56	1,73	390,95	5,51		
% Total [‡]	0,01	2,18	1,18	8,86	16,46	66,36	4,95		
Co	0,04	20,18	2,94	9,65	59,02	285,32	23,55	400,69	20,22
D. Est.	0,00	0,02	0,05	0,03	0,64	11,36	0,31		
% Total [‡]	0,01	5,04	0,73	2,41	14,73	71,21	5,88		
Cr total	n.i	0,19	2,99	1,33	975,90	2.753,33	5.444,45	9.178,19	0,19
D. Est.	n.i	0,01	0,02	0,01	16,66	174,92	1.002,71		
% Total [‡]	n.i	0,00	0,03	0,01	10,63	30,00	59,32		
Mn	2,58	21,22	25,05	184,53	18,11	3.909,99	1.615,69	5.777,18	23,80
D. Est.	0,01	0,20	0,07	3,11	0,19	1.048,78	246,10		
% Total [‡]	0,04	0,37	0,43	3,19	0,31	67,68	27,97		
Pb	0,17	1,25	n.i	n.i	0,04	15,27	495,67	512,40	1,42
D. Est.	0,03	0,02	n.i	n.i	0,01	0,51	2,89		
% Total [‡]	0,03	0,24	n.i	n.i	0,01	2,98	96,74		
Zn	0,28	2,60	0,08	n.i	1,32	46,14	551,52	601,95	2,88
D. Est.	0,04	0,53	0,00	n.i	0,02	2,37	61,05		
% Total [‡]	0,05	0,43	0,01	n.i	0,22	7,67	91,62		
Cu	0,16	2,44	0,05	n.i	0,83	33,47	386,77	423,71	2,60
D. Est.	0,01	0,04	0,00	n.i	0,21	3,65	5,70		
% Total [‡]	0,04	0,58	0,01	n.i	0,20	7,90	91,28		
Total	3,89	772,83	370,44	641,29	59.608,48	150.311,69	34.509,30		

D.Est.: Desviação estándar; Bd: Biodisponibilidade

Considerando que a biodisponibilidade está relacionada com a força da solução extratora (empregada em cada fase da extração sequencial) e com a solubilidade das fases presentes então, de acordo com Iavazzo *et al.* (2012), a biodisponibilidade do metal diminui na seguinte ordem: trocável (solúvel) > carbonatos > óxidos (reduzível) > matéria orgânica e sulfetos (oxidável) > residual. Também segundo Salomons (1995) a fase trocável é definida como de alta

biodisponibilidade aos seres vivos, sendo que as fases associadas aos óxidos/hidróxidos e matéria orgânica sejam classificadas como de média biodisponibilidade. Ainda segundo o autor a fase ligada à estrutura cristalina (fase residual) apresenta baixa disponibilidade, desta forma optou-se por não analisar tal fase através de uma digestão completa (HF, HCl e HNO₃) e somente uma digestão parcial (HCl e HNO₃).

Tabela 5-26 Concentrações de metais (mg/kg) no esquema de extração sequencial da amostra de rejeito de Nicaro Caron.

Metais	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Fase 6	Fase 7	Total*	Bd
Fe	0,44	543,33	80,84	261,93	54.124,70	130.311,16	15.184,95	200.507,35	543,77
D. Est.	0,02	2,39	0,63	4,58	3.425,11	5.596,93	1.290,50		
% Total*	0,00	0,27	0,04	0,13	26,99	64,99	7,57		
Al	0,02	121,29	217,21	12,38	424,17	7.245,69	11.036,37	19.057,13	121,31
D. Est.	0,00	1,01	1,83	0,61	4,08	714,34	1.262,58		
% Total*	0,00	0,64	1,14	0,06	2,23	38,02	57,91		
Ni	0,22	45,59	34,78	185,49	511,03	2.655,70	195,33	3.628,14	45,80
D. Est.	0,02	0,35	0,20	0,56	56,90	249,67	5,51		
% Total*	0,01	1,26	0,96	5,11	14,09	73,20	5,38		
Co	0,04	23,85	3,48	12,09	99,35	455,37	43,22	637,40	23,89
D. Est.	0,00	0,58	0,46	0,55	0,07	55,61	0,34		
% Total*	0,01	3,74	0,55	1,90	15,59	71,44	6,78		
Cr total	n.i	0,35	4,03	2,13	977,59	3.419,99	7.477,78	11.881,87	0,35
D. Est.	n.i	0,05	0,08	0,17	18,23	746,58	843,21		
% Total*	n.i	0,00	0,03	0,02	8,23	28,78	62,93		
Mn	2,17	18,53	22,38	179,71	15,37	3.545,33	1.086,67	4.870,16	20,70
D. Est.	0,02	0,46	0,53	7,33	0,05	1.038,34	78,50		
% Total*	0,04	0,38	0,46	3,69	0,32	72,80	22,31		
Pb	0,16	1,26	n.i	n.i	0,04	15,00	482,33	498,79	1,42
D. Est.	0,02	0,01	n.i	n.i	0,01	0,32	7,53		
% Total*	0,03	0,25	n.i	n.i	0,00	3,01	96,71		
Zn	0,24	2,77	0,07	n.i	1,32	42,81	528,19	575,40	3,00
D. Est.	0,05	0,47	0,01	n.i	0,02	3,75	49,28		
% Total*	0,04	0,48	0,01	n.i	0,23	7,44	91,80		
Cu	0,17	2,40	0,04	n.i	0,77	32,14	363,43	398,95	2,57
D. Est.	0,01	0,09	0,01	n.i	0,20	4,54	6,01		
% Total*	0,04	0,60	0,01	n.i	0,19	8,06	91,10		
Total	3,45	759,37	362,84	653,74	56.154,34	147.723,18	36.398,28		

D.Est.: Desviação estándar; Bd: Biodisponibilidade

É reconhecido que a simples determinação da concentração total de um determinado elemento, em uma amostra, não oferece informação adicional além da quantidade estocada. Hoje em dia, a biogeoquímica de um determinado poluente que adentra em um compartimento ambiental e determinada mais por sua forma de ligação específica e reatividade, do que por sua taxa de

acumulação. No caso das amostras dos rejeitos, observou-se uma distribuição marcada nas fases mais biodisponíveis, as quais potencializam a saída dos metais ao meio ambiente. Seguidamente serão detalhados os principais resultados da extração sequencial passo a passo.

Fase 1 (Fração Solúvel/Trocável): A fração de compostos solúvel, geralmente está associada aos minerais de sulfatos. Neste caso a solução empregada foi CaCl_2 (0.1M), a qual tem quase o mesmo comportamento da água destilada usada no ensaio de solubilização. A solução de CaCl_2 (0.1M) faz a solubilização dos metais em meio aquoso ajustando a força iônica do meio.

O rejeito de Moa apresenta maior capacidade de transferência de metais ao meio aquoso, entretanto os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron transferem pouca quantidade de metais. Esse comportamento foi também observado no ensaio de solubilização (Tab. 5-23). Verificou-se a importância do pH nos ensaios de solubilização, TCLP e SPLP onde foi maior a mobilidade dos metais no rejeito de características ácida (rejeito de Moa). Na Fase 1 o rejeito de Moa apresentou as maiores quantidades de metais extraídas quando comparado com os outros dois rejeitos onde foram mas limitadas.

Fase 2 (Fração adsorvida): Os metais gerados nas atividades antropogênicas geralmente estão adsorvidos de diferentes formas nas superfícies das partículas do meio poroso, ou seja, nos poros, cavidades entre partículas ou formando compostos complexos na superfície das partículas (Sposito, 1984; Sparks, 1995). Nesta fase a massa total de metais extraída é maior que na fase solúvel. Verificou-se que os rejeitos do processo ACL (Moa Caron e Nicaro Caron) apresentam uma maior proporção de metais adsorvidos com respeito ao rejeito do processo SAL (Moa). Os metais associados à fração adsorvida de forma significativa são o Fe, Al, e Mn para o rejeito de Moa e o Fe, Al, Mn, Ni e Co para os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.37).

Fase 3 (Fração associada à matéria orgânica): O objetivo desta fase foi separar os metais associados à matéria orgânica. Os resultados mostram que os rejeitos dos processos ACL (Moa Caron e Nicaro Caron) tem um conteúdo maior de metais associados à matéria orgânica que os rejeitos do processo SAL (Moa), embora sejam menores os conteúdos de metais nesta fase comparando com a fase adsorvida e a fase associada a óxidos de manganês. Esse comportamento está de acordo com os resultados das pesquisas de Rodríguez (2002), onde foi demonstrado que os rejeitos do processo ACL teriam maior conteúdo de matéria orgânica que os rejeitos do processo HPAL. A concentração total liberada nesta fase é de 370,39 mg/kg e 362,84 mg/kg para os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron respectivamente, sendo maiores quando comparadas com o rejeito de Moa (294,60 mg/kg). Os metais associados à matéria orgânica de forma significativa são Fe, Al, Co, Ni, Cr e Mn e os menos importantes são o Zn, Cu e Pb (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.37).

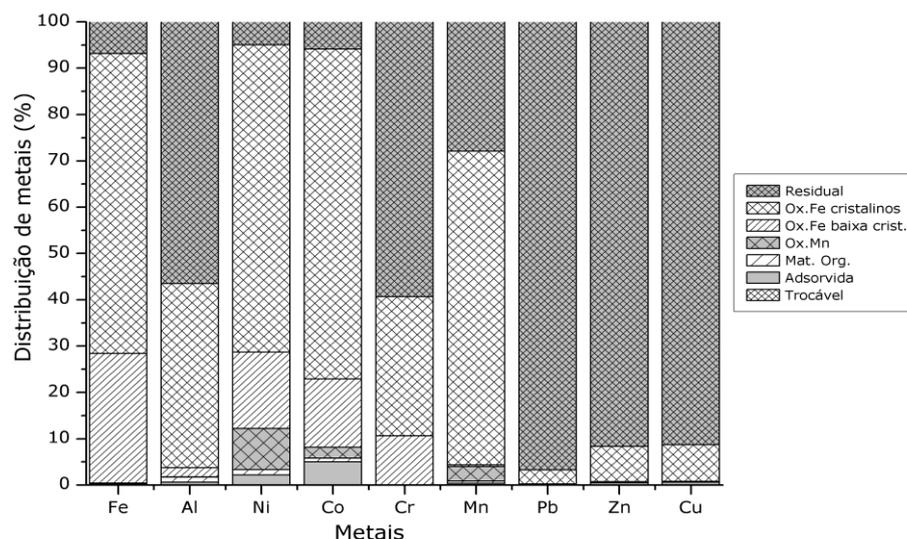


Figura 5.35 Porcentagem de distribuição de metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Moa.

Fase 4 (Fração facilmente reduzível associada a óxidos de manganês): Em todos os rejeitos esta fração é menor que a fase adsorvida e maior que a fase solúvel. A concentração total de metais é maior para os rejeitos dos processos ACL (Moa Caron e Nicaro Caron) quando comparada com os rejeitos do processo HPAL (Moa). Os metais associados nesta fase de forma significativa são Fe, Al, Ni, Co e Mn para o rejeito de Moa e Fe, Ni e Mn para os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.37).

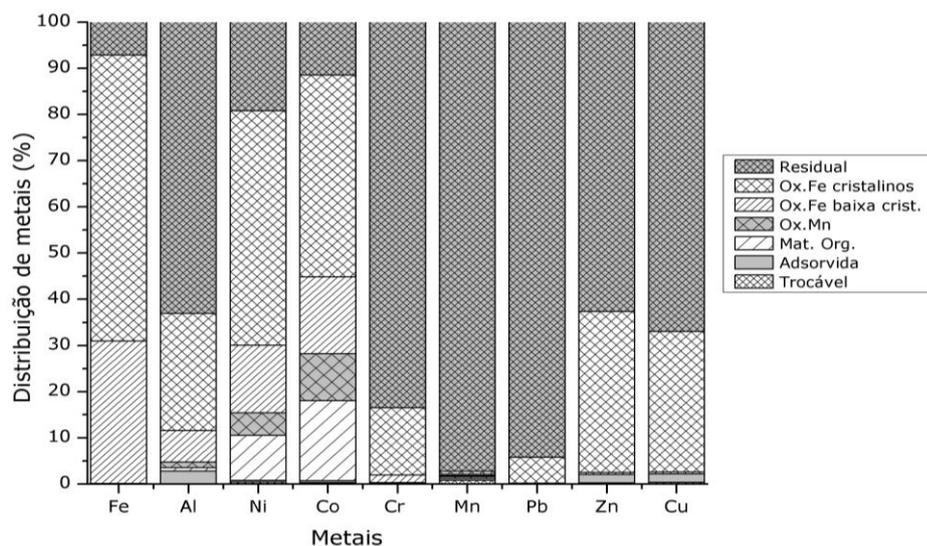


Figura 5.36 Porcentagem de distribuição metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Moa Caron.

Fase 5 (Fração associada aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade): Segundo Silveira *et al* (2006) o objetivo desta fase é separar os metais associados a sólidos amorfos ou óxidos de baixa cristalinidade dos minerais cristalizados. De acordo com os autores, os minerais de baixa cristalinidade são os mais ativos no ciclo geoquímico dos elementos traços. A adsorção de metais

nos óxidos e hidróxidos depende também do pH e neste caso, para a solução empregada com pH=3, o mecanismo predominante pode ser a adsorção/dessorção quem condiciona a mobilidade dos metais. Os metais associados de forma significativa nesta fase são o Fe, Al, Ni, Co e Cr (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.37).

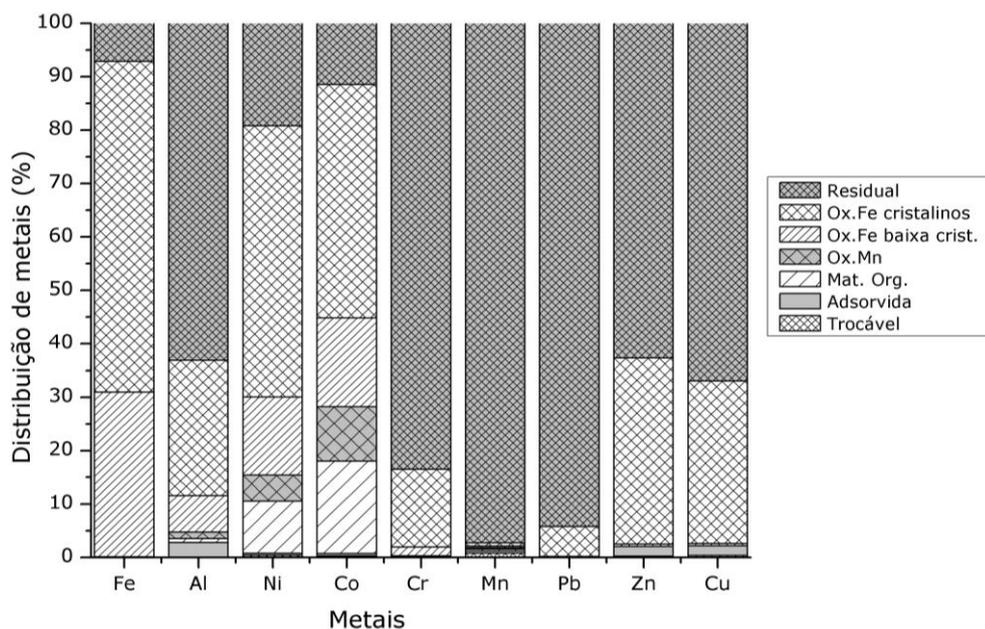


Figura 5.37 Porcentagem de distribuição metais no esquema de extração sequencial aplicado a amostra de rejeito de Nicaro Caron.

Fase 6 (Fração associada aos óxidos de ferro cristalinos): A concentração total de metais nesta fração é maior que na fase associada aos óxidos de ferro de baixa cristalinidade. Para os rejeitos do processo ACL (Moa Caron e Nicaro Caron) esta concentração total de metais é só levemente maior que para o rejeito HPAL (Moa). Pode-se concluir que os metais estão mais fortemente ligados às partículas sólidas, portanto, a mobilidade nos metais dos rejeitos esteja mais limitada. O Mn é o metal menos associado nesta fase nos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.36).

Fase 7 (Fração residual): A digestão empregada é de caráter parcial, pelo que só permite extrair aqueles metais não associados aos silicatos. As maiores porcentagens dos elementos metálicos estão associadas a esta fase (Fig. 5.35, Fig. 5.36 e Fig. 5.37).

Na Tab. 5-24, Tab. 5-25 e Tab. 5-26 se apresentam os valores da concentração dos metais biodisponível nos rejeitos. A concentração biodisponível corresponde-se a soma das fases 1 e 2, ou seja, as frações trocáveis e adsorvidas. Todos os elementos apresentam interesses desde o ponto de vista ambiental e não somente aqueles considerados como tóxicos, sempre que os valores das concentrações biodisponíveis superem os valores de concentração dos metais nos ambientes naturais.

As Fig. 5.38, Fig. 5.39 e Fig. 5.40 apresentam as distribuições dos metais de forma comparativa entre os rejeitos. Observa-se como o Ni, Co e Mn são os elementos que destacam como elementos mais biodisponíveis nos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron, além do Fe e Al que não são tóxicos. No rejeito de Moa destaca-se o Al e o Mn. Metais como o Cu e Zn apresentam valores baixos mais não desconsiderados ambientalmente. O Cr perfila-se como o elemento de menor biodisponibilidade em todos os rejeitos; embora seja um dos principais contaminantes encontrados nos rios e águas subterrâneas de Moa, segundo os resultados das pesquisas reportadas por Rodríguez (2002).

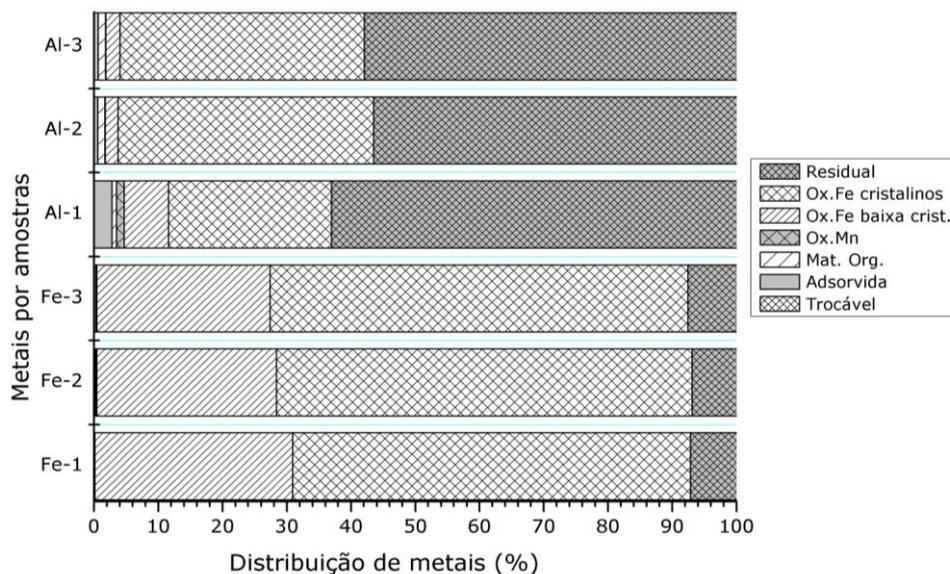


Figura 5.38 Porcentagem de distribuição de Fe e Al na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).

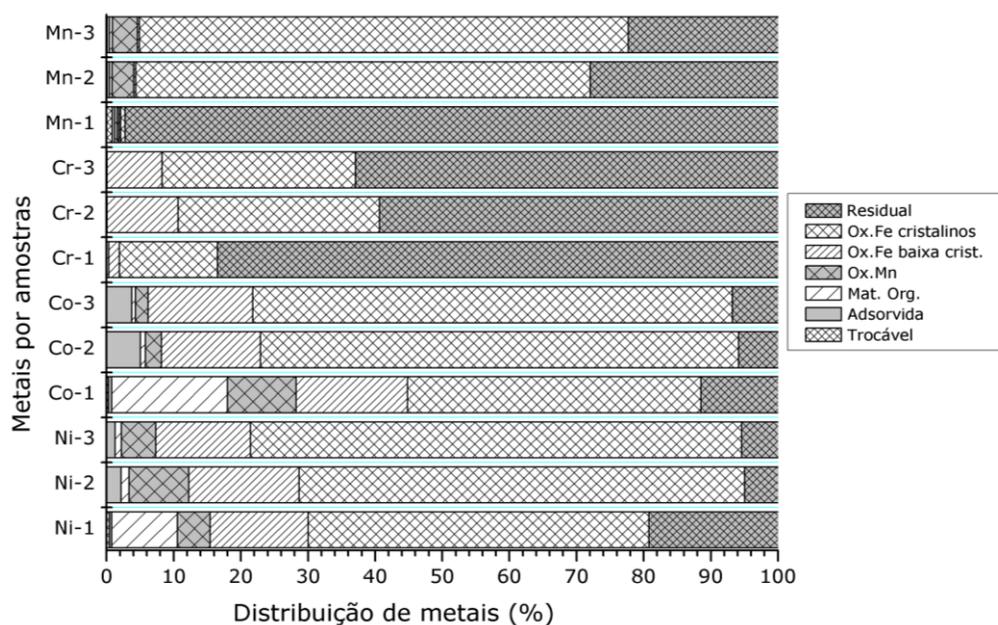


Figura 5.39 Porcentagem de Ni, Co, Cr e Mn na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).

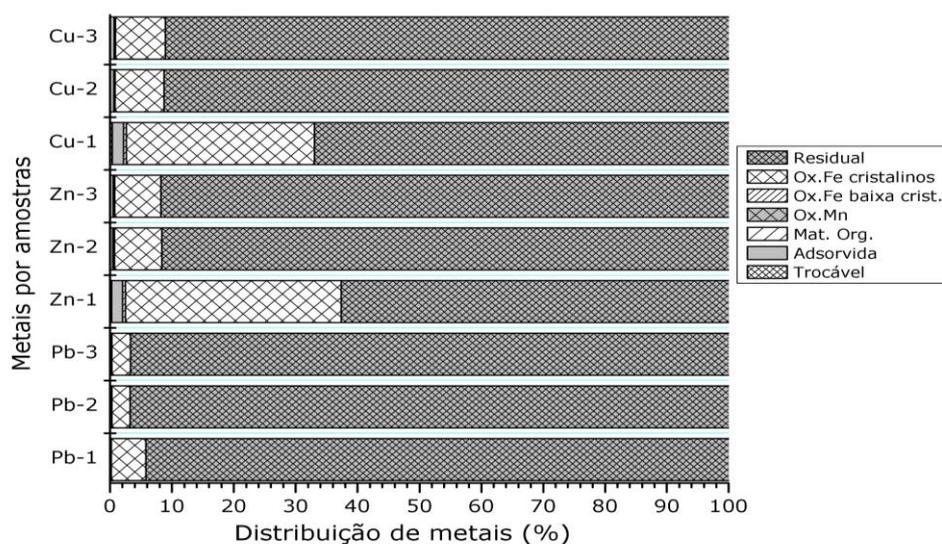


Figura 5.40 Porcentagem de Cu, Zn e Pb na extração sequencial aplicada as amostras dos rejeitos de Moa (1), Moa Caron (2) e Nicaro Caron (3).

A Tab. 5-27 apresenta o comportamento da mobilidade dos metais em cada fase ordenado de forma decrescente. Observa-se um comportamento similar para os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron quando comprado com o rejeito de Moa. De forma geral, os metais com maior mobilidade são o Fe, Al, Ni, Co, Mn e Cr, sendo os mais perigosos para o meio ambiente Ni, Co, Mn e Cr. De acordo com os resultados das pesquisas reportadas por Rodríguez (2002), esses metais foram encontrados em diferentes pontos de amostragem (rios, águas subterrâneas e solos) da zona de Moa em quantidades bem acima dos limites estabelecidos pelas normas cubanas.

Tabela 5-27 Mobilidade dos metais em ordem decrescente a partir da concentração extraída em cada uma das fases.

Fases	Moa	Moa Caron	Nicaró Caron
1	Mn>Al>Ni>Fe>Co>Zn>Cu>Pb≈Cu	Mn>Fe>Zn>Ni>Pb>Cu>Co>Al	Mn>Fe>Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Al
2	Al>Fe>Mn>Ni>Co>Cu>Zn>Cr>Pb	Fe>Al>Ni>Mn>Co>Zn>Cu>Pb>Cr	Fe>Al>Ni>Co>Mn>Zn>Cu>Pb>Cr
3	Al>Co>Ni>Mn>Cr>Fe>Zn	Al>Fe>Mn>Ni>Cr>Co>Zn≈Cu	Al>Fe>Ni>Mn>Cr>Co>Zn>Cu
4	Al>Fe>Co>Ni>Mn>Cr>	Fe>Ni>Mn>Al>Co>Cr	Fe>Ni>Mn>Al≈Co>Cr
5	Fe>Al>Ni>Cr>Co>Mn>Zn≈Cu	Fe>Cr>Al>Ni>Co>Mn>Zn>Cu>Pb	Fe>Cr>Ni>Al>Co>Mn>Zn>Cu>Pb
6	Fe>Al>Cr>Ni>Co>Zn≈Mn>Cu>Pb	Fe>Al>Mn>Cr>Ni>Co>Zn>Cu>Pb	Fe>Al>Mn>Cr>Ni>Co>Zn>Cu>Pb
7	Fe>Al>>Mn>Cr>Ni>Co>Pb>Cu>Zn	Fe>Al>Cr>Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Co	Fe>Al>Cr>Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Co
Bd	Al>Mn>Fe> Ni>Co>Cu≈Zn>Cr>Pb	Fe>Al>Ni>Mn>Co>Zn>Cu>Pb>Cr	Fe>Al>Ni>Co>Mn>Zn>Cu>Pb>Cr

Bd: Biodisponibilidade

CAPÍTULO 6

6 AVALIAÇÃO DAS POSSIBILIDADES DE REAPROVEITAMENTO

No presente capítulo serão desenvolvidos e avaliados dois métodos de aproveitamento diferentes para os rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron. Nesse sentido serão apresentados os métodos utilizados assim como os resultados obtidos a partir de ambas metodologias.

6.1 CONSIDERAÇÕES ADOTADAS

A minimização ou eliminação de qualquer tipo de resíduos trata-se de uma etapa muito importante no contexto do conceito de sustentabilidade. Isto é possível quando são desenvolvidas e adotadas técnicas e metodologias que possibilitam a redução da periculosidade através da eliminação ou diminuição desses resíduos. O desenvolvimento e aplicação de práticas que estimulam a minimização, a reutilização e a reciclagem, devem se configurar nas principais ações do gerenciamento de um resíduo. A política dos 4R's (repensar, reduzir, reutilizar e reciclar) possui estes princípios como base (USEPA-RCRA, 2014).

No caso de rejeitos de mineração não existe a possibilidade de repensar ou reduzir a geração de rejeitos, exceto em casos que implique em mudanças para tecnologias de produções mais limpas, o que é considerado encarecidamente custoso para a indústria e nem sempre é possível por fatores técnicos e econômicos. A reutilização trata-se do aproveitamento do resíduo nas condições em que foi descartado, submetendo-o a pouco ou nenhum tipo de beneficiamento. A reciclagem consiste em um processo, artesanal ou industrial, em que os resíduos retornam à cadeia produtiva como matéria prima ou produto. Seus benefícios consistem na redução do consumo de recursos naturais e da quantidade de resíduos a serem “dispostos no ambiente”, ocasionando a diminuição da poluição e a geração de renda para a sociedade. A reciclagem não deve substituir a redução ou reutilização dos resíduos sólidos, que possuem prioridade no gerenciamento adequado.

Observa-se que a mitigação dos impactos ambientais gerados pelas atividades do setor minero-metalúrgico, em termos gerais, trata-se de uma tarefa complexa. Para que esta mitigação ocorra, algumas ações tornam-se necessárias, dentre elas destacam-se a minimização do consumo e a maximização da reutilização dos recursos, a utilização de recursos renováveis ou recicláveis, a proteção do meio ambiente, a criação de ambientes saudáveis e não tóxicos e a busca da qualidade na concepção do ambiente construído.

No Cap. 2 foram enumerados vários métodos empregados para o aproveitamento de rejeitos de mineração provenientes da mineração do ferro, o cobre, a bauxita e o níquel. Existem grandes dificuldades na definição das possibilidades de aproveitamento de um rejeito. Geralmente essas dificuldades confirmam-se no desconhecimento das características específicas dos rejeitos, o que

impossibilita a geração de estratégias de reutilização por parte das mineradoras. Outro fator importante que mostra-se na pesquisa realizada na literatura é que nem sempre os métodos de aproveitamento surgem da avaliação das características dos rejeitos, ou mesmo de considerações geradas da avaliação de critérios industriais ou econômicos reais de cada país. Diante disso, as possibilidades de aproveitar os rejeitos tornam-se técnica-econômica e ambientalmente inviáveis, além de não gerar interesse industrial ou econômico.

Os rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron foram vastamente estudados como foi analisado nos Cap. 2 e Cap. 3. Os principais trabalhos na área de aproveitamento foram encaminhados à recuperação de metais mediante processos hidrometalúrgicos, entretanto, até agora não foi executada nenhuma das possibilidades de aproveitamento estudadas. No caso da recuperação de metais ou óxidos por exemplo, verificou-se a geração de resíduos numa escala similar com os existentes, além dos elevados custos tecnológicos. Analisando os resultados da caracterização dos rejeitos, pode-se concluir que as características mais significativas dos rejeitos radicam na granulometria e na composição química e mineralógica. A composição química e mineralógica os define como materiais formados por óxidos e hidróxidos de ferro, e conteúdos de outros elementos minoritários (Ni, Co, Mn, Cr, Si, Al, Mg, Ti, *etc.*) que fazem dos rejeitos uma matéria prima de interessante valor comercial. Por outro lado, a granulometria fina que caracteriza os rejeitos, da possibilidade de trabalhar com os rejeitos quase na condição natural em que se encontram.

Segundo o esquema conceitual desenvolvido no Cap. 3 (Fig. 3.11), os rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron podem ser aproveitados tanto com fins de materiais fundamentados nas propriedades físicas e mineralógicas avaliadas, quanto em processos tecnológicos mais complexos. No caso particular de Cuba, como foi analisando também, o setor minero-metalúrgico encontra-se basicamente focado na mineração do níquel e o cobalto pelas grandes reservas desses minérios. Contudo, existe uma disposição da indústria do níquel de desenvolver pesquisas que levem à diminuição das quantidades de rejeitos depositadas e que façam avaliação de alternativas de aproveitamento.

Dentro dos métodos reportados na literatura, a aluminotermia é um método com grandes possibilidades de ser usado no aproveitamento de rejeitos, devido às características físicas, químicas e mineralógicas que fundamentam o tipo de reação química proposta pelo método como foi analisado no Cap. 2. Além disso, a possibilidade de empregar os rejeitos sem tratamentos prévio complexo e fundamentado na obtenção de produtos de elevado valor associado tem motivado este tipo de pesquisas e de propostas de aplicação. Adicionalmente, estas propostas tem como critério favorável a não geração de resíduos sólidos e certamente, a obtenção de produtos de alto valor associado como cerâmicas especiais e ligas metálicas complexas.

Neste sentido, foi considerada a perspectiva de utilização do sistema termite por aluminotermia para os rejeitos estudados e como possibilidade futura de aplicações industriais, objetivando basicamente a obtenção de produtos com valor agregado. O objetivo estabelecido para avaliar esta proposta nos rejeitos tem um caráter de pesquisa exploratória, como consequência da complexidade dos sistemas termite e das características químicas e mineralógicas dos rejeitos. Concluindo, é somente avaliada a possibilidade ou não de desenvolver reações tipo termite com alumínio (aluminotermia) empregando os rejeitos como fonte de óxidos polimetálicos.

Atendendo também as características físicas e mineralógicas dos rejeitos, foi escolhida também outra possibilidade de aproveitamento dentro da indústria de materiais, nesse caso como fíler em misturas asfálticas. Na verdade, estes tipos de rejeitos podem ser usados em várias aplicações na área de materiais em casos semelhantes aos já usados para o ferro ou cobre, como por exemplo, na fabricação de cerâmicas vermelhas, pigmentos ou cimentos. O ideal seria aproveitar em um único método, mas as realidade tecnológicas podem não permitir o uso dos rejeitos na condição natural. Porém as frações granulométricas, por exemplo, que possam não ser interessantes no desenvolvimento de um método, poderão ser interessantes para outros métodos de aproveitamento. De fato, a importância de uma boa caracterização dos rejeitos, constitui uma estratégia no planejamento adequado do aproveitamento dos rejeitos e da recuperação futura das áreas degradadas pela mineração.

Conseqüentemente, nesta pesquisa os dois métodos tentaram usar os rejeitos na condição mais natural possível e totalmente compatível com o meio ambiente, ou seja, não gerar processos de transformações complexos e nem resíduos. Contudo, mostrar que seria possível aproveitar os rejeitos em mais de uma possibilidade.

6.2 ALTERNATIVA I: UTILIZAÇÃO DOS REJEITOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS COMO FÍLER

De acordo com Lucena (2005) são inúmeras as aplicações na utilização do asfalto que incluem pavimentos, impermeabilização, proteção à corrosão, uso elétrico, mas, certamente o seu uso na pavimentação é o mais importante e o mais aplicado.

Sabe-se que a mistura asfáltica empregada na pavimentação está constituída basicamente por agregados pétreos, material de enchimento (pó mineral, chamado também de material fíler) e o cimento asfáltico de petróleo (CAP), este último utilizado como principal ligante dos agregados minerais. Esses materiais estão presentes nas misturas na proporção de 90 % de agregados, 5 % de material fíler e 5 % de CAP. A baixa qualidade de algum deles pode influenciar no bom desempenho do pavimento, portanto é preciso investigar as características gerais destes materiais.

Bardini *et al.* (2013) definiram os principais fatores que influenciam no comportamento das misturas, como:

- granulometria;
- espessura do ligante asfáltico;
- proporção fíler/asfalto;
- área superficial e textura;
- composição mineralógica;
- atividade físico-química.

De acordo com Bernucci *et al.* (2008) a composição da mistura asfáltica fica definida na seleção dos materiais a empregar, embora a estrutura seja conformada nos processos de fabricação. Como em outros materiais, exemplo o concreto, o processo de dosagem visa determinar as quantidades de matéria prima que garanta os parâmetros técnicos do produto final que pretenda se obter. Conseqüentemente, a proporção das diversas frações granulométricas dos agregados na mistura vai depender do tipo de mistura asfáltica desejada, ou seja, misturas asfálticas densas ou porosas.

As normas existentes em vários países, assim como as recomendações geradas dos planejamentos experimentais estabelecem as granulometrias apropriadas para os diferentes tipos de misturas asfálticas. Na prática, nem sempre é possível gerar satisfatoriamente a curva granulométrica desejada, principalmente na faixa dos grãos mais finos, o que justifica a utilização do material fíler para complementar a curva granulométrica. Geralmente as misturas asfálticas cumprem as exigências técnicas comuns, mas em países de climas com mudanças de temperaturas muito fortes ou de tráfego pesado de caminhões pode ser recomendável o uso de misturas asfálticas modificadas (Bardini *et al.*, 2013).

A norma DNER-EM 367/97 define o material de enchimento ou fíler como o material inerte e passante pela peneira No. 200 (tamanho de abertura de malha de 0,074 mm) no mínimo 65 %. No entanto, segundo a norma ASTM D242M (2014), o material deve passar mais do que 95 % da suas partículas pela peneira de tamanho de abertura de malha de 0,30 mm e mais do 70% pela peneira de tamanho de abertura de malha de 0,074 mm. Outro dado importante é que o material fíler tem que apresentar homogeneidade e estar livre de qualquer tipo de grumos. Os materiais mais utilizados como material fíler segundo as normas referenciadas são: cimento Portland ordinário (CPO), pó de calcário, cal hidratada, cinza volante ou outro material que atenda as especificações granulométricas preconizadas pela norma utilizada. Conforme a natureza do material, o fíler pode ser classificado como natural quando é constituído de partículas minerais que provêm dos agregados utilizados nas misturas asfálticas, e considerar-se fíler artificial quando procedem de outras fontes, por exemplo, pó calcário, cal hidratada, cimento Portland ou outros materiais.

Segundo Bardini *et al.* (2012, 2013) a introdução do fíler nas misturas asfálticas tem amplas vantagens tanto tecnológicas como nas melhorias de suas propriedades físico-mecânicas. As principais funções do material fíler são:

- Atuar como material de enchimento, contribuindo a preencher os vazios da mistura;
- Fornecer pontos de contato entre os agregados, originando uma mistura densa;
- Atuar como material ativo do ligante asfáltico pela interação física e química, modificando sua trabalhabilidade e resistência à água e ao envelhecimento;
- Aumentar a estabilidade da mistura mediante o aumento da viscosidade;
- Modificar a densidade.

De acordo com Bernucci *et al.* (2008), o teor de material fíler na mistura asfáltica pode ser variável, mas tem que ser suficiente para melhorar sua graduação e trabalhabilidade, diminuindo os vazios do esqueleto mineral. O resultado é a formação de misturas asfálticas mais densas, menos permeáveis e de textura fina, porém o excesso de fíler começa a prejudicar a trabalhabilidade bem como a estabilidade do esqueleto mineral, diminuindo os contatos entre as partículas grossas e alterando também a capacidade de compactação da mistura.

As partículas do fíler menores do que 0,020 mm atuarão no ligante asfáltico, incorporando-se a este e compondo um filme de ligante, denominado mástique, que envolverá as partículas maiores de agregado. O mástique se apresenta na forma de uma fina película onde os grãos de fíler criam pontos de contato entre as partículas do esqueleto pétreo, mas pode ocorrer sedimentação dos grãos quando o fíler tem granulometria grossa, tornando a mistura não homogênea. Porém, existem metodologias de dosagem de misturas asfálticas que recomendam que a razão em peso entre o fíler mineral e o ligante asfáltico se situe entre 0,6 e 1,2 para todo tipo de mistura (Bernucci *et al.*, 2008).

Matos *et al.* (2013) avaliaram o comportamento reológico de mástiques elaborados com três tipos de material fíler: dois materiais de origem calcário e a cal. Nessa avaliação, foram empregados os ensaios mecânicos de penetração, viscosidade e ponto de amolecimento. Pelos resultados dos ensaios mecânicos, observou-se uma melhor adesividade agregado-ligante e maior efeito de enrijecimento do ligante asfáltico da cal quando comparado com os materiais calcários.

Bardini *et al.* (2012, 2013) pesquisaram os efeitos do fíler mineral sobre as propriedades das misturas asfálticas densas, demonstrando que a qualidade dos mástiques teriam uma influência marcada nas respostas mecânicas das misturas. Também concluíram que os fenômenos de fadiga estão fortemente relacionados com as características do ligante asfáltico, as propriedades do fíler e as interações físico-químicas entre eles.

Segundo os resultados das pesquisas de Taylor (2007) em filers de origem calcário, dolomítico e silícios não existem diferenças marcadas nos comportamentos reológicos. As

propriedades individuais destes materiais não possibilitarão prognosticar o comportamento reológico dos mástiques analisados.

Conseqüentemente, na avaliação da possibilidade de reutilização dos rejeitos em misturas asfálticas, definiu-se como objetivo a realização de uma análise comparativa entre os rejeitos estudados (rejeitos de Moa, Moa Caron e Nicaro) e os materiais convencionais empregados como fíler na preparação dos mástiques. Assim, os materiais empregados como fíler foram: o cimento Portland, cal, pó de calcário e os rejeitos estudados.

Para o desenvolvimento desta alternativa de reutilização dos rejeitos foi necessário seguir um procedimento que envolve as etapas assim descritas: caracterização dos materiais empregados como material fíler, caracterização do ligante asfáltico e avaliação do comportamento da mistura do ligante asfáltico com material fíler convencional e artificial.

Os ensaios de avaliação do uso dos rejeitos em misturas asfálticas foram realizados no Laboratório de Engenharia Rodoviária – LER do Laboratório de Infraestrutura (INFRALAB) da Universidade de Brasília (UnB). Os ensaios de caracterização física, mineralógica e química dos materiais convencionais empregados como fíler foram realizados nos laboratórios de Geociências, Instituto de Química e de Geotecnia também da Universidade de Brasília (UnB).

6.2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FÍLER EMPREGADOS

Como já foi dito, os materiais fíler empregados foram: cimento Portland ordinário, cal, pó calcário dolomítico (materiais convencionais), assim como os rejeitos estudados (materiais artificiais). A cal, o cimento Portland ordinário e pó de calcário serão utilizados em misturas de referência fíler/CAP para comparação com as misturas fíler/CAP preparadas com adição dos três tipos de rejeitos. Neste estudo foi utilizada uma cal calcítica produzida no estado de Minas Gerais. O cimento Portland ordinário e o material calcário dolomítico empregado foram fornecido pela CIPLAN- Fabrica de Cimentos- Sobradinho, localizada na região do Distrito Federal.

O primeiro passo para a utilização de novos materiais deve ser a correta caracterização dos mesmos, porque o conhecimento das suas peculiaridades é a chave para a solução de eventuais problemas que venham a existir a partir da utilização destes novos materiais. Nos Cap. 4 e Cap. 5 foram apresentados os métodos e resultados da caracterização dos rejeitos respectivamente, porém, se fará referência a vários métodos já empregados, assim como os principais resultados de interesse nessa proposta de aproveitamento. A seguir são apresentados alguns dos ensaios requeridos na caracterização dos materiais convencionais e os rejeitos que serão empregados como fíler.

- Caracterização mineralógica
- Caracterização química
- Determinação da ASE

- Determinação do Pzeta
- Determinação da densidade
- Granulometria e módulo de finura

6.2.1.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica dos materiais fíler cal hidratada e calcário foi realizada por DRX no Instituto de Geociências da UnB, segundo as mesmas condições referidas na Sec. 4.2.2.1 do Cap. 4. A Tab. 6-1 apresenta os minerais encontrados na cal hidratada e o pó de calcário.

De acordo com Bernucci *et al.* (2008), os minerais nas partículas de agregados apresentam seus átomos dispostos em uma rede cristalina, onde os átomos da superfície exercem atração sobre átomos de gases, líquidos ou sólidos que com ela tenham contato, promovendo a adsorção química. Essa adsorção é o principal fator na adesividade entre o agregado e os ligantes asfálticos, mas essa adsorção está influenciada pelas cargas positivas, negativas ou neutras na superfície das partículas minerais que compõe os agregados. A maioria dos agregados silicosos tais como arenito, quartzo e cascalho torna-se negativamente carregada na presença de água, enquanto materiais calcários conduzem carga positiva na presença de água.

Observa-se na Tab. 6-1 que a composição mineralógica do calcário apresenta além dos carbonatos, vários minerais pertencentes ao grupo dos filossilicatos, ou seja, a presença de silicatos pode ser interessante no comportamento do fíler com o ligante asfáltico. Sabe-se que o cimento Portland também apresenta elevado teor de silicatos na composição química. Entretanto, a composição do calcário é classificada como calcário dolomítico.

Tabela 6-1 Composição mineralógica da cal hidratada e o calcário obtidos por DRX.

Material	Fase Mineral	Formula Química
calcário	Calcita	CaCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Quartzo	SiO_2
	Ilita	$(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Montmorilonita	$\text{Ca}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
cal hidratada	Portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	Calcita	CaCO_3
	Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Os resultados da composição mineralógica dos rejeitos foram apresentados na Sec. 5.2.1 do Cap. 5. Verificou-se a presença de óxidos e hidróxidos de ferro com elevado teor de Al e Si entre outros elementos metálicos, típico de minerais lateríticos. Resultados de pesquisas onde foram empregados agregados lateríticos alertam para um dos problemas identificados que é a grande

variação de propriedades, o que dificulta a previsão de comportamento do material lateríticos (Bernucci *et al.*, 2008).

6.2.1.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A composição química dos materiais convencionais utilizados como fíler foi determinada por FRX. O ensaio foi realizado no Instituto de Química da UnB num Espectrômetro de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios X (XRF/EDX) da Shimadzu, modelo EDX-720. O método de FRX foi apresentado na Sec. 4.2.3.2 do Cap. 4. Neste caso, as amostras de materiais utilizados como fíler só foram secas na estufa para a realização do ensaio no equipamento de FRX. Na Tab. 6-2 são apresentados os resultados da composição química obtida dos materiais fíler convencional

Tabela 6-2 Determinação da composição química dos materiais fíler convencionais por FRX.

Elemento	Cal (%)	Calcário (%)	CPO (%)
Ca	84,005	46,734	75,536
Mg	14,111	1,514	1,702
Si	0,638	26,680	9,199
Al	0,638	8,901	2,660
Fe	n.i	10,525	4,675
K	0,196	3,676	2,062
Sr	0,170	0,332	0,528
S	0,122	0,306	2,500
Mn	0,120	0,213	0,063
Ti	n.i	1,056	0,617
Rb	n.i	0,039	n.i
Zn	n.i	0,024	0,025
Ba	n.i	n.i	0,340
Cu	n.i	n.i	0,027
Cr	n.i	n.i	0,068

Os resultados da composição química dos materiais convencionais mostram elevados conteúdos de Ca para a cal hidratada e o calcário, menores teores de Mg no calcário. Também se verificou que o Si encontra-se em porcentagem elevada no calcário, o que pressupõe uma influência nas propriedades químicas dos silicatos frente aos carbonatos nesse material.

Bernucci *et al.*, (2008) define que o sentido dos termos ácido e básico empregados para os agregados não corresponde ao utilizado na química (teorias ácido-base de Lewis e de Brønsted-Lowry), mas está relacionado à carga elétrica superficial das partículas do agregado. Muitos agregados contêm ambas cargas porque são compostos de minerais, tais como sílica, com carga negativa e também metais como cálcio, magnésio, alumínio ou ferro com carga positiva. Agregados típicos que apresentam essa condição incluem os basaltos e os calcários silicosos. A dolomita é um exemplo de caso extremo de agregado eletropositivo e o quartzito um exemplo de agregado eletronegativo. Nesse contexto, os agregados de rochas classificadas como ácidas costumam

apresentar problemas de adesividade, enquanto os de rochas classificadas como básicas costumam apresentar melhor adesividade ao ligante asfáltico. É por isso a reconhecida importância do conhecimento da mineralogia dos materiais a serem usados.

Aos materiais convencionais além da composição química, foram determinados os valores de ρ_s , ASE pelo método BET e o Pzeta pelos mesmos procedimentos descritos e aplicados a os rejeitos nos Cap. 4 e Cap. 5. A Tab. 6-3 mostra os resultados obtidos para os materiais convencionais utilizados como fíler.

Tabela 6-3 Parâmetros gerais dos materiais fíler convencionais.

Material fíler	ρ_s (g/cm ³)	ASE-BET (m ² /g)	Pzeta (mV)
Cal hidratada	2,5620	5,001	33,87
Calcário	2,7606	2,080	-17,50
CPO	3,0549	*	-4,06

*ASE usualmente determinada pelo método Blaine (2800-3200 cm²/g)

Verificou-se que as partículas de calcário e de cimento apresentam cargas negativas, assim como os rejeitos dos processos de Moa Caron e Nicaro Caron como foi apresentado na Tab. 5-22 no Cap. 5. Valores similares ao valor do Pzeta obtido para o calcário foram reportados por Barra (2005), sendo uma das causas das melhoras obtidas na avaliação da adesividade. Os três rejeitos estudados mostraram ter valores de ρ_s elevados (Tab. 5-10), somente comparados com o CPO como consequência dos elevados teores de ferro entre outros metais com pesos moleculares consideráveis.

Os valores de ASE tanto nos rejeitos como nos materiais de fíler convencionais evidenciam uma granulometria muito fina. Os resultados das ASE dos rejeitos dos processos Caron (Tab. 5-12) encontram-se próximos aos resultados observados para a cal hidratada, contudo, valores do Pzeta contrários. Esses resultados podem pressupor comportamentos diferenciados dos mástiques elaborados entre os rejeitos dos processos Caron e o COP. No caso do rejeito de Moa o valor da ASE encontra-se próximo ao valor ASE do calcário, além de ter valores do Pzeta negativos. Esses resultados também podem pressupor comportamentos similares entre mástiques elaborados com os rejeitos de Moa e os elaborados utilizando pó de calcário.

6.2.1.3 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Os resultados das análises granulométricas dos rejeitos (Sec. 5.1.1) evidenciam uma composição granulométrica de areias onde prevalecem as faixas granulométricas de areias meias e finas. Os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron mostraram ter uma granulometria muito mais fina que os rejeitos de Moa. A norma DNER-ME 083/98 (Agregados: análise granulométrica) apresenta as características específicas de granulometria exigidas para o material de enchimento (fíler) a ser utilizado nas misturas betuminosas. Neste sentido, visando atender estas especificações foi

desenvolvido um novo peneiramento dos rejeitos com sequência de abertura de malha de 9,5; 4,8; 2,0; 0,42; 0,18 e 0,0074 mm. A curva obtida a partir desses ensaios encontra-se apresentada na Fig. 6.1.

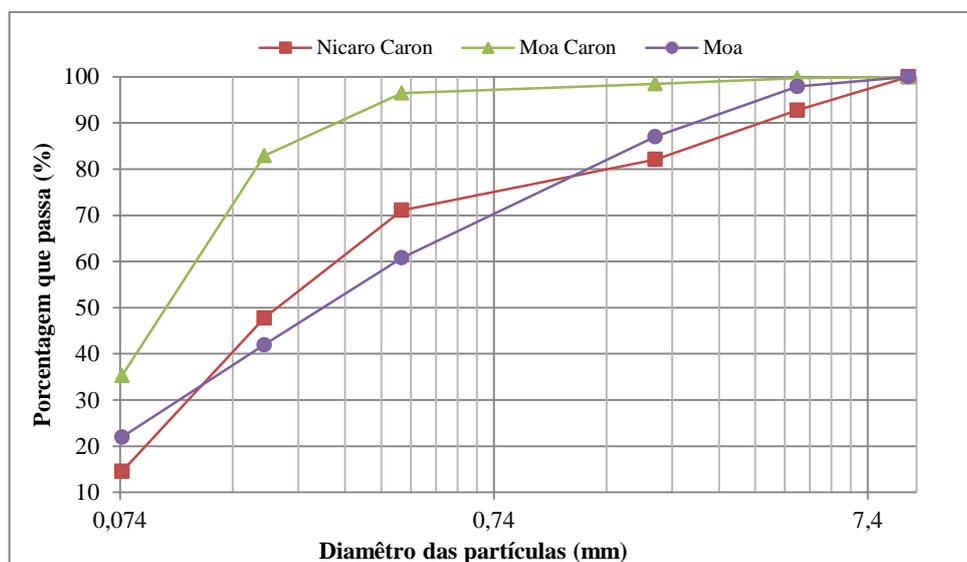


Figura 6.1 Curva granulométrica dos rejeitos segundo a norma DNER-ME 083/98.

Observa-se na Fig. 6.1 como os rejeitos no seu estado natural tem uma finura elevada. Dos três rejeitos, os rejeitos de Moa Caron apresentam uma finura superior quando comparado aos outros dois rejeitos, contendo 96 e 83 % de partículas que passam pelas peneiras de tamanho de abertura de malha de 0,42 e 0,18 mm respectivamente. Na Tab. 6.4 mostra-se o módulo de finura determinando para os rejeitos. Lembrando que o módulo de finura é a soma das porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100. Observa-se que os rejeitos de Moa Caron são os que apresentam um menor valor do módulo de finura, sendo assim os mais finos dos rejeitos analisados.

Tabela 6-4 Módulo de finura dos rejeitos em condições naturais.

Rejeitos	Módulo de finura
Nicaro Caron	1,58
Moa Caron	0,71
Moa	2,02

6.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO

O ligante asfáltico utilizado foi o CAP 50/70, sendo um material de ampla utilização na região do Distrito Federal. Este ligante é proveniente da refinaria da PETROBRÁS em Betim, Minas Gerais, disponibilizados pela Centro-Oeste Asfaltos Ltda., empresa localizada em Brasília, Distrito Federal. Ressalta-se que esse ligante asfáltico foi o mesmo já empregado nas pesquisas desenvolvidas por Quiñones (2014) e Martinez (2014). Na Fig. 6.2 apresentam-se as características

e os parâmetros técnicos do CAP 50/70 empregados na pesquisa, com base nas especificações técnicas do certificado de qualidade normatizados pela PETROBRAS.

CERTIFICADO DE ENSAIOS - PETROBRAS			
Produto: Cimento Asfáltico 50/70			
Característica	Especificação	Resultado	Unidade
Penetração	50 a 70	50	0,1 mm
Ponto de amolecimento	46	49,5	° C
Viscosidade Brookfield SP-21 a 135; 150 e 177 ° C	Mín: 57 a 285; 112; 274	66; 176; 350	cP
ROTF Penetração Retida	55 min	72	%
ROTF Aumento do ponto de amolecimento	8 máx.	3,4	° C
ROTF Ductilidade a 25 ° C	20 min	> 150	cm
ROTF Variação em % massa	-0,5 a 0,5	-0,099	%
Ductilidade a 25 ° C	60 min	> 150	cm
Solubilidade n tricloroetileno	99,5 min	100	% Massa
Ponto de fulgor	235	347	° C
Índice de suscetibilidade térmica	-1,5 a 0,7	-1,0	N/A
Densidade Relativa a 20/4° C	----	1,005	N/A
Aquecimento a 177 ° C	----	NESP	N/A

Figura 6.2 Certificado de ensaios do CAP 50/70– PRETROBRAS (Martinez, 2014).

6.2.3 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO COMPORTAMENTO DA MISTURA DO LIGANTE ASFÁLTICO COM REJEITOS COMO MATERIAL FÍLER

Para a avaliação experimental do comportamento da mistura do ligante asfáltico, utilizado os rejeitos de níquel e cobalto como material fíler, foi preparado dois tipos de mástiques: o primeiro tipo, considerado como de referência, a partir dos materiais convencionais (cal hidratada, CPO e pó de calcário), e um segundo tipo a partir da incorporação dos rejeitos (Moa, Moa Caron e Nicaro Caron) como novos materiais fíler. Todos os materiais foram secos na estufa e passados pela peneira de tamanho de abertura de malha de 74 μm . O planejamento experimental desenvolvido definiu as porcentagens de fíler da composição em: 0, 30, 40, 50 e 60 %. Esses valores correspondem com as proporções de fíler/CAP de 0; 0,43; 0,67; 1,00 e 1,50 como pode ser observado na Tab. 6-5.

Tabela 6-5 Composição dos mástiques segundo o planejamento experimental.

Proporção fíler/CAP	fíler (%)	fíler (g)	CAP (%)	CAP (g)
CAP	0	0	100	150
0,43	30	45	70	105
0,67	40	60	60	90
1,00	50	75	50	75
1,50	60	90	40	60

As proporções definidas na Tab. 6-5 foram adotadas considerando as pesquisas desenvolvidas por Kong & Zheng (2013) e Mahan (2013). Segundo Kong & Zheng (2013) quando as proporções de fíler/CAP encontram-se numa faixa de 1,07 e 1,45 o desempenho das misturas asfálticas é bem sucedido em todos os parâmetros. Entretanto, Mahan (2013) aponta que os melhores resultados para

os materiais fíler, estudados por o autor, foram obtidos com uma proporção de 1,4 de fíler/CAP através do ensaio Marshall.

A preparação dos mástiques, em todos os casos e para todos os ensaios, foi realizada empregando as mesmas condicionantes. Primeiramente os materiais empregados como fíler foram submetidos à secagem numa estufa até constância de peso e logo em seguida, pesadas as diferentes frações de material segundo as proporções apresentadas na Tab. 6-5. Seguidamente foi aquecido o CAP até atingir a temperatura de 70°C, evitando sempre de empregar um CAP duplamente aquecido. Logo após, cada uma das frações dos diferentes filers foram misturadas com as quantidades certas de CAP para formar os mástiques. As misturas foram realizadas com ajuda de um agitador mecânico com velocidade de 110 rpm até conseguir uma mistura homogênea (Fig. 6.3). Cada mástique foi formulado também em triplicata.



Figura 6.3 Processo de preparação dos mástiques com agitação mecânica.

Atendendo para os valores elevados de ρ_s dos rejeitos foi importante considerar a influência desse parâmetro na preparação dos mástiques. De acordo com Movilla *et al.* (2014), o valor de ρ_s incide fortemente no parâmetro chamado de “concentração volumétrica” (representado por C). Esse parâmetro fornece uma medida do volume ocupado pelo fíler por unidade de volume do mástique (fíler+ligante asfáltico) e pode ser calculado a partir da formulação de uma mistura asfáltica dada pela Eq. 6.1.

$$C = \frac{1}{\left(\frac{b}{f} \cdot \frac{D_f}{D_b}\right) + 1} \quad (6.1)$$

onde:

C = concentração volumétrica;

b = percentagem de ligante asfáltico na amostra total;

f = percentagem de fíler na amostra total;

D_f = massa específica real do fíler;

D_b = massa específica real do ligante asfáltico.

O método para a determinação da massa específica real do material de enchimento é definido pela norma DNER-ME 085/94 (*Material finamente pulverizado: determinação da massa específica real*). A norma específica utilizar uma quantidade de aproximadamente 60 g de material fino, que deve ser colocada num frasco chamado de *Le Chatelier*, especial para o ensaio com querosene. O cálculo da massa específica real é feito entre a relação da massa do material e o volume do líquido deslocado, segundo a Eq. 6.2.

$$[Massa Específica Real] = \frac{[massa do material]}{[volume do líquido deslocado]} \quad (6.2)$$

Vários resultados de pesquisas apontam que quando são superados certos valores de C, a viscosidade dos mástiques incrementa-se consideravelmente, podendo transformar o mástique num sólido muito rígido. Os resultados de Barra (2005) mostram que os mástiques podem se transformar em frágeis pela mesma rigidez apresentada. Por conseguinte, foram determinadas as concentrações volumétricas para cada uma das proporções de fíler/CAP. A Fig. 6.4 permite observar graficamente a influência da densidade dos rejeitos com relação às proporções de fíler/CAP.

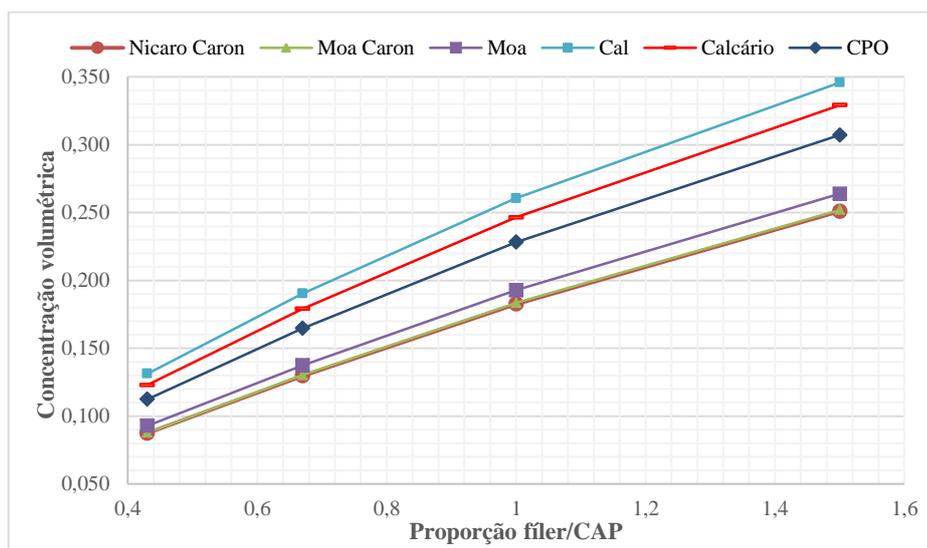


Figura 6.4 Comportamento da concentração volumétrica em relação à proporção de fíler/CAP.

Os resultados da avaliação do comportamento da concentração volumétrica em relação à proporção de fíler/CAP mostram que os rejeitos estudados apresentam uma menor influência do parâmetro C. Esse fato pode ser uma consequência dos elevados valores de ρ_s observados nesses materiais, sendo os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron os que apresentam menor influência.

6.2.3.1 ENSAIO DE PENETRAÇÃO

A penetração é definida, segundo a norma brasileira DNER-ME 003/99 (*Material betuminoso. Determinação da penetração*), como a distância em décimos de milímetro que uma agulha padrão penetra verticalmente na amostra de material betuminoso sob uma condição padronizada de carga, temperatura e tempo. As condições para o desenvolvimento do ensaio foram

definidas da seguinte forma: temperatura de 25 °C, tempo de penetração de 5 segundos e resultados dados pela média de três leituras feitas da penetração da agulha.

As três penetrações foram realizadas em pontos distantes entre eles, sempre afastados mais de 1 cm das bordas dos recipientes e o resultado é expresso como a média das três leituras. O ligante asfáltico foi submetido também a esse ensaio com objetivo de ter uma maior confiabilidade nos resultados dos mástiques. A Fig. 6.5 apresenta uma das amostras de mástiques obtidas e pronta para a realização do ensaio.



Figura 6.5 Amostras submetidas ao ensaio de penetração.

A Fig. 6.6 apresenta os resultados dos ensaios de penetração dos mástiques em função do tipo e proporção do fíler/CAP. Verificou-se que os valores de penetração dos diferentes mástiques analisados tendem a diminuir com o incremento das proporções de fíler associado ao CAP, indicando uma maior dureza das misturas no mesmo sentido do incremento. Os valores mais baixos de penetração correspondem aos mástiques que empregaram a cal e o COP como fíler.

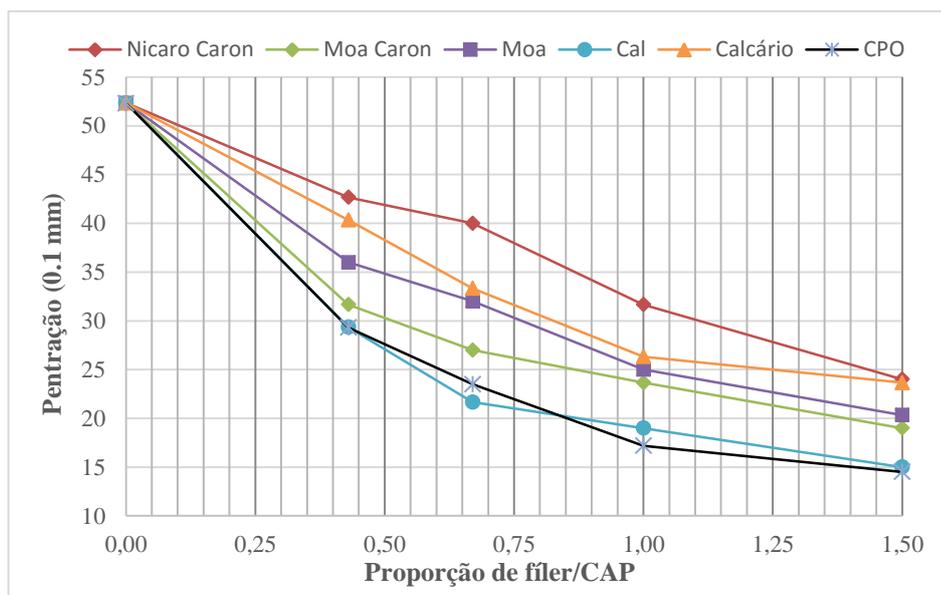


Figura 6.6 Comportamento dos mástiques em função do tipo e proporção do fíler/CAP no ensaio de penetração.

Sabendo por exemplo, que a incorporação da cal em misturas asfálticas tem a função de melhorar a adesividade agregado-ligante e enrijecer o ligante asfáltico, se torna muito importante avaliar o comportamento daqueles rejeitos que estejam próximos ao comportamento da cal ou do CPO. O rejeito de Moa Caron foi o material empregado como fíler que apresentou o comportamento mais próximo da cal e o CPO, seguido pelos rejeitos de Moa e de Nicaro Caron. Os rejeitos de Nicaro Caron foram os que mostraram o pior resultado tendo, por exemplo, o dobro do valor da penetração da cal ($21,7 \times 0,1 \text{ mm}$) quando comparado principalmente com rejeito na proporção 40/60 (fíler/CAP) em que o valor da penetração foi de $40 \times 0,1 \text{ mm}$.

6.2.3.2 ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO

O ponto de amolecimento é considerado empiricamente como a medida da temperatura na qual o asfalto aquece e apresenta uma condição de escoamento (Bernucci *et al.*, 2008). A norma DNIT 131/2010 (*Materiais asfálticos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do anel e bola. Método do ensaio.*) determina o ponto de amolecimento pelo método do anel e bola.

O ensaio consiste em colocar uma bola de aço sobre uma amostra de asfalto confinada dentro de um anel metálico padronizado. O conjunto é colocado em banho-maria num béquer contendo água que é aquecida a uma taxa controlada de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Quando o asfalto amolece, a bola de aço penetra no ligante e avança em direção ao fundo do béquer. A Fig. 6.7 permite observar os acessórios utilizados no ensaio de determinação do ponto de amolecimento. Os resultados do ensaio correspondem à média das temperaturas indicadas pelo termômetro no instante em que a bola de aço toca o fundo do béquer. A Fig. 6.8 mostra os moldes e as amostras empregadas no desenvolvimento do ensaio.



Figura 6.7 Acessórios do ensaio de determinação do ponto de amolecimento.



Figura 6.8 Moldes (esquerda) e amostras (direita) empregados no ensaio de determinação do ponto de amolecimento.

As Fig. 6.9 e Fig. 6.10 ilustram os resultados do ensaio de ponto de amolecimento para os mástiques preparados com as diferentes misturas de fíler convencionais, rejeitos e CAP. A Fig. 6.10 replica o mesmo gráfico da Fig. 6.9, mas sem a presença da cal, conseguindo assim ilustrar melhor o comportamento dos outros materiais.

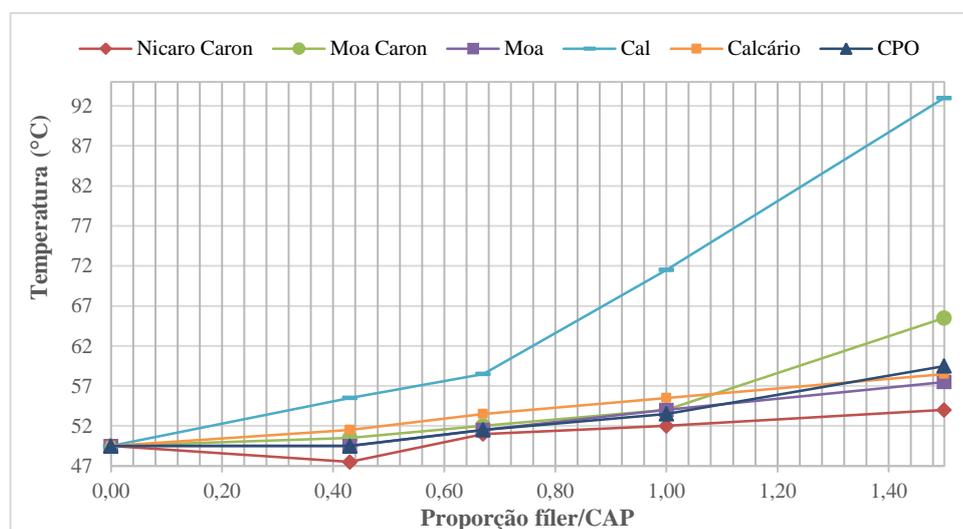


Figura 6.9 Comportamento dos mástiques em relação as proporções de fíler/CAP no ensaio de determinação da temperatura no ponto de amolecimento.

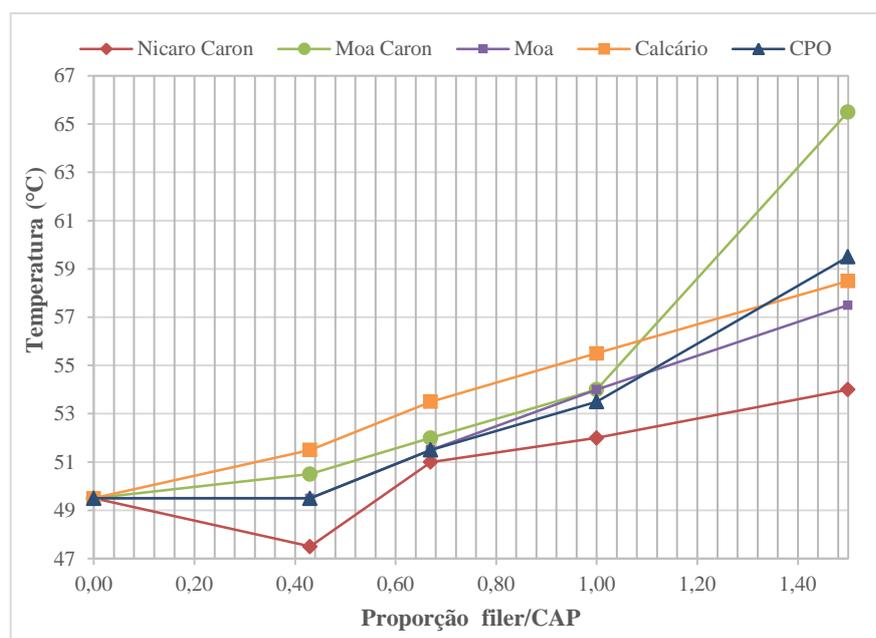


Figura 6.10 Comportamento dos mástiques em relação as proporções de fíler/CAP no ensaio de determinação da temperatura no ponto de amolecimento (sem presença da cal).

Observa-se na Fig. 6.9 que os mástiques que apresentam um ponto de amolecimento maior correspondessem as misturas que empregaram a cal como fíler. As diferenças de comportamento entre a cal e o resto dos materiais usados como fíler são bem marcadas. Analisando a Fig. 6.10 mais detalhadamente, observa-se que os rejeitos de Moa Caron apresentam uma mudança muito brusca na curva de tendência a partir da proporção fíler/CAP igual a 1,50. Comportamento semelhante

apresentou a curva de tendência da cal, só que essa mudança mostrou-se mais evidente a partir da proporção fíler/CAP igual a 1 (Fig. 6.9). Verificou-se que o aumento das proporções fíler/CAP gera também um aumento da temperatura do ponto de amolecimento para todos os mástiques (Fig. 6.10). Os mástiques com calcário, CPO e com os rejeito de Moa Caron e Moa tem comportamentos bem próximos de forma geral (Fig. 6.10), o qual pode ser em parte atribuído ao aumento da consistência (maior viscosidade). Conseqüentemente, os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron mostram um comportamento similar aos materiais de fíler convencionais como o calcário e o CPO. A relevância do conhecimento do ponto de amolecimento dos mástiques está na possibilidade de avaliar a resistência às deformações permanentes e ao afundamento de trilhas de roda nos pavimentos.

Os mástiques que empregaram os rejeitos de Nicaro Caron apresentaram um comportamento anômalo na proporção 30/70 (fíler/CAP) comparado com os outros mástiques. Nesse ponto, a curva mostrou uma diminuição da temperatura do ponto de amolecimento e não um aumento como era esperado (Fig. 6.10).

6.2.3.3 ENSAIO DE VISCOSIDADE BROOKFIELD

Os ensaios de determinação da viscosidade Brookfield foram realizados segundo a metodologia preconizada na norma brasileira NBR 15184:2004 (*Materiais betuminosos. Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional*).

A viscosidade foi determinada utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo DV-E Viscometer (USA). O equipamento faz parte da especificação da norma brasileira e seu princípio de operação consiste em medir o torque provocado pelo movimento rotacional de um *spindle* imerso no fluido. O resultado final da viscosidade é dado em centi Poises e a taxa de cisalhamento é dada em s^{-1} . Para os objetivos da pesquisa foi empregado um Spindle s27 e velocidade de 20 rpm. A Fig. 6.11 mostra o viscosímetro Brookfield assim como os moldes onde são ensaiadas as amostras.



Figura 6.11 Viscosímetro Brookfield (esquerda e centro) e acessórios(direita).

A Tab. 6-6 apresenta os resultados da viscosidade Brookfield obtidos para os mástiques preparados com os materiais de referência (cal, CPO e calcário) assim como os resultados da

viscosidade do CAP. Na Tab. 6-7 são apresentados os resultados dos ensaios de viscosidade Brookfield obtidos para os mástiques preparados com rejeitos como material fíler.

Tabela 6-6 Ensaio de viscosidade Brookfield dos mástiques de referência e o CAP.

Mástiques de referência		Viscosidade Brookfield (cP)								
fíler	fíler/CAP	135°C	140°C	145°C	150°C	155°C	160°C	165°C	170°C	175°C
Cal	30/70	930	680	590	480	350	310	250	240	200
	40/60	1840	1610	1310	1100	880	710	690	630	550
	50/50	9700	7490	5850	4580	3600	2990	2430	1950	1630
	60/40	-	-	-	-	-	-	12410	10680	9430
CPO	30/70	760	500	380	300	240	180	130	100	80
	40/60	910	730	590	460	380	290	240	190	140
	50/50	1500	1250	980	750	590	450	350	280	210
	60/40	4510	3530	2730	2180	1760	1410	1090	840	700
Calcário	30/70	700	590	480	400	330	260	190	150	120
	40/60	1080	880	730	630	540	460	390	320	260
	50/50	1430	1100	880	700	590	500	430	350	290
	60/40	2250	1760	1380	1100	900	740	590	490	400
CAP		530	350	240	200	160	130	110	100	80

Tabela 6-7 Ensaio de viscosidade Brookfield dos mástiques elaborados com rejeitos.

Mástiques com rejeitos		Viscosidade Brookfield (cP)								
Fíler	Fíler/CAP	135°C	140°C	145°C	150°C	155°C	160°C	165°C	170°C	175°C
Moa Caron	30/70	660	530	400	330	250	190	150	110	90
	40/60	880	710	600	500	400	330	260	210	180
	50/50	1680	1380	1130	950	740	600	530	500	450
	60/40	5330	4890	4140	3500	2930	2550	2280	2110	1800
Nicaro Caron	30/70	600	440	330	260	190	150	110	90	70
	40/60	800	590	450	360	290	220	160	130	110
	50/50	890	740	590	440	360	300	240	190	160
	60/40	1650	1410	1200	980	780	610	500	430	320
Moa	30/70	750	530	410	330	260	180	140	110	80
	40/60	890	730	580	450	360	280	240	180	130
	50/50	1410	1110	890	700	560	440	350	280	240
	60/40	2300	2200	1780	1450	1140	910	750	630	480

A Fig. 6.12 ilustra conjuntamente os resultados dos ensaios de viscosidade *Brookfield* para todos os materiais usados como fíler na formulação dos mástiques. Das análises dos ensaios de viscosidade realizados nos materiais de referência assim como os rejeitos, pode-se verificar que o mástique preparado com a cal apresentou um comportamento bem diferenciado dos demais materiais utilizados como fíler. Observa-se que a presença de cal proporcionou uma maior influência no comportamento da viscosidade dos mástiques para todas as temperaturas. O aumento da viscosidade devido a incorporação da cal ao CAP foi tão significativo que para os mástiques na proporção 60/40 (fíler/CAP) foi impossível determinar a viscosidade a temperaturas abaixo de 160°C (Tab. 6-6). Observou-se também que o CPO mostrou uma marcada influência na viscosidade dos mástiques como pode ser observado na Fig. 6.12.

Todos os mástiques elaborados com rejeitos apresentaram comportamentos bem próximos aos materiais convencionais, como o CPO e o calcário. O rejeito de Moa mostrou ter o mesmo comportamento do calcário até a proporção de 50/50 (fíler/ CAP) como se observa na Fig. 6.12. O rejeito de Moa Caron apresentou um comportamento mais próximo do comportamento do CPO em todas as proporções de fíler/CAP adotadas e para todas as temperaturas. No caso do rejeito de Nicaro Caron, observou-se um comportamento intermediário entre o calcário e o CPO, mas dependente da proporção adotada, porém sempre superior à curva apresentada pelo CAP (Fig. 6.12).

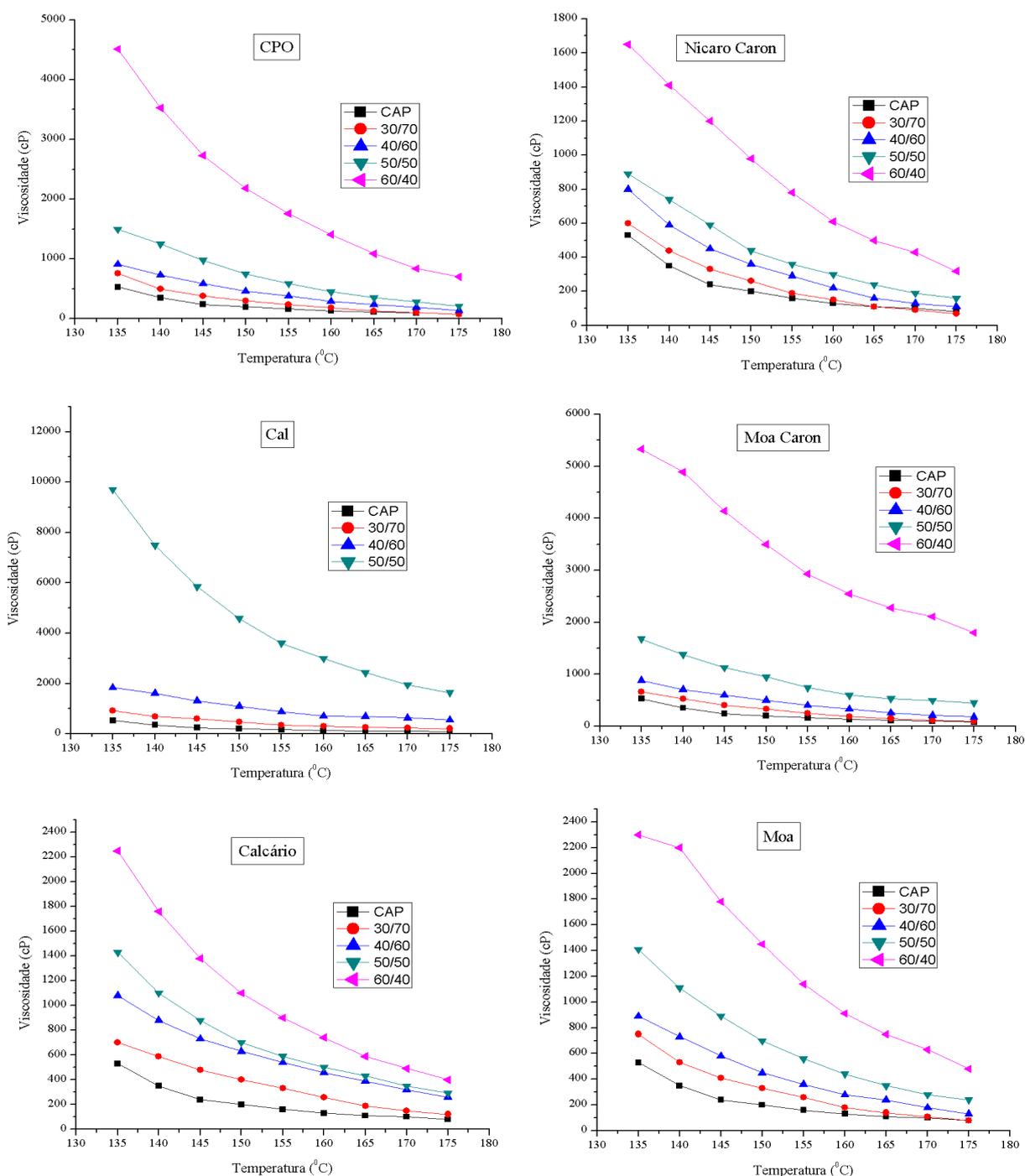


Figura 6.12 Influência da proporção fíler/CAP na viscosidade Brookfield para mástiques com fíler convencionais e fíler de rejeitos.

Analisando a influência da proporção fíler/CAP nos mástiques, verificou-se uma tendência regular para todos os filers empregados, apresentando um comportamento de aumento da viscosidade *Brookfield* com o incremento da proporção fíler/CAP. A proporção que apresenta a maior diferença é 60/40 (fíler/CAP), com valores de viscosidade bem superiores quando comparados com as demais proporções estabelecidas no planejamento experimental. Dos três rejeitos, os rejeitos de Moa Caron apresentam os maiores valores de viscosidade nessa proporção de fíler/CAP. Já para os materiais convencionais, a cal a partir da proporção 50/50 (fíler/CAP) começa a apresentar um comportamento bem diferenciado dos outros materiais (Fig. 6.12).

Em termos gerais, o ensaio de viscosidade para os mástiques preparados com os rejeitos como fíler registraram valores maiores que o ligante puro, indicando maior rigidez. Conseqüentemente, pode ser inferido que os rejeitos podem contribuir para o aumento da estabilidade e resistência à tração em uma mistura de concreto asfáltico.

6.3 ALTERNATIVA II: PROCESSO ALUMINOTÉRMICO

Da análise bibliográfica verificou-se o uso das reações de sistemas termite no aproveitamento de resíduos ou rejeitos de origem minero-metalúrgico, especificamente com sistemas aluminotérmicos. Também no Cap. 2 foram apresentadas as características gerais do processo de combustão dos sistemas termite, dada às grandes vantagens que esse processo apresentou no aproveitamento de resíduos comparados com outros métodos analisados.

Dentro dos sistemas termite, o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ tem sido um dos mais exaustivamente estudados para fins energéticos. Apesar disso, observa-se atualmente uma tendência à utilização deste sistema para síntese de materiais. Nessa síntese de materiais por reações termite, o objetivo mais comum é a preparação de compósitos cerâmico-metal, onde geralmente a fase metálica está constituída por um composto intermetálico ou uma liga. A reação entre o Fe_2O_3 e o alumínio produz quantidades apreciáveis de calor. De fato, encontram-se na literatura valores para a sua entalpia de reação valores entre 848 e 852 kJ/mol, à temperatura de referência de 298,15 K (Merzhanov & Sytshev, 2001; Wang *et al.*, 1993).

Das caracterizações químicas e mineralógicas dos rejeitos estudados, observou-se que estão compostos maioritariamente por óxidos polimetálicos, com elevado teor de ferro e uma granulometria de areias finas. Por conseguinte, existe a possibilidade que os sistemas termite possam ser aplicados como uma saída para o aproveitamento desses rejeitos, já que basicamente as reações a considerar por parte dos componentes dos rejeitos podem ser consideradas como sistemas termite convencionais ou tradicionais.

Para formular reações termite é necessário considerar a existência de um conjunto de fatores envolvidos na seleção do agente redutor para óxido em particular. A tendência de um metal para reduzir um óxido depende da energia livre de formação do óxido. A Fig. 6.13 apresenta a energia

livre de formação de Gibbs (ΔG) como função da temperatura para uma série de possíveis metais redutores (Al, Mg, Ca, Zr, Zn e Ti), assim como outros agentes redutores comuns como Si, C e H_2 . Observa-se que todos os óxidos apresentam valores negativos de energia livre de formação de Gibbs numa ampla faixa de temperatura.

Conforme Wang *et al.* (1995) a maioria dos metais são agentes redutores que apresentam um comportamento redutor mais forte do que os elementos redutores não metálicos, no entanto essa tendência redutora diminui com o aumento da temperatura. Ressalta-se também, que apesar do Ca e o Mg serem os metais cujos óxidos têm a energia livre de formação por mole de O_2 mais negativa (Fig. 6.13), a tendência redutora destes metais diminui acentuadamente para temperaturas superiores a 1500 K e ambos têm temperatura de vaporização relativamente baixa (1757 K e 1363 K, respectivamente). Como consequência disso, esses elementos apresentam limitações para determinadas aplicações. Por outro lado, os óxidos de Al e de Zr têm energia livre de formação por mole de O_2 comparáveis entre si e um pouco acima dos óxidos de Ca (até cerca de 2500 K, onde a do óxido de Ca se torna maior) e de Mg (até cerca de 1500 K, onde a do óxido de Mg se torna maior). No entanto, a disponibilidade, custo econômico e as propriedades do alumínio e do seu óxido tornam-lhe o agente redutor preferido para aplicações metalotérmicas. De fato, o alumínio combina um bom poder redutor com uma abundância na natureza impar nos metais, um baixo custo, uma baixa pressão de vapor à pressão atmosférica, uma menor temperatura de fusão do que seu óxido em relação a MgO e CaO, e possibilitando separações de fases nos produtos fundidos.

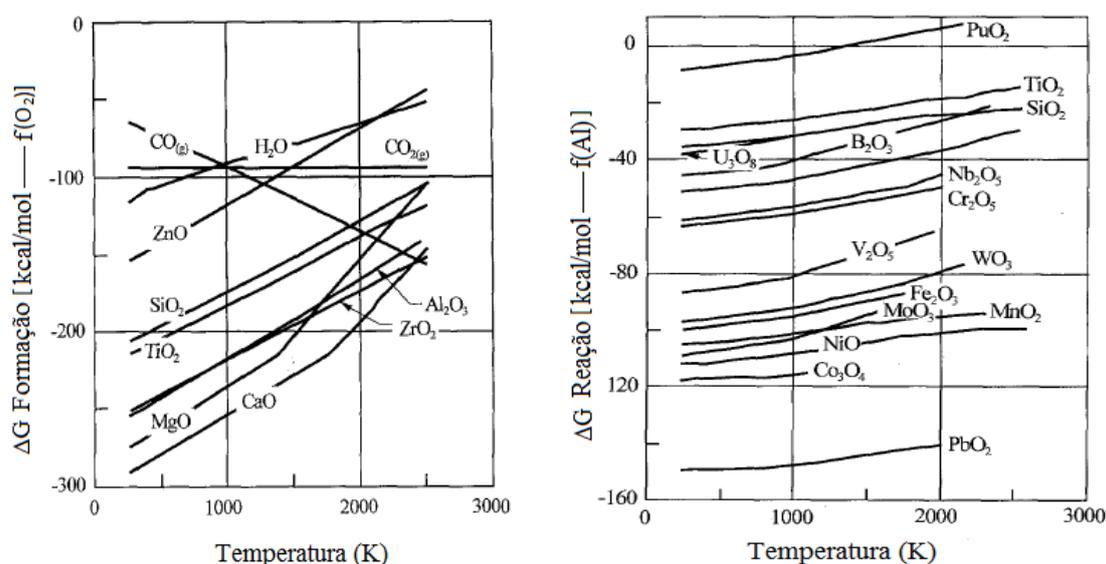


Figura 6.13 Energia livre de formação para óxidos (esquerda) e energia livre de reação de óxidos com alumínio como agente redutor (direita) (Modificado de Wang *et al.*, 1995).

Outro fator a considerar é a exotermicidade das reações termite, sendo tanto maior quanto mais distanciadas forem as entalpias de formação por átomo de O dos dois óxidos implicados na reação. A temperatura atingida na combustão quando o sistema se encontra em condições

adiabáticas pode ser calculada a partir do conhecimento da entalpia da reação e das capacidades caloríficas dos compostos do sistema. Esta é denominada na literatura especializada como temperatura de combustão adiabática (T_{ad}) (Mossino, 2004).

Conforme é apresentado por Wang *et al.* (1993) na Fig. 6.13, existem vários óxidos que podem ser reduzidos pelo Al até temperaturas relativamente elevadas (2500 K). É importante lembrar que as reações termite tradicionais, tipo reações metalotérmicas com Al, consistem num mecanismo de oxidação-redução onde o Al reduz os óxidos metálicos, formando Al_2O_3 mais o metal correspondente ao óxido reagente.

Usando uma abordagem termodinâmica para as reações termite, é possível calcular as temperaturas de combustão adiabáticas para os sistemas termite. A Tab. 6-8 mostra as T_{ad} calculadas termodinamicamente para diferentes óxidos que participam em sistemas termite segundo Wang *et al.*, (1993). A importância da determinação T_{ad} não é só pelo fato de ser uma medida quantitativa da exotermicidade da reação, mas também por permite a determinação rápida da capacidade da reação ser auto-propagada ou não. De fato, as reações geralmente podem ser auto-propagadas se a T_{ad} excede os 2000 K, embora existam casos onde a T_{ad} excede a temperatura de fusão (T_f) das fases produtos (Wang *et al.*, 1993; Mossino, 2004).

Tabela 6-8 Temperatura de combustão adiabática e temperatura de fusão de metais produtos (Modificado de Wang *et al.*, 1993).

Reações	T_{ad} (K) ^a	T_f (K) ^b do metal
I. Formação de metais de estrutura comum		
$Al + 1/2Fe_2O_3 \rightarrow Fe + 1/2Al_2O_3$	3622	1809
$Al + 3/2NiO \rightarrow 3/2Ni + 1/2Al_2O_3$	3524	1726
$Al + 3/4TiO_2 \rightarrow 3/4Ti + 1/2Al_2O_3$	1799	1943
$Al + 3/8Co_3O_4 \rightarrow 9/8Co + 1/2Al_2O_3$	4181	1495
II. Formação de metais refratários		
$Al + 1/2Cr_2O_3 \rightarrow Cr + 1/2Al_2O_3$	2381	2130
$Al + 3/10V_2O_5 \rightarrow 6/10V + 1/2Al_2O_3$	3785	2175
$Al + 3/10Ta_2O_5 \rightarrow 6/10Ta + 1/2Al_2O_3$	2470	3287
$Al + 1/2MoO_3 \rightarrow 1/2Mo + 1/2Al_2O_3$	4281	2890
$Al + 1/2WO_3 \rightarrow 1/2W + 1/2Al_2O_3$	4280	3680
$Al + 3/10Nb_2O_5 \rightarrow 6/10Nb + 1/2Al_2O_3$	2756	2740
III. Formação de outros metais e não metais		
$Al + 1/2B_2O_3 \rightarrow B + 1/2Al_2O_3$	2315	2360
$Al + 3/4PbO_2 \rightarrow 3/4Pb + 1/2Al_2O_3$	> 4000	600
$Al + 3/4MnO_2 \rightarrow 3/4Mn + 1/2Al_2O_3$	4178	1517
$Al + 3/4SiO_2 \rightarrow 3/4Si + 1/2Al_2O_3$	1760	1685
IV. Formação de metais nucleares		
$Al + 3/16U_3O_8 \rightarrow 9/16U + 1/2Al_2O_3$	2135	1405
$Al + 3/4PuO_2 \rightarrow 3/4Pu + 1/2Al_2O_3$	796	913

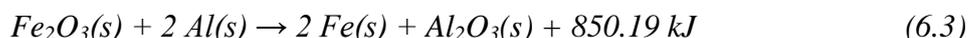
^a Os cálculos de T_{ad} não incluem a vaporização das fases produtos

^b T_f do Al_2O_3 é 2315K

Também o conhecimento da T_{ad} proporciona a obtenção de informações relacionadas com os possíveis estados de interação, sejam sólidos, líquidos, gases ou combinação deles. As elevadas temperaturas dos sistemas termite garante a preservação das condições de equilíbrio do sistema, ou seja, os cálculos termodinâmicos permitiriam uma minimização da energia livre de Gibbs total do

sistema na obtenção das fases produtos e a correspondente temperatura da reação sob condições adiabáticas.

Portanto, na aplicação do método de aproveitamento baseado em reações de sistemas termite conforme a Eq. 2.1, considerou-se os elementos metálicos determinados nos rejeitos segundo ensaios de composição química na forma de óxidos metálicos. Também conforme a Eq. 2.1, quando $M = Al$ e $A = Fe(III)$ a equação é transformada para a seguinte forma:



De acordo com o exposto anteriormente e as informações obtidas a partir da Tab. 6-8, poderiam ser formuladas as possíveis reações termite para cada um dos óxidos metálicos que caracterizam a composição química dos rejeitos. Contudo, existem ainda outros aspectos gerais importantes a serem considerados quando pretende-se formular as reações termite, um desses aspectos é o próprio comportamento térmico dos sistemas termite.

Alguns autores estudaram por técnicas de análise térmica vários sistemas termite com objetivos bem específicos. De forma geral, esses objetivos podem ser sumariados a seguir: i) análise cinética da reação; ii) investigação do mecanismo da reação; iii) avaliação de características energéticas do sistema; iv) estudo dos fenômenos físico-químicos que ocorrem em processos de síntese de materiais que se baseiam ou envolvem a reação termite. Analisando os resultados de diversos trabalhos em sistemas termite, como o Fe_2O_3/Al vastamente investigado e outros sistemas termites menos frequentes, conclui-se que existem vários mecanismos de reação propostos para estes sistemas termites.

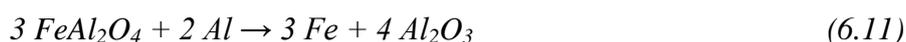
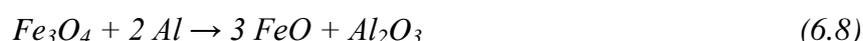
Como exemplo, a adoção do sistema termite Fe_2O_3/Al como ponto de referência, pode-se perceber a existência de vários mecanismos de reação propostos para este sistema, que se diferenciam basicamente nos produtos obtidos nas etapas intermediárias da reação termite. Certamente, cada reação termite tem as suas próprias condicionantes experimentais que vão impor o mecanismo da reação, a cinética, a termodinâmica do sistema, *etc.* Os trabalhos desenvolvidos por Mei *et al.* (1999), Wang *et al.* (2002), Fan *et al.* (2006); Durães *et al.* (2007) e Durães (2007) são um claro exemplo do exposto anteriormente.

Mei *et al.* (1999) ensaiaram misturas termite em pastilha e em pó solto utilizando uma razão molar 1:2 de $Fe_2O_3:Al$ (mistura estequiométrica) e por meio de ensaios com a técnica DTA (em atmosfera de argon, temperatura final de 1100 °C e uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min), MEV e DRX. Esses autores concluíram que a reação acontecia segundo os estágios seguintes:



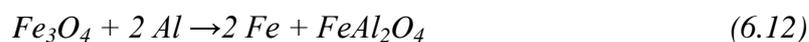
Finalmente esses pesquisadores sugeriram que a temperatura de reação teria que ser superior a 2860°C para permitir a vaporização do ferro metálico. Também por considerações de estequiometria observaram que o mecanismo anterior era incompleto, sendo necessário considerar outras reações como, por exemplo, a decomposição de Fe_2O_3 em FeO e oxigênio e a reação rápida entre o FeO (não detectado nos produtos) e Al_2O_3 , com a formação de $FeAl_2O_4$.

Por outro lado, Wang *et al.* (2002) propuseram um mecanismo para a reação termite com base em resultados de DTA (em ar estático e em hélio, até 1450 °C e com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min) e DRX, comparando-os com os resultados dos trabalhos de Mei *et al.* (1999). Todas as misturas empregadas foram prensadas. O mecanismo proposto transcorre para atmosfera de hélio segundo os estágios seguintes:



Também Durães *et al.* (2007) e Durães (2007) propuseram a partir da caracterização experimental dos produtos de combustão o seguinte mecanismo de reação:

- ✓ redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 e deste a FeO , em etapas endotérmicas, libertando-se oxigênio (Eq. 6.4, Eq. 6.7, Eq. 6.8);
- ✓ oxidação do fundido ou do vapor de alumínio com o oxigênio libertado no passo anterior, formando alumina e libertando elevadas quantidades de calor; este passo pode envolver etapas intermediárias com formação temporária de AlO , Al_2O e de Al_2O_2 gasosos;
- ✓ dependendo das razões de Fe_3O_4/Al e de FeO/Al (ou seja, da riqueza da mistura), forma-se hercinite pelas reações descritas nas Eq. 6.12, Eq.6.13, Eq.6.10 e Eq. 6.11, que constituem o primeiro estágio de formação de ferro metálico reduzido; os produtos resultam fundidos e podem ocorrer hercinites não estequiométricas (ou aluminatos de ferro);



- ✓ a hercinite pode cristalizar e originar um produto final, ou incorporar mais alumínio, se estiver disponível, e formar alumina e ferro metálico reduzido pela reação da Eq. 6.11. Também aqui podem surgir aluminas não estequiométricas dependendo da quantidade de alumínio que é incorporado;



- ✓ se houver excesso de alumínio, o ferro produzido nos dois estágios anteriores interage com este, formando compostos intermetálicos através de reações fracamente exotérmicas.

Conforme apresentado por Durães (2007), pode-se concluir que geralmente as reações propostas para explicar os mecanismo das reações diferem basicamente na reação termite, a reação do alumínio com o oxigênio da atmosfera de análise, a reação intermetálica e/ou redução parcial do Fe_2O_3 com o alumínio para formar óxidos de ferro de menor estado de oxidação e a formação de FeAl_2O_4 (hercinite).

6.3.1 MATERIAIS E FORMULAÇÃO DO PROCESSO TERMITE POR ALUMINOTERMIA

Visando as aplicações que teria este método em escala industrial e atendendo à disponibilidade de reagentes do laboratório, neste estudo optou-se pela seleção de uma mistura de alumínios para a composição das misturas termite. Além disso, dado que o pó de alumínio forma misturas explosivas com o ar que são muito sensíveis a descargas eletrostáticas é preferível, por razões de segurança, manipular pós de alumínio de tamanho médio superior a 5 μm . Sabe-se também que a superfície das partículas de alumínio é naturalmente oxidada pelo oxigênio do ar, formando-se um filme fino de alumina que protege o metal interior de posterior oxidação a baixa temperatura, embora seja possível minimizar-se esta oxidação, revestindo as partículas com uma capa protetora. Mas, se o tamanho das partículas de alumínio for muito reduzido (abaixo de 1 μm), a porcentagem de massa correspondente ao filme de alumina que se pode formar (alumínio inativo) é significativa (Conkling, 1985, 1996; Durães, 2007).

A mistura de alumínios foi gerada por alumínio em pó de qualidade industrial (98 % de pureza e tamanho de partículas de $\sim 100 \mu\text{m}$) mais alumínio granular, este último obtido do processamento de molhagem de aparas de alumínio (resíduo industrial). As aparas de alumínio (Fig. 6.14) foram fornecidas por uma indústria local da cidade de Santa Clara (Cuba). Essa indústria local processa perfis de alumínio obtidos de lingotes de alumínio da série 6000. A série 6000 é caracterizada essencialmente por ligas de Al-Mg-Si, além de porcentagens baixas de outros metais como Fe, Cu, Mn, Cr, Zn e Ti que podem estar presentes ou não. As aparas de alumínio foram passadas em moinho de bolas convencional para obter um material granulado fino (tamanho de partícula de $\sim 200 \mu\text{m}$).

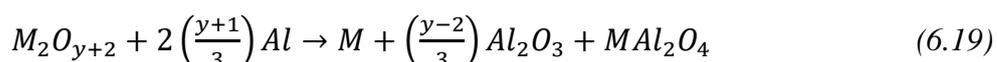
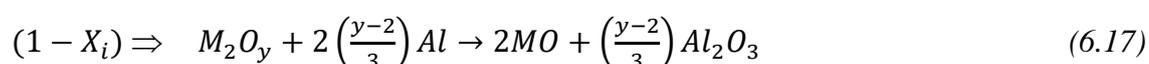
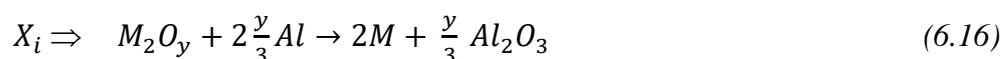
Selecionou-se como via única de abordagem para o estabelecimento da composição e processamento das misturas termite, um sistema por via seca e sem prensagem das misturas. Neste sistema, os reagentes apresentam-se na forma de pós não compactados, porém misturados o mais uniforme possível constituindo as misturas um sistema heterogêneo condensado do tipo sólido-sólido. Analisando desde um ponto de vista energético simplificado, para que a energia liberada

pela reação por unidade de volume seja elevada é muito vantajoso ter uma massa volúmica elevada. A decisão de não compactar a mistura foi justificado pelo interesse na síntese de materiais e não pela geração de energia do sistema termite.



Figura 6.14 Aparas de alumínio obtidas da indústria local.

Para o desenvolvimento experimental da reação de aluminotermia foi preciso gerar uma formulação estequiométrica da mistura do rejeito com alumínio para cada um dos rejeitos estudados. Conferindo o que foi analisando no item 6.3, relacionado aos mecanismos das reações térmicas para sistemas Fe_3O_4/Al , optou-se por utilizar reações tipo às Eq. 6.5, Eq. 6.8 e Eq. 6.10 na formulação estequiométrica e não uma simples reação termite como foi descrita na Eq. 2.1. Estas reações tipo foram reformuladas de forma hipotéticas para os óxidos metálicos determinados em cada um dos rejeitos segundo as equações teóricas a seguir:



Onde, M_2O_y e MO : óxidos metálicos; M : metal, MAl_2O_4 : estrutura tipo espinela. X_i representa a eficiência da realização da reação aluminotérmica e tem que multiplicar cada um dos membros da equação química. Os valores do fator X_i (em por um) são diferentes para cada óxido. Por outro lado, y representa o estado de oxidação do elemento metálico no óxido, sendo válido para todos os óxidos onde o elemento metálico tenha só um estado de oxidação. O elemento M é distribuído na mesma quantidade (moles) para formar o elemento metálico livre e a estrutura tipo espinela que sempre é um mol. As quantidades de Al_2O_3 é sempre a metade dos moles do alumínio utilizados na mistura aluminotérmica.

Os produtos que espera-se obter, conforme os aspetos já analisados são: uma liga metálica complexa, referenciada neste documento como liga metálica, e uma cerâmica. A cerâmica seria conformada fundamentalmente pelo coríndon (Al_2O_3) e as estrutura tipo espinelas (MAl_2O_4). O

coríndon ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é uma substância que cristaliza no sistema trigonal e apresenta uma dureza elevada, 9 na escala de Mohs.

As espinelas formam um amplo grupo de cristais inorgânicos de elevada dureza (8 na escala de Mohs), cuja estrutura é cúbica e está relacionada com o próprio mineral MgAl_2O_4 , tendo como fórmula geral, $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ (Reed, 1995). Neste contexto, é importante destacar que os compostos com estruturas tipo espinelas e o coríndon são materiais de muito interesse tecnológico devido a suas aplicações refratárias, abrasivas, resistência elétrica, estabilidade estrutural, entre outras (Merzhanov, 1993a, 1994, 1997; Merzhanov & Sytshev, 2001; Varma, 2001).

Na formulação das misturas, como já foi comentado, foi preciso estabelecer as quantidades de reagentes envolvidos na reação. Para os sistemas que pretende-se desenvolver foi necessário determinar quais seriam os óxidos a considerar e as quantidades existentes nos rejeitos. Primeiramente, selecionaram-se os óxidos seguintes: Fe_2O_3 , NiO , CoO , Cr_2O_3 , MnO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 . Os óxidos foram selecionados atendendo os critérios termodinâmicos que sustentam as reações de redução com Al analisados sumariamente no item 6.3 e no Cap. 2. Aliás, outro critério que também influenciou consideravelmente foi a composição química, ou seja, os valores elevados de concentração comparados com os outros óxidos (Tab. 5-19 e Tab. 5-20). O segundo passo é definir as equações que possam definir a estequiometria da reação. Neste sentido, a Eq. 6.19 representa a equação total do sistema (adotada como consideração hipotética da reação do sistema formulado), embora para a realização do balanço de massa da reação estequiométrica foram empregadas as Eq. 6.16, Eq. 6.17 e Eq. 6.18 (também adotada como considerações hipotéticas das reações dos sistemas formulados). Logo, a partir das Eq. 6.16, Eq. 6.17 e Eq. 6.18 e a Tab. 5-19 foi possível formular as equações estequiométricas e estabelecer um balance de massa. Este balanço de massa possibilitou calcular as quantidades de cada rejeito e da mistura de alumínio necessárias para a execução e desenvolvimento das reações aluminotérmicas.

Os melhores resultados das reações aluminotérmicas, desenvolvidas de forma exploratória com os rejeitos, adotando como critério a geração e separação bem definida dos produtos finais (cerâmica e liga metálica) foram obtidas para misturas de alumínio de 14,93 % de alumínio granular e 10,45 % de alumínio em pó e aproximadamente 75 % de rejeito para cada um dos três rejeitos analisados. As proporções das ligas metálicas e cerâmica, determinadas dos balanços de massas para as reações, variaram entorno a 60 % e 30 % respectivamente.

Cada mistura formulada de alumínio com os rejeitos foi pré-aquecida numa estufa por um período de 24h antecedentes à execução do ensaio aluminotérmico. Este critério foi adotado das evidências experimentais das pesquisas de Makino (2001), Moore & Feng (1995a, 1995b), Tomasi & Munir (1999) e Varma & Lebrat (1992). Os resultados de experiências de análises térmico em sistemas termite correspondem a uma alteração da temperatura inicial dos reagentes. A explicação

encontra-se nos parâmetros térmicos que influenciam as reações de combustão: i) temperatura inicial dos reagentes; ii) temperatura de ignição, na qual a reação é ativada; iii) temperatura de combustão adiabática, ou seja, a máxima temperatura alcançada sob condição adiabática do sistema; iv) temperatura de combustão, que é a máxima temperatura alcançada sob condição não-adiabática do sistema. Conforme Moore & Feng (1995a), o pré-aquecimento dos reagentes proporciona um aumento da temperatura de combustão adiabática ou não-adiabática, através da diminuição da entalpia necessária para aquecer os reagentes e do consequente aumento da entalpia recebida pelos produtos. A este efeito está associado um aumento da velocidade e estabilidade da combustão, podendo igualmente verificar as alterações na composição e microestrutura dos produtos. Embora esses critérios tenham sido obtidos nas sínteses de CuAl, TiC, dos compósitos B₄C-TiB₂ e MoSi₂-SiC e dos sistemas Ti/B e Ni/Al, consideram-se válidas para outros sistemas termite (Makino, 2001).

Além disso, na etapa de iniciação foi empregada uma fonte externa, neste caso por meio da técnica de ignição por faísca com eletrodo de baixo carbono (< 0,2 % de carbono, diâmetro de 5 mm), corrente contínua de 30 V e 150 A gerada por uma fonte Mansfer (1000 A e 48 V a vácuo). Este tipo de técnica consiste em uma descarga eléctrica de alta voltagem que gera uma faísca entre dois eletrodos, promovendo a iniciação da combustão da mistura. No processo de iniciação acontece a formação de uma onda de combustão junto à região de ignição, que depois percorre rapidamente, mas com velocidade subsónica, a restante mistura reagente sem necessitar de mais adição de energia, o seja, num modo auto-propagado. A Fig. 6.15 mostra o desenvolvimento do método aluminotérmico empregado neste trabalho.



Figura 6.15 Processo experimental de execução da reação aluminotérmica. A: Crisol de grafite, eletrodo e pinça de solda; B: Adição da mistura pré-aquecida de rejeitos mais alumínio no Crisol de grafite; C: reação aluminotérmica em andamento.

6.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

As amostras de cerâmicas obtidas pelo processo aluminotérmico podem ser observadas na Fig. 6.16. Numa análise a simples vista, observa-se que as cerâmicas obtidas dos rejeitos de Moa

Caron e Nicaro Caron apresentam uma cor cinzenta escura e brilho metálico na estrutura do material, possivelmente pela presença abundante de partículas metálicas. Já as amostras da cerâmica obtida do rejeito de Moa apresentam uma cor marrom e pouco brilho metálico.

Todas as cerâmicas foram caracterizadas por meio de ensaio físico, químico e mineralógico. Os parâmetros avaliados foram: a massa específica, o comportamento magnético, a composição química e mineralógica. Cada uma das amostras de cerâmicas foi previamente moída em moinho de panelas por 5 min até granulometria menor de 60 μm , seguidamente separadas em frações para cada um dos ensaios. Todos os ensaios foram desenvolvidos segundo os mesmos procedimentos e laboratórios descritos no Cap. 4.

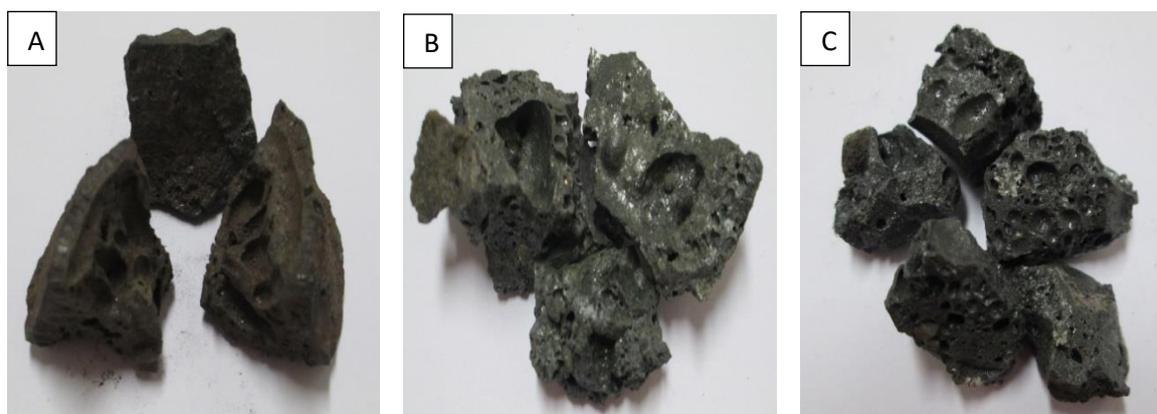


Figura 6.16 Cerâmicas obtidas como produto da reação aluminotérmica nos três rejeitos. A: Moa, B: Moa Caron e C: Nicaro Caron.

6.3.2.1 MASSA ESPECÍFICA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MAGNÉTICO

Todas as cerâmicas mostraram ter comportamento magnético quando submetidas sob ação do campo magnético gerado por um ímã permanente. Numa análise do comportamento magnético das cerâmicas, é possível posicionar qualitativamente no seguinte ordem: Moa Caron > Nicaro Caron > Moa, no sentido fortemente magnético > medianamente magnético > ligeiramente magnético. Estes resultados podem indicar a provável presença de ferro metálico na estrutura.

A Tab. 6-9 apresenta os resultados do ρ_s das cerâmicas. Os valores de ρ_s são bem similares e mostram valores elevados de densidade. Os valores elevados da densidade permitem caracterizar às cerâmicas como materiais densos e comparáveis com um corídon de elevada pureza, considerando que a densidade relativa do corídon (Al_2O_3) oscila entre 3,9 a 4,1 (g/cm^3).

Tabela 6-9 Valores de ρ_s das amostras de cerâmicas.

Cerâmicas	ρ_s (g/cm^3)
Moa	3,848
Moa Caron	3,884
Nicao Caron	3,713

6.3.2.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As composições mineralógicas mostradas nas Fig. 6.15 e Fig. 6.16 correspondem-se ao estudo detalhado da interpretação dos difratogramas de raios X das amostras de cerâmicas obtidas.

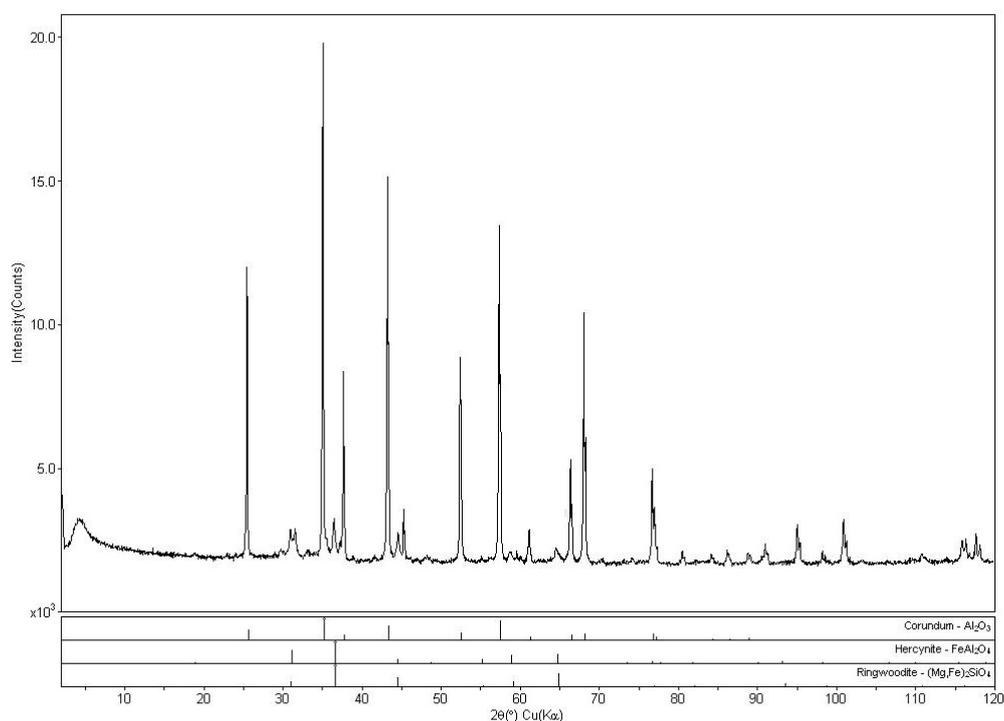


Figura 6.17 Difratograma da amostra de cerâmica obtida pelo processo aluminotérmico com o rejeito de Moa.

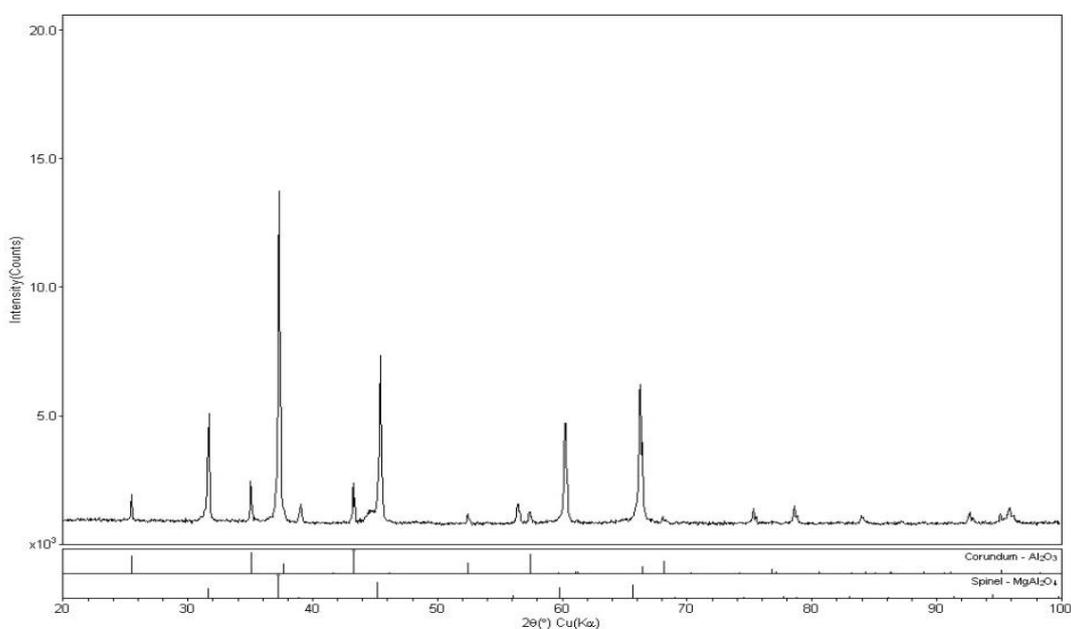


Figura 6.18 Difratograma da amostra de cerâmica obtida pelo processo de aluminotermia a partir dos rejeitos de Moa Caron.

A caracterização mineralógica das cerâmicas foram realizada no Instituto de Geociências da UnB referenciado no Cap. 4. Devido a que as amostras de cerâmicas de Nicaro Caron e Moa Caron apresentaram difratogramas quase idênticos, mas com as mesmas fases mineralógicas, optou-se por mostrar apenas um destes difratogramas. Neste sentido, a composição física detectada pelos valores da distância interplanar (d) e a intensidade relativa (Ir) coincidem em mais de um 90 % com os padrões de DRX. Verifica-se a presença de estruturas tipo espinelas e coríndon nas amostras das cerâmicas tais como foram concebidos nas equações estequiométricas que dão fundamento ao método aluminotérmico desenvolvido neste trabalho (Tab. 6-10).

Tabela 6-10 Composição mineralógica das cerâmicas

Cerâmicas	Fases mineralógicas	Estrutura Química
Moa	Coríndon	Al_2O_3
	Hercinite	$FeAl_2O_4$
	Ringwoodite	$(Mg,Fe)_2SiO_4$
Moa Caron	Coríndon	Al_2O_3
	Espinela	$MgAl_2O_4$
Nicaro Caron	Coríndon	Al_2O_3
	Espinela	$MgAl_2O_4$

As características físicas das cerâmicas como a dureza, por exemplo, encontram-se em correspondência com os resultados da composição mineralógica obtida. É possível, contudo, prever que os valores de dureza deste tipo de material oscilaram entre 7,5 e 9 na escala de Mohs.

A escala Mohs de dureza é um conceito clássico e bem difundido. A dureza Mohs representa um número entre 1 e 10 dado a um material após o mesmo ser submetido ao riscamento por uma série de minerais que correspondem aos valores da escala, sendo o talco o número 1 e o diamante o número 10. Logo, a dureza Mohs situa-se entre a do mineral que deixa de riscar e a do mineral que risca e que, portanto, desgasta o material ensaiado, dentre os 10 minerais da escala de dureza.

6.3.2.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química foi determinada por FRX. O ensaio foi realizado no mesmo equipamento e as mesmas condições descritas na Sec. 6.2.1.2. A Tab. 6-11 apresenta os resultados obtidos a partir do ensaio de FRX. Observa-se a prevalência dos elementos Al e Fe como elementos majoritários com mais de 60 e 10 % respectivamente. Outro elemento que apresenta valores de concentração significativo é o Mg nas amostras de Moa Caron e Nicaro Caron, com 7,39 e 9,22 % respectivamente. Tanto o Fe como o Mg formam parte das estruturas mineralógicas tipo espinelas detectadas na DRX. O Al está presente formando o corídon e as estruturas tipo espinelas detectadas na DRX.

Segundo Merzhanov (1993a, 1993b) e Wang *et al.*, (1993) as reações tipo termite geram amálgamas de cerâmica com ferro metálico incorporado, mas a quantidade de ferro metálico

presente e o grau de heterogeneidade, dependente da extensão de separação de fases metálica e da cerâmica. A razão entre os tempos de separação e de esfriamento determina a extensão de separação de fases, aumentando a segunda quando a primeira diminui.

Tabela 6-11 Composição química das cerâmicas por FRX.

Elemento	Moa (%, Desv. Est.)	Moa Caron (%, Desv. Est.)	Nicaro Caron (%, Desv. Est.)
Ca	8,536 (0,018)	0,494 (0,004)	0,406 (0,004)
Mg	1,797 (0,072)	7,394 (0,066)	9,215 (0,072)
Si	2,471 (0,033)	7,887 (0,037)	5,728 (0,033)
Fe	14,783 (0,019)	11,917 (0,014)	10,793 (0,014)
K	n.d	0,164 (0,004)	0,022 (0,004)
Sr	0,135 (0,001)	0,015 (0,001)	0,012 (0,001)
S	5,290 (0,014)	0,414 (0,004)	0,639 (0,005)
Mn	1,286 (0,007)	1,340 (0,006)	1,202 (0,006)
Ni	n.d	0,080 (0,002)	0,089 (0,002)
Al	62,110 (0,113)	67,623 (0,105)	67,038 (0,109)
Ti	0,424 (0,007)	0,121 (0,005)	0,140 (0,004)
Se	n.d	n.d	0,016 (0,001)
Zn	0,121 (0,002)	n.d	n.d
Ba	n.d	0,453 (0,014)	0,425 (0,015)
Cr	2,090 (0,009)	1,619 (0,007)	3,878 (0,010)
W	0,948 (0,006)	0,477 (0,004)	0,396 (0,004)

6.3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS METÁLICAS

As ligas metálicas obtidas pelo processo de aluminotermia podem ser observadas na Fig. 6.19. Estes materiais foram caracterizados preliminarmente através de ensaios de avaliação de dureza Rockwell, a DRX e a MEV/EDS para conhecer as características gerais dos materiais.

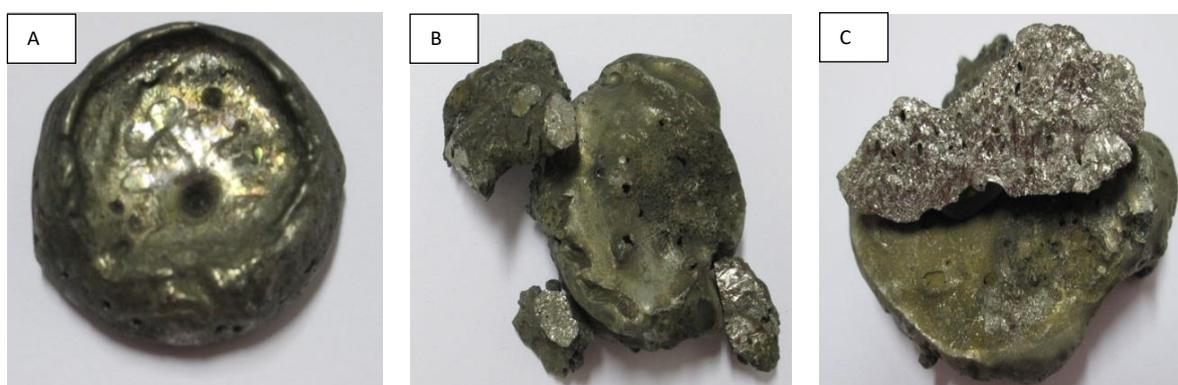


Figura 6.19 Amostras da liga metálica obtidas como produto da reação de aluminotermia. A: Moa, B: Moa Caron e C: Nicaro Caron.

Para a realização dos ensaios de caracterização nas amostras metálicas foi necessário primeiramente deixar as amostras com um acabamento liso e nas dimensões adequadas. Estes processos foram realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia- Universidade de Brasília. As amostras foram previamente cortadas através de uma cortadeira de precisão Struers modelo Secotom-15 (Fig. 6.20), com disco de corte para materiais ferrosos e líquido refrigerante. As amostras foram cortadas em dimensões aproximadas de 1,5x1x1cm.



Figura 6.20 Cortadeira de precisão Struers modelo Secotom-15.

Posteriormente, as amostras foram lixadas e polimentadas em uma politriz mecânica Pantec modelo Polipan-U. No processo de lixamento, o resfriamento e a lubrificação foram realizados com água, mas no polimento empregou-se como material abrasivo a alumina particulada de 0.5 μm em suspensão aquosa. As amostras para os ensaios de DRX foram embutidas numa matriz acrílica, polimentadas e finalmente levadas as dimensões do porta-amostra do equipamento de raios X.

Durante a preparação da amostra verificou-se a elevada dureza e fragilidade do material. As superfícies das fraturas do material apresentaram uma porosidade considerável e trincas, como pode ser observado na Fig. 6.21. Também observou-se a presença em algumas amostras de grãos com grandes dimensões. Neste sentido, pode-se dizer que o tamanho dos grãos seria a consequência de um esfriamento bem rápido.



Figura 6.21 Amostras metálicas com presença de porosidades na estrutura do material.

6.3.3.1 DETERMINAÇÃO DE DUREZA ROCKWELL

Este ensaio visa avaliar o comportamento das amostras quanto à dureza onde uma carga é aplicada sobre o corpo de prova por meio de um penetrador padronizado. O ensaio de dureza Rockwell foi realizado utilizando um durômetro Rockwell marca Zwick Roell modelo ZHU 250 (Fig. 6.22). Foram realizadas cinco leituras por corpo de prova, além de analisar duas amostras metálicas por cada tipo de rejeito.



Figura 6.22 Durômetro Rockwell empregado nos ensaios de dureza.

Optou-se pela escala C, considerando o procedimento de medida do manual do aparelho, sendo a dureza medida na escala do aparelho. O resultado é expresso em um número seguido de HRC, onde HR é símbolo indicativo da Dureza Rockwell, seguido do sufixo C, referente à escala adotada. As condições para a realização deste ensaio incluem cone de diamante (120°), carga de 150kgf, pré-carga de 10 kgf e com uma faixa de utilização de 20 a 70 HRC.

Tabela 6-12 Resultados dos ensaios de dureza Rockwell das amostras metálicas.

Amostra	Dureza Rockwell (HRC)
Moa	43,40 ± 1,63
Moa Caron	47,85 ± 1,73
Nicaro Caron	45,68 ± 1,31

Os valores de dureza Rockwell (HRC) das amostras metálicas podem ser avaliados como valores consideravelmente elevados e semelhantes entre eles, embora seja verificada a presença de porosidades que tende a influenciar na fragilidade do material. De fato, alguns corpos de prova de amostras metálicas foram quebrados ou se romperam durante a realização do ensaio, verificando-se

a presença de cavidades como são apresentadas na Fig. 6.23. Além disso, a composição química provável de elementos majoritários como Fe, Cr, Si, e Mn fariam do material uma ferro-liga metálica altamente fusionada.



Figura 6.23 Corpos de prova quebrados em ensaios de dureza Rockwell.

6.3.3.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de DRX foram também desenvolvidos no Laboratório de Raios X do Instituto de Geociências. A Fig. 6.24 mostra os difratogramas das amostras das ligas metálicas obtidas pelo processo aluminotérmico.

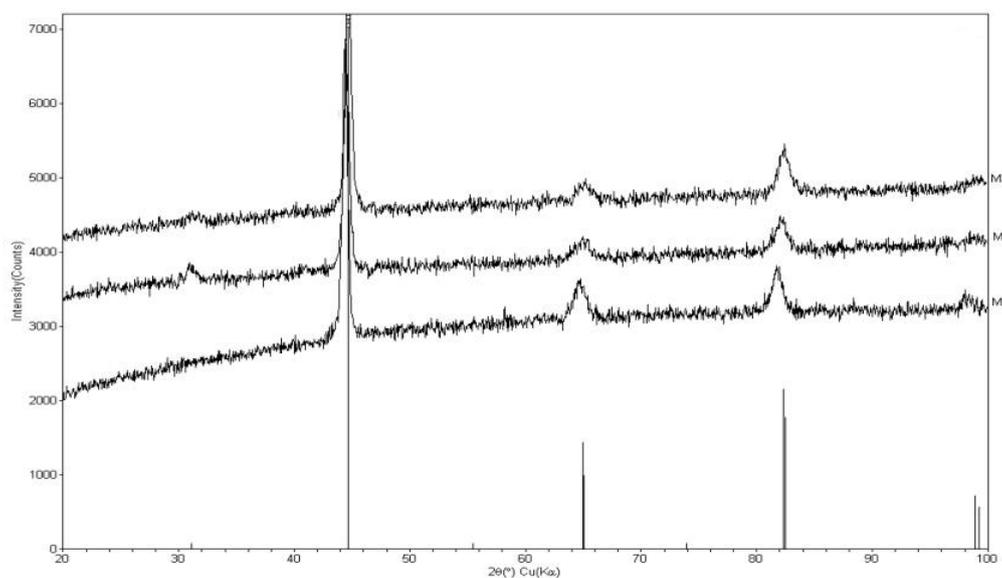


Figura 6.24 Difratogramas de amostras das ligas metálicas obtidas como produto da reação de aluminotermia. Onde, M1: Moa; M2: Moa Caron; M3: Nicaro Caron.

Os valores das distâncias interplanares de 2,034 Å (100), 1,437 Å (53) e 1,176 Å (48) indicam a presença do ferro numa rede cúbica centrada no corpo. A explicação para este comportamento está na sequência da relação dos senos quadrados, parâmetro que define a geometria da célula unitária, e a determinação do parâmetro da rede igual a 2,8801. A diferença deste parâmetro com respeito ao α -Fe pode ser explicada por meio das possíveis inclusões de outros elementos metálicos

na rede ou nas substituições isomórficas de elementos metálicos na rede cúbica do ferro (Cullity & Stock, 2014 e Rao & Gopalakrishnan, 1997).

O difratograma da amostra de Moa é ligeiramente diferente quanto comparado com as amostras de Moa Caron e Nicaro Caron devido à presença de ferro, ou seja, o ferro é o elemento determinante na definição dos parâmetros da rede cristalina. Estas diferenças nos difratogramas das amostras não suscitaram propriedades muito diferentes entre as amostras da liga metálica.

6.3.3.3 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras metálicas obtidas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e análises por EDS. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais da Faculdade de Tecnologia da UnB, empregando o mesmo equipamento descrito na Sec. 4.2.1.4 do Cap. 4. A aplicação do MEV/EDS nas amostras das ligas metálicas teve a finalidade de conhecer aspectos relacionados com a superfície e a composição química do material, embora o processo de polimento foi realizado de forma elementar.

Todas as amostras metálicas apresentaram superfícies distinguidas pela presença de fendas e poros como pode ser observado nas Fig. 6.25 e Fig. 6.26. Como já foi dito, a existência de porosidade na estrutura interna e na superfície é uma das características que contribuem para o enfraquecimento da estrutura das ligas metálicas. Os tipos de porosidade presentes nas ligas metálicas podem ser a consequência da inclusão dos gases gerados durante a reação de combustão das termites e por contração no processo de resfriamento da liga de acordo com Merzhanov (1993a, 1993b), Moore & Feng (1995a, 1995b) e Van der Heijden *et al.*, 2006).

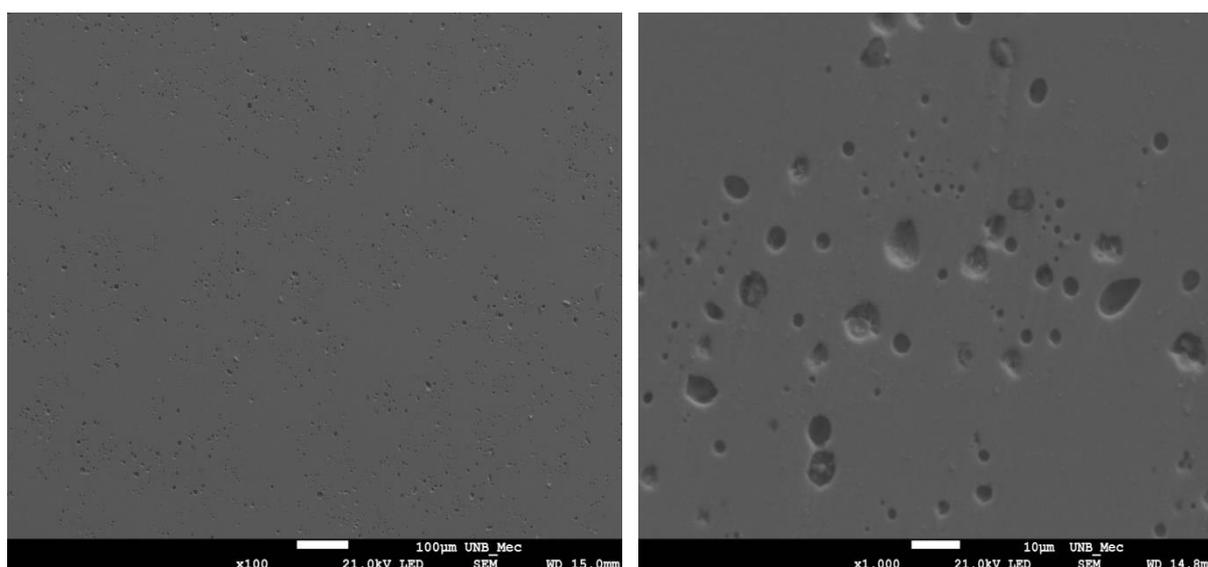


Figura 6.25 Imagem obtidas por MEV da superfície metálica correspondentes ao corpo de prova do rejeito de Moa.

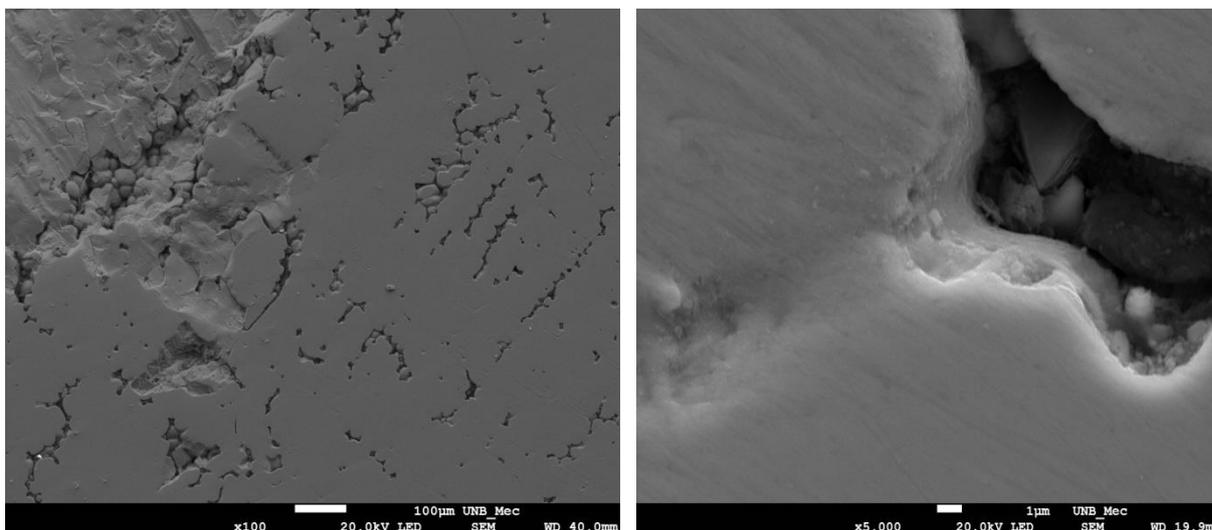


Figura 6.26 Imagem obtidas por MEV da superfície metálica correspondentes ao corpo de prova do rejeito de Moa Caron.

A presença ou evolução de compostos gasosos durante as reações SHS em sistemas sem intervenção significativa de gases, entretanto não sendo de forma geral insignificante, e estando estes gases submetidos a elevadas temperaturas, resultam na formação de fendas, cavidades ou outras porosidades nos materiais. Esta condição pode originar um aumento significativo de pressão nos interstícios da amostra, em especial se o fundido veda parte dos poros, e culminar na dispersão ou fragmentação/desintegração extensa dos materiais formados, por ação dos fluxos gasosos gerados pelo elevado gradiente de pressão entre os poros externos e internos (Moore & Feng, 1995a).

Neste sentido, os produtos formados apresentam uma estrutura com porosidade apreciável e podem ter a forma de pó ou de aglomerados, dependendo das condições de desintegração (Merzhanov, 1993a). A porosidade referida pode ser de origem intrínseca e extrínseca (Moore & Feng, 1995a, 1995b). A porosidade intrínseca acontece essencialmente das diferenças de densidade entre produtos e reagentes, as quais conduzem a alterações de volume. A elevada exotermicidade destes sistemas implica ligações atômicas mais fortes nos produtos do que nos reagentes, assim como valores de densidades dos produtos também maiores. Se os produtos formados forem fundidos, a porosidade intrínseca aumenta, uma vez que o processo de solidificação também gera porosidade. Uma pequena parte da porosidade intrínseca (microporos) é produzida pela difusão de cavidades, estimulada pela elevada temperatura. A porosidade extrínseca dos produtos formados é originada por: i) ar ou outro gás contido na mistura reagente; ii) volatilização de impurezas, reagentes e/ou produtos intermédios ou finais durante a combustão.

O processo de esfriamento também gera fendas e porosidades no material. A explicação está associada aos processos de sinterização, crescimento de grãos e recristalização dos produtos primários na estrutura final dos produtos finais obtidos, os quais se formam com a elevada

temperatura da zona de pós-combustão. Lembrando que o esfriamento do sistema vai ocorrendo já na zona de pós-combustão e de formação de estruturas até o sistema alcançar a temperatura ambiente. Por tanto, dependendo de como ocorre o processo de esfriamento serão formados diferentes produtos. Aliás, existem alguns fatores e condições que influenciam de forma notória na formação de estruturas na zona de pós-combustão e de formação de estruturas como o perfil de temperatura, a presença e composição de fundidos ou vapores, a presença de impurezas voláteis, o tamanho e morfologia das partículas dos reagentes, etc.

A Tab. 6-13 mostra os resultados das análises da composição química nas superfícies das amostras metálicas obtidas em cada rejeito. Verifica-se a proporção dos elementos presentes nas amostras da liga metálica. Os elementos que destacam são Fe como elemento maioritário seguido de Al, Si e Cr nessa ordem. Neste sentido, os elementos Fe, Ni, Cr, Si, Mn e Ti são os elementos que podem ter maior interesse tecnológico na liga metálica multicomponente. O interesse tecnológico está relacionado com propriedades tais como a dureza, o tamanho de grão, a resistência e a fragilidade.

Tabela 6-13 Composição química das ligas metálicas determinadas por MEV-EDS.

Elementos	Moa % em massa	Moa Caron % em massa	Nicaro Caron % em massa
Al	10,88	16,59	11,74
Si	3,17	5,30	6,44
S	0,54	0,04	0,03
Ti	n.d	0,07	0,13
Cr	3,23	4,02	3,12
Mn	n.d	0,86	1,56
Fe	81,61	70,42	75,39
Ni	0,53	2,42	1,53
Cu	0,04	0,20	0,07
Zn	n.d	0,07	n.d
<i>Total</i>	100	100	100

O conhecimento correto da reação termite é fundamental para sua aplicação na síntese de materiais. Por conseguinte, é necessário ter um amplo domínio dos mecanismos das reações envolvidas e dos fatores que a influenciam, embora as transformações físico-químicas na combustão auto-sustentada dos sistemas termite acontecem em escalas de tempo muito pequenas e sob temperaturas e gradientes de temperatura muito elevados. Nestas reações a ocorrência, quase simultânea, de fenômenos como: as mudanças de fase, a difusão de espécies, a nucleação e crescimento de grãos, a dissolução de compostos, a separação de fases, a convecção e dispersão capilar de fundidos, os fluxos gasosos e a desintegração de produtos, etc., justificam o número

limitado de trabalhos na literatura sobre o mecanismo de reação ou a estruturação de produtos na combustão da termite.

6.4 CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS EM PROJETOS DE APROVEITAMENTO DOS REJEITOS DE MINERAÇÃO ESTUDADOS

No Cap. 2 foram apresentados os principais conceitos relacionados a os Estudos de Impacto Ambiental (EIA) e apresentado o procedimento de Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) como mecanismo utilizado para avaliar a viabilidade de projetos em termos ambientais, identificando e avaliando os possíveis impactos gerados pelos mesmos. O objetivo de desenvolver esta seção foi avaliar os principais parâmetros que influenciam, em termos ambientais, no desenvolvimento de projetos de aproveitamento dos rejeitos de mineração estudados.

Os EIA possibilitam a avaliação da compatibilidade de uma atividade industrial ou empresarial com o meio natural, colocando assim as condicionantes ambientais para que referida atividade seja aceita ou não. O processo de EIA pretende estabelecer um equilíbrio entre o desenvolvimento das atividades humanas e o meio ambiente. Em Cuba as considerações legislativas em matéria de meio ambiente estão regulados pela “Ley 81 Del Medio Ambiente”, e que tornou obrigatória a apresentação de “estudos especiais de alternativas e de avaliações de impacto” para qualquer tipo de atividade industrial ou empresarial no país. De fato, essa lei estabeleceu a exigência de elaboração de EIA para o licenciamento de diversas atividades modificadoras do meio ambiente, bem como as diretrizes gerais para sua execução, monitoramento e controle.

Por outro lado, em Cuba a “Ley 76 de Minas” estabelece a responsabilidade dos concessionários, neste caso a Indústria Cubana do Níquel, a preservar adequadamente o meio ambiente e as condições ecológicas das áreas de mineração. Também estabelece a reponsabilidade com os resíduos gerados em todas as etapas e atividades associadas à mineração, assim como a obrigação de restaurar com o encerramento das atividades minero-metalúrgicas.

Indubitavelmente, os dois métodos empregados na presente pesquisa mostram ganhos ambientais, considerando o aproveitamento dos rejeitos como uma forma de contribuição à recuperação das áreas ocupadas pelas barragens, uma vez que possam ser diminuídas as quantidades de rejeitos estocados. Também pode ser considerado como ganho ambiental a substituição de recursos naturais por rejeitos, como o caso do aproveitamento dos rejeitos como fíler. Já no caso do método de aluminotermia, além de ser um método onde não existe praticamente nenhuma geração de resíduos, existe a possibilidade de poder usar conjuntamente os resíduos da indústria de estruturas de alumínio. Contudo, qualquer que seja o método de aproveitamento selecionado para os rejeitos da Indústria Cubana do Níquel, a partir das avaliações de viabilidade técnica-econômica, ele terá que passar por um EIA para a obtenção da licença ambiental.

CAPÍTULO 7

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir dos resultados dos ensaios de caracterização dos rejeitos de mineração estudados, assim como os critérios adotados para a seleção dos métodos de aproveitamento. Adicionalmente, são mostradas as importantes conclusões obtidas a partir da avaliação dos métodos de aproveitamento analisados, acrescentando ainda as vantagens e desvantagens dos métodos propostos e estudados nessa pesquisa. Por último, são propostas as principais sugestões para pesquisas futuras.

7.1 CONCLUSÕES

O trabalho de pesquisa realizado com os rejeitos oriundos dos processos hidrometalúrgicos do níquel e cobalto em Cuba teve seu enfoque dividido em quatro partes principais: (1) conceituação e o estabelecimento de uma estratégia para a caracterização e aproveitamento de rejeitos de mineração, (2) caracterização propriamente estabelecida dos rejeitos de mineração, (3) avaliação teórica das possibilidades de aproveitamento dos rejeitos e (4) desenvolvimento experimental e avaliação dos métodos de aproveitamento escolhidos.

A partir da conceituação e estabelecimento de uma estratégia para a caracterização e aproveitamento de rejeitos de mineração, conclui-se:

➤ Os rejeitos estudados apresentaram duas tendências de serem aproveitados: uma como materiais simples e sem empregar processos complexos de avaliação, e a segunda mais específica por meio do emprego de métodos mais complexos e o maior conhecimento das potencialidades desses materiais.

➤ A recompilação de todas as informações possíveis da origem dos rejeitos facilita o processo de caracterização assim como a seleção de métodos de aproveitamento viáveis.

A partir da caracterização dos rejeitos de mineração estudados, conclui-se:

➤ A caracterização complexa e criteriosa dos rejeitos de mineração permitiu aprofundar na mineralogia, o comportamento químico-físico e geoquímico, assim como conhecer as características físicas desses materiais.

➤ A análise granulométrica possibilitou caracterizar e analisar os rejeitos segundo o tamanho dos grãos e o comportamento da densidade com respeito às frações granulométricas empregando o granulômetro a laser e peneiramento. Os rejeitos podem de modo geral ser classificados como areias com tendência a predominância de grãos mais finos, mal graduados, bem densos e com presença de mais de uma fase mineralógica.

➤ As principais fases mineralógicas dos rejeitos formadas por óxidos e hidróxidos de ferro, sendo para os rejeitos de Moa a hematita, silicatos e sulfatos de ferro e alumínio as fases principais. No caso dos rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron, ambos apresentam composições mineralógicas similares, prevalecendo as fases de magnetita de baixa cristalinidade macladas com maghemita.

➤ As análises químicas possibilitaram definir os metais de interesses desde o ponto de vista ambiental, além de identificar a importância composição química como parâmetro de extrema relevância na avaliação de possibilidades de aproveitamento. Os resultados evidenciaram uma composição polimetálica com Fe, Ni, Co, Cr e Mn Si, Al e Mg como elementos majoritários em todos os rejeitos. Esta característica demonstra as potencialidades desses rejeitos como uma matéria prima de interessante valor comercial.

➤ As análises térmicas de DTA mostraram resultados similares para os rejeitos de Moa Caron e Nicaro Caron, indicando baixa cristalinidade, mas com o aumento da temperatura começam a reordenar-se não mostrando a temperatura de Curie. No caso do rejeito de Moa, o comportamento esta condicionado pelas desidratações dos sulfatos de ferro e alumínio presentes. Analisando os rejeitos individualmente em atmosfera de ar e na condição de N₂, concluiu-se que houve uma participação significativa do O₂ da atmosfera, nos fenômenos que ocorreram durante o aquecimento.

➤ As análises geoquímicas de solubilização desenvolvidas assim como o TCLP e SPLP permitiram classificar os rejeitos de mineração como resíduos perigosos. Esta constatação foi feita com base nos resultados obtidos e por apresentarem perigo ao meio ambiente segundo as normas vigentes em Cuba e mesmo no Brasil. De forma geral os metais com maior mobilidade são o Fe, Al, Ni, Co, Mn e Cr, sendo os mais perigosos para o meio ambiente Ni, Co, Mn e Cr. Esta condição tende a justificar as análises realizadas no sentido de avaliar os possíveis riscos de contaminação nos diferentes métodos de aproveitamento a ser aplicados.

A partir da avaliação teórica das possibilidades de aproveitamento dos rejeitos de mineração estudados, conclui-se:

➤ Um aspecto significativo, obtido a partir desse estudo, relativo ao aproveitamento dos rejeitos de mineração foi a possibilidade de serem empregados de várias formas ao mesmo tempo, sempre e quando sejam identificadas e definidas as melhores condições para aplicação de cada um desses métodos. Esta condição está suportada principalmente na consideração de que os rejeitos são materiais polimetálicos, com várias fases mineralógicas presentes e uma granulometria não uniforme, o que possibilita uma grande gama de métodos e formas de aproveitamento.

➤ A aluminotermia representa um método com grandes possibilidades de ser usado no aproveitamento de rejeitos metálicos, devido às características físicas, químicas e mineralógicas que fundamentam o tipo de reação química proposto nesse método. As formulações das reações químicas do processo surgem a partir da determinação da composição química, mineralógica e

granulométrica. A aluminotermia tem grandes possibilidades de futuras aplicações industriais para esse tipo de materiais, objetivando basicamente a obtenção de produtos de valor agregado.

➤ Atendendo também às características físicas e mineralógicas dos rejeitos, foi escolhido uma outra possibilidade de aproveitamento dentro da indústria de materiais, nesse caso como fíler em misturas asfálticas.

A partir dos resultados do aproveitamento dos rejeitos como fíler, conclui-se:

➤ Os rejeitos de mineração de Moa, Moa Caron e Nicaro Caron, comparados com os filers convencionais empregados, evidenciaram uma menor influência na concentração volumétrica. Esta condição foi devido aos elevados valores de densidade mostrada nos rejeitos.

➤ Os filers de melhor comportamento pelo efeito endurecedor nos mástiques foram a cal hidratada, seguido do CPO e posteriormente dos rejeitos de mineração de Moa Caron. O restante dos filers estudados tiveram um comportamento intermediário, com a exceção do rejeito de Nicaro Caron, que teve o pior comportamento dentre os três rejeitos de analisados.

➤ O fíler de cal hidratada proporcionou os maiores valores do ponto de amolecimento para todas as relações de fíler/CAP. Por outro lado, todos os filers alternativos empregados (rejeitos de mineração) mostraram um comportamento semelhante ao CPO nesse ensaio.

➤ O fíler do rejeito de Moa Caron apresentou uma maior influência no aumento da viscosidade Brookfield dos mástiques obtidos.

➤ Foi evidenciada a existência de uma influência bem acentuada das proporções de fíler/CAP nos mástiques com a viscosidade Brookfield. Os resultados mostraram um aumento da viscosidade Brookfield com o aumento das proporções de filers incorporados ao CAP, observando-se que para as proporções de 60/40 (fíler/CAP) os valores de viscosidade foram extremadamente distantes em relação ao resto das proporções estabelecidas no planejamento experimental.

A partir dos resultados do aproveitamento dos rejeitos nas reações aluminotérmicas, conclui-se:

➤ Os estudos exploratórios realizado com os rejeitos de mineração, visando avaliar as possibilidades de utilizar reações tipo termite ou aluminotérmicas, mostraram a ocorrência e aplicabilidade desses tipos de reações e a obtenção dos produtos de valor associado: cerâmicas e ligas metálicas.

➤ O estado do conhecimento sobre a reação exotérmica de oxidação-redução no sistema termite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ e a caracterização criteriosa dos rejeitos, aplicados ao planejamento das reações que envolvem os rejeitos como fonte de óxidos, foi bem sucedido uma vez que foram obtidos os produtos desejados e previstos nas reações estequiométricas empregadas.

➤ A utilização de uma mistura de alumínios de diferentes granulometrias, aliás, como alumínio puro de características industriais e o alumínio obtido da moagem de aparas de alumínio,

favoreceram as reacções aluminotérmicas de forma satisfatória. Contudo, independentemente dos ganhos na rentabilidade do processo pelo emprego desses materiais, foram obtidos importantes ganhos no controle da reacção. Isto foi observado depois das várias tentativas no ajuste das quantidades de alumínio a ser incorporado ao processo, refletindo ao final, um ganho nas massas das cerâmicas e as ligas metálicas.

➤ Os três rejeitos estudados tiveram comportamentos semelhantes nos processos de execução da reacção aluminotérmica. A presença de corídon e espinelas nas cerâmicas, além de uma liga metálica complexa justificam o interesse tecnológico e econômico que a aluminotermia pode trazer como método de aproveitamento para rejeitos com características mineralógicas parecidas.

➤ A presença de porosidade na liga metálica foi o principal defeito que compete com a qualidade do produto final. Consequentemente, é uma das características que contribuiu para o enfraquecimento da estrutura das ligas metálicas. Os tipos de porosidade presentes nas ligas metálicas podem ser a consequência da inclusão dos gases gerados durante a reacção de combustão das termites e por contração no processo de resfriamento da liga.

➤ Os sistemas termite, que podem ser formados a partir da composição dos óxidos metálicos presentes nos rejeitos, apresentaram um elevado potencial para aplicações com fins de obtenção de produtos de elevado valor associados. É possível propor melhoramentos no seu desempenho a partir de simples, mas planejadas alterações das condições experimentais.

➤ Do ponto de vista ambiental, considera-se a aluminotermia como uma alternativa viável devido à quase inexistente geração de resíduos, principalmente pelos baixos volumes de gases desprendidos. Outro dado interessante é a possibilidade de ser extensível a outros resíduos com elevados conteúdos de alumínio e em óxidos metálicos.

Finalmente observa-se que a grande contribuição desta pesquisa encontra-se no carácter inovador da metodologia de caracterização proposta, na complexidade da mesma no contexto do conhecimento físico, químico mineralógico e geoquímico dos rejeitos de mineração, possibilitando assim a escolha de métodos de aproveitamento capazes de privilegiar as inúmeras potencialidades destes novos materiais. Percebe-se aqui, uma mudança de paradigmas no contexto dos processos de reaproveitamentos em que materiais considerados inaproveitáveis, em uma avaliação simplista, podem revelar-se produtos de alto valor agregado. Verifica-se também a importância destes tipos de caracterização no contexto das questões ambientais pelo conhecimento pleno de todas as implicações relacionadas à contaminação e ao reaproveitamento. Percebe-se que o assunto não foi esgotado, principalmente relacionado à singularidade de cada tipo de rejeito. Contudo, a metodologia proposta representa um importante passo no contexto da aplicação sustentável desses materiais e a avaliação das suas mais específicas potencialidades.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesta tese, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento desta pesquisa, são apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras. As principais sugestões estão encaminhadas aos estudos relacionados às possibilidades de aproveitamento.

➤ Realizar estudos de mástiques com diferentes tipos de ligantes asfálticos, rejeitos de mineração e a comparação com os filers convencionais.

➤ Realizar ensaios de lixiviação nos corpos de prova das misturas asfálticas, objetivando obter os parâmetros relativos ao seu potencial de contaminação e que possibilitem avaliar ambientalmente esse tipo de alternativa de uso.

➤ Avaliar as exposições a diferentes tipos de condições lixiviação a partir das mudanças de reagentes extratáveis e verificar a influência nas propriedades mecânicas desses materiais, independente da baixa permeabilidade do CAP.

➤ O desenvolvimento das reações aluminotérmicas encontra-se influenciada por vários parâmetros, os quais devem ser estudados para cada sistema termite específico. Esses parâmetros estão relacionados com a ignição, a propagação e a fenomenologia da combustão da termite. Além desses parâmetros, existem outros condicionantes que também influenciam na qualidade dos produtos finais como o processo de esfriamento. Nesse sentido, é importante no caso das reações que envolvem rejeitos analisar estes parâmetros para cada sistema termite formado pelos óxidos metálicos presentes e o alumínio.

➤ Como a granulometria dos reagentes é dos parâmetros que influenciam nas reações termite, serão necessário aprofundar nas melhores condições de utilização dos rejeitos do ponto de vista granulométrico. Na pesquisa foram realizadas as reações na condição natural, mas é necessário definir a granulometria certa para a execução das reações e obter uma maior eficiência.

➤ O estudo das reações nos sistemas termite a partir dos rejeitos como fonte de óxidos metálicos deveria ser estudado a partir da perspectiva de emprego de misturas condensadas e não somente com mistura de materiais soltos.

➤ Realizar estudos do comportamento térmico dos reagentes individuais e das misturas termite em várias atmosferas, recorrendo às técnicas de DSC acoplada a TG (STA) e a termo-microscopia. Estes tipos de técnicas tenderão a contribuir na caracterização dos fenômenos que ocorrem quando estas misturas são submetidas a aquecimentos com velocidade moderada (10 °C/min) até temperaturas elevadas (1500 °C).

➤ Avaliar o uso de aditivos para otimizar o comportamento cinético e energético da reação. Exemplos são a utilização de 5-8 % em massa de KBr, NaBr, CaBr ou S para diminuir a

temperatura de ignição e facilitar a prensagem das amostras termite segundo Covino (1991). Também de acordo com Wang *et al.* (1993) o efeito da adição de vários sais de metais alcalinos e alcalino-terrosos na combustão de sistemas termite trace uma diminuição apreciável da temperatura de ignição, conjuntamente com o aumento da velocidade de combustão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 10.004:2004. Resíduos sólidos, 71p.

ABNT NBR 10.005:2004. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, 16p.

ABNT NBR 10.006:2004. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, 3p.

ABNT NBR 15184:2004. Materiais betuminosos-Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional. 4p.

ABNT NBR 7181/1984. Solo-Análise granulométrica. Método de ensaio, 13p.

AHMARI, S. & ZHANG, L., (2012). Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Construction and Building Materials*, 29: 323–331.

ALOMARY, A.A. & BELHADJ, S., (2007). Determination of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environmental Monitoring Assessment*, 135:265–280.

AMARANTE, M.L.A.; CUNHA, L.M.S; TAVARES, G.G. & RIBEIRO, C.C. (2000). Níquel-Novos Parâmetros de Desenvolvimento, 33p. Disponível em <http://www.bndes.gov.br> (Acesso em maio de 2016).

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; CANNIO, M.; FERRARI, A.M. & LANCELLOTTI, I., (2008). Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. *Journal of Hazardous Materials*, 156:466–471.

ANJU, M. & BENERJEE, D. K., (2010). Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78:1393–1402.

APHA (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, 20th Ed. Washington. 322p.

ARENCIBIA, G.C.; MOLLEDA, M.I.; PÉREZ, A.M.A.; CARRODEGUAS, M.C.R. & CASTILLO, D.E., (2002) Factores antropogénicos y tenores de fuentes contaminantes de la Bahía de Nipe, Cuba. *Fopcana*, 1(2):1-10. Disponível <http://www.oceandocs.org/handle/1834/5777>. (Acesso em janeiro de 2014).

ARIZA, S.M., (2006). Comportamiento de las extracciones de Ni, Co, Fe y Mn de las colas producto del proceso carbonato amoniacal utilizando ácidos orgánicos. Tesis en opción al título de Máster en Ingeniería. 100p.

ASTM D 6234/98 (1998). Standard Test Method for Shake Extraction of Mining Waste by the Synthetic Precipitation Leaching Procedure. American Society for Testing and Materials.

ASTM D242M- 09 (2014). Standard Specification for Mineral Filler for Bituminous Paving Mixtures. American Society for Testing and Materials.

ÁVILA, T.Y.; FERNÁNDEZ, M.E.; HERNÁNDEZ, F.C. & LABRADA, P.Y. (2013) Lixiviación alcalina de las colas de la tecnología carbonato amoniacal para la extracción de aluminio. *Minería y Geología*, vol. 29, núm. 4, octubre-diciembre,1-12p.

BARDINI, V.S.; GUTIÉRREZ, L.M.K. & FERNANDES, J.L.J., (2013). A importância do filler para o bom desempenho de misturas asfálticas. *Pesquisa e Tecnologia, Minerva*, 7(1):71-78.

- BARDINI, V.S.; GUTIÉRREZ, L.M.K.; FERNANDES, J.L.J. & ROQUE, R., (2012). Influência do filler mineral no comportamento reológico de mástiques asfálticos. *Revista Transportes*. v. 20, n. 3:19-26.
- BARRA, B.S., (2005). Avaliação do desempenho mecânico de misturas asfálticas densas utilizando materiais do estado do Pará com o emprego de pó calcário. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 177p.
- BARZYKIN, V.V., (1992). Initiation of SHS Processes, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7):909-918.
- BERNARDIN, A.M.; MARCELLO, R.R.; GALATO, S.; PETERSON, M. & RIELLA, H.G., (2008). Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. *J. Environ. Manage.*, 88:1280–1284.
- BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.M.G.; CERATTI, J.A.P. & SOARES, J.B., (2008). Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. PETROBRAS/ABEDA. Rio de Janeiro, 338p.
- BIAN, Z.; MIAO, X.; LEI, S.; CHEN, S.; WANG, W. & STRUTHERS, S., (2012). The Challenges of Reusing Mining and Mineral-Processing Wastes. *Science*, 337: 702-703.
- BIGHAM, J.M.; FITZPATRICK, R.W. & SCHULZE, D., (2002). Iron oxides. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G.(Ed.). *Soil mineralogy with environmental applications*. Madison, Soil Science Society of America, 323-366p.
- BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; MANFREDINI, T. & FERRARI, A.M., (2007). Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO₄ ceramic pigment. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27:3483–3488.
- BOROVINSKAYA, I.P., (1992). Chemical Classes of the SHS Processes and Materials, *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7):919-940.
- BUSTAMANTE, M. S.; SAMALEA, G. M. & JIMÉNEZ, J.C., (2007). Estudio preliminar de la lixiviación de las colas de Nicaro con disoluciones ácidas de HCl y H₂SO₄. *Revista Cubana de Química*, 19:15-25.
- BUYKX, S.E.J.; BLEIJENBERG, M.; VAN DEN HOOP, M.A.G.T. & GUSTAV, J.P.L., (2000). The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfiderich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 2:23–27.
- CABRERA, G.; GÓMEZ, J.M.; HERNÁNDEZ, I.; COTO, O. & CANTERO, D., (2011). Different strategies for recovering metals from CARON process residue. *Journal of Hazardous Materials*, 189: 836–842.
- CABRERA, G.; GÓMEZ, J.M.; HERNÁNDEZ, I.; COTO, O. & CANTERO, D., (2011). Different strategies for recovering metals from CARON process residue. *Journal of Hazardous Materials* 189: 836–842.
- CALIXTO, M.F. (2001). Rotas para concentração de rejeitos de minério de ferro itabirítico. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 124p.
- CAMPANHA, A. (2010) Caracterização de rejeitos de minério de ferro para uso em pavimentação. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais. 106p.
- CAO, G. & ORRÛ, R., (2002). Self-Propagating Reactions for Environmental Protection: State of the Art and Future Directions. *Chemical Engineering Science*, 87:239-249.

- CARLSON, J.J. (2010). Review of PZC and IEP for iron ores. Department of Chemical Engineering, Michigan Technological University, Houghton, USA, 137p.
- CESSA, R.M.A.; CELI, L.; VITORINO, A.C.T.; NOVELINO, J.O. & BARBERIS, E., (2009). Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:1153-1162.
- CHEN, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; ZHAO, Y.; BAO, S. (2011). Preparation of ecofriendly construction bricks from hematite tailings. *Construction and Building Materials*, 25: 2107-2111.
- CITMA (1997). Estrategia Ambiental de la República de Cuba.
- CLAPSADDLE, B.J.; ZHAO, L.; PRENTICE, D.; PANTOYA, M.L.; GASH, A.E.; SATCHER JR., J.H.; SHEA, K.J. & SIMPSON, R.L., (2005). Formulation and Performance of Novel Energetic Nanocomposites and Gas Generators Prepared by Sol-Gel Methods, in Proc. of the 36th International Annual Conference of ICT combined with 32nd International Pyrotechnics Seminar, Karlsruhe, Germany, June 28 – July 1, 2005, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Pfinzthal (Berghausen), 39.1-39.11 p.
- COEY, J.M.D., (1988). Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAM, B.A.; SCHWERTMANN, U.(Ed.). *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Reidel Publishing, 397-466 p.
- CONESA FDEZ-VITORA, V., (2000). Guía Metodológica para la evaluación del impacto ambiental. Eds. Mundi-Prensa. 3ra edición. 401p.
- CONKLING, J.A., (1985). *Chemistry of Pyrotechnics: Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker, New York, 462p.
- CONKLING, J.A., (1996). Pyrotechnics, in Kirk-Othmer – *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 20, 4th Ed., Howe-Grant, M., Kroschwitz, J. I. (Eds.), John Wiley & Sons, New York, 680-697 p.
- CORNEL, R. M. & SCHWERTMANN, U., (1996). *The Iron Oxides*, VHC Publishers: New York, 345p.
- COSTA, de CARVALHO T.C. (2013). Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não aquoso. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. 116p.
- COSTA, O.P. & BERNARDIN, A.M. (2012). Ceramic colorant from untreated iron ore residue. *Journal of Hazardous Materials*, 233– 234: 103– 111.
- COVINO, J., (1991). Bonding Agent for Thermite Compositions, United States Patent No. 5035756.
- CULLITY, B.D. & STOCK, S.R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction*. Third Edition. Ed. Pearson Education Limited. 654p.
- DANTAS, H.F.S.A. & FREITAS, L.S., (2014). Sustentabilidade da indústria mineral no município de pedra lavrada - PB: um estudo a partir do uso do ISM-índice de sustentabilidade da mineração. *Revista Universo Contábil*, Blumenau, v. 10 abr./jun, n. 2, p. 144-160. Disponível em: <http://www.redalyc.org/html/1170/117031345009/>. (Acesso em fevereiro de 2015).
- DAS, A. K.; CHAKRABORTY, R.; CERVERA, M. L. & GUARDIA, M. (1995). Metal speciation in solid matrices. *Talanta*, 42:1007–1030.
- DAS, S.K.; KUMAR, S. & RAMACHANDRARAO, P., (2000). Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Management*, 20: 725-729.

DENGXIN, L.; GUOLONG, G.; FANLING, M. & CHONG, J., (2008). Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings. *Journal of Hazardous Materials*, 155:369–377.

DIAS, DA SILVA, E.G.C., (2001). Avaliação de impacto ambiental de projetos de mineração. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. 283p.

DNER–EM 367/97: Material de enchimento para misturas betuminosas – Especificação de material. Método de ensaio. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. 3p.

DNER–ME 003/99: Material betuminoso – Determinação da penetração – Método de ensaio. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. 7p.

DNER-ME 083/98. Agregados: análise granulométrica. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Método de Ensaio. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. 5p.

DNER-ME 085/94. Material finamente pulverizado: determinação da massa específica real. Método de Ensaio. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. 4p.

DNIT 131/2010-ME: Materiais asfálticos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do anel e bola. Método do ensaio. 6p.

DURÃES, L. (2007). Estudo da Reação entre o Óxido de Ferro(III) e o Alumínio e Avaliação do seu Potencial Energético. Tese de Doutorado. Universidade de Coimbra, Portugal. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. 441p.

DURÃES, L.; COSTA, B.F.O.; SANTOS, R.; CORREIA, A.; CAMPOS, J. & PORTUGAL, A., (2007). Fe₂O₃/Aluminum Thermite Reaction Intermediate and Final Products Characterization. *Materials Science and Engineering A*, 465 (1-2):199-210.

ELLIOTT, H. A.; DEMPSEY, B.A. & MAILLE, M.J., (1990). Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludges. *J. Environ. Qual.* 19:330–334.

EMPRESA CUBANA DEL NÍQUEL, 2014. Informe Interno 526T, 35p.

ESPÓSITO, T.J., (2000). Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeito construídas por aterro hidráulico. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília 363p.

FAN, R.H.; LÜ, H.L.; SUN, K.N.; WANG, W.X. & YI, X.B., (2006). Kinetics of Thermite Reaction in Al-Fe₂O₃ System. *Thermochimica Acta*, 440 (2):129-131.

FARIAS, W.M., (2012). Processos Evolutivos de Intemperismo Químico e Sua Ação no Comportamento Hidromecânico de Solos do Planalto Central. Tese de Doutorado. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília. 263 p.

FAVAS, J.C.P.; PRATAS, J.; GOMES, P.M.E. & CALA, V., (2011). Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111:160–171.

FAVAS, P.J.C.; PRATAS, J.; GOMES, E.M.P. & CALA, V., (2011). Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration* 111:160–171.

FERNANDES, G., (2005). Comportamento de Estruturas de Pavimentos Ferroviários com Utilização de Solos Finos e/ ou Resíduos de Mineração de Ferro Associados a Geocinéticos. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília. 250p.

FERREIRO, Y.G. & MACHADO, M.A.R., (2006). Evaluación experimental de la recuperación del cobalto con ácido orgánico a partir de las colas de la empresa "René Ramos Latour" de Nicaro. *Tecnología Química* 26:30-37.

FERREIRO, Y.G.; SÁNCHEZ, A.C.; SANTIESTEBAN, E.D. & PALACIOS, A.R., (2012). Obtención de metalizados de hierro a partir de los residuos sólidos de la industria del níquel en Nicaro, Cuba. *Minería y Geología*, 28:62-75.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I., & BENDICHO, C., (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.*, 4:823–857.

FISCHER, S.H. & GRUBELICH, M.C., (1998). Theoretical Energy Release of Thermites, Intermetallics, and Combustible Metals, in Proc. of the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey (CA), USA, July 27-31, 1998, International Pyrotechnics Seminars USA, IIT Research Institute, Chicago,.231-286 p.

FOLK, R. & WARD, W., (1957). Brazos river bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 27(1): 3-26.

FUERSTENAU, M.C. & HAN, K.N. (2002). Metal–Surfactant Precipitation and Adsorption in Froth Flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Science. 256:175-182.

GARCÍA, C., (2012). Impacto y riesgo ambiental de los residuos minero-metalúrgicos de la Sierra de Cartagena-La Unión (Murcia-España). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, 423p.

GIBSON, J.J. & FARMER, J.G. (1986). Multi-step chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Polluente*. (Series B), 11:117–135.

GOMES, M.A., (2009). Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral. 138p.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. (1982). Adsorption, surface area, and porosity. London, Academic Press, 303p.

HELLER-KALLAI, C. & ROZENSON, I., (1981). The Use of Mössbauer Spectroscopy of Iron in Clay Mineralogy, *Phys. Chem. Minerals* 7:223-238.

HERNÁNDEZ, C.M.F.; BANZA, A.N. & GOCK; E., (2007). Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation. *Journal of Hazardous Materials B*, 139:25–30.

HOWARI, F.M. & BANAT, K.M. (2001). Assessment of Fe, Zn, Cd, Hg, and Pb in the Jordan and Yarmouk River sediments in relation to their physico-chemical properties and sequential extraction characterization. *Water, Air, and Soil Pollution*, 132:43–59.

HUDSON-EDWARDS, K.A.; JAMIESON, H.E. & LOTTERMOSER, B.G., (2011). Mine Wastes: Past, Present, Future. *Elements*, 7: 375–380.

IVAZZO, P.; ADAMO, P.; BONI, M.; HILLIER, S. & ZAMPELLA, M. (2012) Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. *Journal of Geochemical Exploration* 113: 56–67.

IONASHIRO, M. (2004). Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial Ed. GIZ, 98 p.

ITURRALDE-VINENT, M.A. (1994). Introduction to Cuban Geology and Geophysics. In: Cuban Ophiolites and Volcanic Arc. Project 364: Geological Correlation of Ophiolites and Volcanic Terrenes in the Circum Caribbean Realm, Ciudad de la Habana, 3-35 p.

- ITURRALDE-VINENT, M.A. 1997. Introducción a la Geología de Cuba. In: Estudios sobre la Geología de Cuba, CNDIG, Ciudad de la Habana, p. 35-68.
- JAMIESON, H.E., (2011). Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: Essential knowledge for predicting environmental impact. *Elements*, 7: 381-386.
- JANG, A. & KIM, I., (2000). Technical note solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. *Minerals Engineering*, 13:1659-1662.
- JENKINS, R.; GOULD, R.W. & GEDCKE, D. (1995) *Quantitative X-ray Spectrometry*. 2. ed. New York: Marcel Dekker. 202 p.
- KALLIO, M.; RUUSKANEN, P.; MÄKI, J.; PÖYLIÖ, E. & LÄHTEENMÄKI, S., (2000) Use of the Aluminothermic Reaction in the Treatment of Steel Industry By-Products. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8 (2):87-92.
- KAREZ, C.S., (1995). Aspectos geológicos de protección ambiental. Montevideo, eds. ORCYT/UNESCO, (1):155-68.
- KAUFFMAN, G.B. & ADAMS, M.L., (1990). Aluminum – an Active Metal. *Education in Chemistry*, 27 (2):36-39.
- KERSTEN, M. & FORSTNER, U. (1986). Chemical fractionating of heavy metals in anoxic estuarine and costal sediments. *Water Sci. Technol.* 18:121-130.
- KIM, K. N.; KIM, J. H.; SHIN, D. Y.; LEE, B. G. & PARK, H., (2009). Properties of cement paste using mine tailing and polymer materials. *Materials Science Forum*, 620-622:623-626.
- KIM, K. W.; MYUNG, J. H.; AHN, J. S. & CHON, H. T. (1998). Heavy metal contamination in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea. *Journal of Geochemical Exploration*, 64:409-419.
- KOMNITAS, K. & ZAHARAKI, D., (2007). Geopolymerisation: a review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, 20:1261-1277.
- KONG, Z. & NANXIANG, Z., (2013). The effect of filler asphalt ratio on the performance of hot-mix asphalt. *Proceedings of the 24th Southern African Transport Conference*. Pretoria, South Africa.
- KRASNODEBSKA-OSTREGA, B.; EMONS, H. & GOLIMOWSKI, J., (2001). Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in forest soil, and comparison of two sequential extraction methods. *Fresenius J. Anal. Chem.* 371:385-390.
- KUMAR, S.; DAS, S.K. & RAMACHANDRARAO, P., (2000). Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. *Waste Management*, 20: 725-729.
- Ley 76 "Ley de Minas", Gaceta Oficial de la República de Cuba, 1995.
- Ley 81 "Del Medio Ambiente", Gaceta Oficial de la República de Cuba La Habana, 1997.
- LI, C.; SUN, H.; BAI, J. & LI, L., (2010). Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 1. The recovery of iron from iron ore tailings using magnetic separation after magnetizing roasting. *Journal of Hazardous Materials*. 174:71-77.
- LI, C.; SUN, H.; YI, Z. & LI, L., (2010). Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 2. The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material. *Journal of Hazardous Materials*. 174:78-83.
- LI, Z.; DING, Z. & ZHANG, Y., (2004). Development of sustainable cementitious materials. *Proceedings of International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology*, Beijing, China, 55-76.

LIU, A.; REN, F.; LIN, W.Y. & WANG, J.Y., (2015). A review of municipal solid waste environmental standards with a focus on incinerator residues. *International Journal of Sustainable Built Environment* 4:165–188.

LIU, W.; YANG, J. & XIAO, B., (2009). Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*. 161:474–478.

LIU, Y., DU, F., YUAN, L., ZENG, H., KONG, S., (2010b). Production of lightweight ceramsite from iron ore tailings and its performance investigation in a biological aerated filter (BAF) reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 178:999–1006.

LOTTERMOSER, B.G., (2011). Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes. *Elements* 7:405-410.

LUCENA, M.C.C., (2005). Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal do Ceará. 254p.

MA, Y.B. & UREN, N.C., (1998). Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma* 84:157–168.

MAHAN, H.M., (2013). Influence of Mineral Filler- Asphalt Ratio on Asphalt Mixture Performance. *Journal of Babylon University/Engineering Sciences*. No. (4), Vol. (21), 7p.

MAKINO, A., (2001). Fundamental Aspects of the Heterogeneous Flame in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS) Process. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27:1-74.

MALVERN INSTRUMENTS (2004). Zetasizer Nano Series User Manual MAN 0317 Issue 1.1. Disponível em: <http://www.zeta-meter.com> (Acesso em maio de 2013).

MARGUÍ, E., (2006). Analytical methodologies based on X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) and Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP) for the assessment of metal dispersal around mining environments. PhD Thesis. Universidad de Girona. 255 p.

MARGUÍ, E.; SALVADÓ, V.; QUERALT, I. & HIDALGO, M. (2004). Comparison of three-stage sequential extraction and toxicity characteristic leaching tests to evaluate metal mobility in mining wastes. *Analytica Chimica Acta*. 524: 151–159.

MARTINEZ, J.G.B., (2014). Avaliação de desempenho de Misturas Betuminosas com adição de lodos de ETA e de ETE. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 97 p.

MATOS, P.; RUI, M. & DUARTE, C., (2013). Comportamento do mástique betuminoso a temperaturas elevadas: influência do filler e do betume. 7º Congresso Rodoviário Português, Lisboa, Portugal.

MCCAMMON, C., (1995). Mössbauer Spectroscopy of Minerals, in *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, Ahrens, T. J. (Ed.), American Geophysical Union, Washington, D.C., USA, 332-347 p.

MEI, J.; HALLDEARN, R.D. & XIAO, P., (1999). Mechanisms of the Aluminum-Iron Oxide Thermite Reaction. *Scripta Material A*, 41 (5):541-548.

MERZHANOV, A.G. & ROGACHEV, A.S., (1992). Structural Macrokinetics of SHS Processes. *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7):941-953.

MERZHANOV, A.G. & SYTSHEV, A.E. (2001). About Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Disponível em: <http://www.ism.ac.ru/handbook/shsf.htm>, Acesso em: Fevereiro de 2013.

MERZHANOV, A.G., (1993a). Combustion Processes that Synthesize Materials, in International Conference on Advances in Materials and Processing Technology – AMPT93, Dublin, Ireland, August 24-27, 1993.

MERZHANOV, A.G., (1993b). Fluid Flow Phenomena in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, in Proc of the 14th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems – ICDERS, Vol. I, p.1-29. Coimbra, Portugal, August 1-6, 1993. University of Coimbra, Coimbra.

MERZHANOV, A.G., (1994). Pyrotechnical Aspects of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, in 20th International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs (CO), USA, July 25-29.

MERZHANOV, A.G., (1997). Fundamentals, Achievements and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion. Russian Chemical Bulletin, 46 (1):1-27.

MOORE, J.J. & FENG, H. J., (1995a). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters. Progress in Materials Science, 39:243-273.

MOORE, J.J. & FENG, H. J., (1995b). Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part II. Classification, Applications and Modelling. Progress in Materials Science, 39:275-316.

MORCHHALE, R.K.; RAMAKRISHNAN, N. & DINDORKAR, N. (2006). Utilization of copper mine tailings in production of bricks. J. Inst. Eng, Indian Civ. Eng. Div. 87:13–6.

MOSSINO, P., (2004). Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Ceramics International, 30:311-332.

MOVILLA, D.Q.; RAPOSEIRAS, A.C.; FRESNO, D.C.; PÉREZ, M.A.C. & ZAMANILLO, A.V., (2014). Optimización de la adhesividad y la adherencia en mezclas bituminosas en función de la naturaleza del filler y la dotación de riego utilizada. Cuadernos Tecnológicos de la PTC, No.1,9p.

MURAD, E. & CASHION, J., (2004). Iron oxides and Oxyhydroxides. In: Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization, Murad, E.;Cashion, J. (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Norwell. 417p.

MUSIĆ, S.; VINCEKOVIĆ, N.F. & SEKOVANIĆ, L., (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 28, No. 01, January - March. pp. 89 - 94.

NASSAU, K. (1983). The Physics and Chemistry of Color 1a ed., John Wiley & Sons, New York. 291p.

NC 1021:2014. Higiene Comunal - Fuentes de abastecimiento de água. Calidad y protección sanitaria, 14p.

NC 27:2012. Vertimiento de águas residuales a las águas terrestres y al alcantarillado-Especificaciones, 14p.

NC 827:2012. Água potable - Requisitos sanitarios. 12p.

NIEMANTSVERDRIET, J.W. (2007). Spectroscopy in Catalysis: An Introduction. Third, Completely Revised and Enlarged Edition, John Wiley & Sons. New York. 344p.

NYQUIST, R.A. & KAGEL, R.O., (1973). Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹). Academic Press INC. New York. United States of America. Second edition. 502 p.

OLIVEIRA DA SILVA, R.G.(2010). Estudo laboratorial do desempenho mecânico de misturas asfálticas com resíduos industriais de minério de ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. 132p.

OLIVEIRA, F.J. (2010). Caracterização de Sedimentos Marinhos do Litoral do Estado de São Paulo, Plataforma Continental do Rio de Janeiro e da Ilha Rei George, Antártica, por

Espectroscopia Mossbauer, PIXE, e Susceptibilidade Magnética: um Estudo de Magnetismo Ambiental. Tese de Doutorado. São Paulo. 208p.

ORRÙ, R.; SIMONCINI, B.; CARTA, D. & CAO, G., (1997a). On the Mechanism of Structure and Product Formation in Self-Propagating Thermite Reactions. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 6 (1):15-27.

ORRÙ, R.; SIMONCINI, B.; VIRDIS, P.F. & CAO, G., (1997b). Self-Propagating Thermite Reactions: Effect of Alumina and Silica in the Starting Mixture on the Structure of the Final Products. *Metallurgical Science and Technology*, 15 (1):31-38.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.P. & JALALI, S., (2008). Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Constr. Build. Mater.*, 22:1201–11.

PAPINI, C.J. (2003). Estudos comparativos de métodos de determinação do tamanho da partícula. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. 129 p.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M. & KRIZ, G.S., (2010). Introdução à espectroscopia. Tradução da 4. ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 716p.

PEREIRA, O.C. & BERNARDIN, A.M., (2012). Ceramic colorant from untreated iron ore residue. *Journal of Hazardous Materials* 233– 234:103– 111.

PEREZ, B.C., (2001). As rochas e os minerais industriais como elemento de desenvolvimento sustentável. *Série Rochas e Minerais Industriais*; 3. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 37p.

PRIM, S.R.; FOLGUERAS, M.V.; LIMA, M.A. & HOTZA, D., (2011). Synthesis and characterization of hematite pigment obtained from a steel waste industry. *Journal of Hazardous Materials*. 192:1307–1313.

PUEYO, M.; RAURET, G.; LUCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H. & QUEVAUVILLERE, P., (2001). Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimized three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3:243–250.

PURI, D.; TEWARI, V.K. & PRAKASH, S., (2004). Some observations on the role of charge particle size in aluminothermic processing of red mud. *Transactions- Indian Institute of Metals*. 57:195-199.

QUEVAUVILLER, P.; RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; RUBIO, R.; URE, A.M.; MUNTAU, H.; FIEDLER, H.D. & GRIEPINK, B., (1997). The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure. CRM 601. Report EUR, 17554 EN, ISBN 92-828-0127-6.

QUIÑONES, F.S., (2014). Aplicabilidade de resíduos reciclados da construção e demolição como agregados em misturas asfálticas. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-099/14, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 168 p.

RAO, C.N.R. & GOPALAKRISHNAN, J., (1997). *New directions in solid state chemistry*. Cambridge University Press, UK. 534p.

RAURET, G., (1998). Extraction procedure for the determination of heavy metals in contaminated soil land sediment. *Talanta* 46:449–455.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A.; DAVIDSON, C.; URE, A. & QUEVAUVILLER, P., (1999). Improvement of the BCR 3-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1:57–61.

- REED, J. S., (1995). Introduction to the principles of ceramic processing. John Wily & Sons, 2nd ed., New York, 259p.
- RIBEIRO, L.F.M., (2000). Simulação física do processo de formação dos aterros hidráulicos aplicado a barragens de rejeitos. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília (UnB), Brasília 229p.
- ROCHA, L., (2008). Estudo de aproveitamento econômico das lamas de uma mineração de ferro, através de concentração por flotação catiônica reversa. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 126p.
- RODRÍGUEZ, R.P. & GARCÍA, A.C., (2006). Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Madrid, 758p.
- RODRÍGUEZ, R.P., (2002). Estudio experimental de flujo y transporte de cromo, níquel y manganeso en residuos de la zona minera de Moa (Cuba): influencia del comportamiento hidromecánico. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Cataluña, 461p.
- RODRIGUEZ, R.P.; CANDELA, L.; FABREGAT, S.; CORTES, A. & QUERALT, I., (2012). Environmental impact of nickel industries in Cuba. A case of study from Moa mining district. International Mine Water Association. Mine, Water & Environment 1999 INWA Congress. Sevilla, Spain. 389-394 p. Disponível em www.inwa.ifo (Acesso em janeiro de 2014).
- ROJAS-PURÓN, A. & TURRO-BREFFE, A., (2003). Composición mineralógica de las colas del proceso Caron en Moa, Holguín, Cuba. *Minería y Geología*, 19(3-4): 21-28.
- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; SING, K.S.W.; LLEWELLYN, P. & MAURIN, G., (2013). Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Academic Press, Second Ed., 626p.
- ROY, S.; ADHIKARI, G.R. & GUPTA, R.N., (2007). Use of gold mill tailings in making bricks: a feasibility study. *Waste Manage. Res.*, 25:475–82.
- SAHUQUILLO, A.; LOPEZ-SANCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M. & URE, A. M., (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 382:317–327.
- SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A. & RAURET, G., (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Analyt. Chem.* 22:152–159.
- SALOMONS, W. & FORSTNER, U., (1995). Heavy metals – problems and solutions. Berlin, Springer Verlag. 420p.
- SALOMONS, W., (1995) Environmental impacts of metals derived from mining activities: process, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, 52(1):5-23.
- SÁNCHEZ, L.E., (1995). O processo de avaliação de impacto ambiental, seus papéis e funções. In: SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente. Coordenadoria de Planejamento Ambiental. A efetividade da avaliação de impacto ambiental no Estado de São Paulo: uma análise a partir de estudos de caso. São Paulo, SMA, 13-9p.
- SANTAMARIA-FERNANDEZ, R.; CAVE, M.R. & HILL, S.J. (2005). Trace metal distribution in the Arosa estuary (N.W. Spain): The application of a recently developed sequential extraction procedure for metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, 557(1–2):344–352.
- SANTOS, I. J., (2003). Estudo de produção de concentrados de minérios de ferro a partir dos rejeitos da barragem de Germano. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 121p.

SANTOS, W.K., (2009). Rotas de processo para concentração de minérios itabiríticos e hematíticos da Mina de Fábrica. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 123p.

SHTEINBERG, A.S. & KNYAZIK, V.A., (1992). Macrokinetics of High-Temperature Heterogeneous Reactions: SHS Aspects. *Pure and Applied Chemistry*, 64 (7):965-976.

SHUMAN, L. M. (1985). Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.* 140:11–22.

SILVEIRA, F.Z.; PICH, C.T.; ANGIOLETTO, E. & BERNARDIN, A.M., (2011). Ecotoxicological analysis of glasses obtained from industrial residues using *E. coli* and *S. aureus* as bioindicators. *Materials Science and Engineering C*, 31:276–280.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR, G.A. & CHANG, A.C.; (2006). Heavy metal sequential extraction methods—A modification for tropical soils. *Chemosphere*, 64:1929–1938.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem. (IUPAC)*, v. 57, n° 4, p 603-619.

SKOOG, A.D.; WEST, D.M; HOLLER, F.J. & CROUCH, S.R., (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9 ed., 1090 p.

SOUZA JUNIOR, I.G.; COSTA, A.C.S.; SAMBATTI, J.A.; PETERNELE, W.S.; TORMENA, C.A.; MONTES, C.R. & CLEMENTE, C.A., (2007). Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:1355-1365.

SOUZA, C.C.I; VIEIRA, C.M.F.I & MONTEIRO, S.N.I., (2008). Alterações microestruturais de cerâmica argilosa incorporada com rejeito de minério de ferro. *Revista Matéria*, v.13(1):194–202. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10982>. (Acesso em janeiro de 2013).

SPOSITO, G., (1984). *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press: New York, 384 p.

SPOSITO, G., LUND, L. J. & CHANG, A. C., (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260–264.

STEVENS, J.G.; KHASANOV, A.M.; MILLER, J.W.; POLLAK, H. & LI, Z., (2002). *Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Effect Data*. Carolina do Norte, 678 p.

SULTAN, H.A., (1979). Stabilized copper mill tailings for highway construction. *Transportation Research Record*, 734:1-7.

SUSSET, B. & GRATHWOHL, P., (2011). Leaching standards for mineral recycling materials – A harmonized regulatory concept for the upcoming German Recycling Decree. *Waste Management*, 31:201–214.

SVETE, P.; MILACIC, R. & PIHLAR, B. (2001). Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3:586–590.

TAYLOR, R. (2007). Surface interactions between bitumen and mineral fillers and their effects on the rheology of bitumen-filler mastics. Thesis for Doctor Degree, University of Nottingham. 325p.

- TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B. & GOMES, A.S. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24:808-818.
- TEMPLETON, D.M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSON, L.G.; MUNAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P. & LOBINSKI, R. (2000). Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionations of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 72:1453–1470.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C., & BISSON, M., (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51:844–851.
- TILLOTSON, T.M.; GASH, A.E.; SIMPSON, R.L.; HRUBESH, L.W.; SATCHEL JR. J. H. & POCO, J. F., (2001). Nanostructured Energetic Materials Using Sol-Gel Methodologies. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285:338-345.
- TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S. & BIROL, G., (2003). Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highway soils. *Turkish Journal of Chemistry*, 27:333–346.
- TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S. & ELÇI, L., (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413:33–40.
- TOMASI, R. & MUNIR, Z.A., (1999). Effect of Particle Size on the Reaction Wave Propagation in the Combustion Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂-Nb Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (8):1985-1992.
- TORO, J.; REQUENA, I.; DUARTE, O.; ZAMORANO, M. (2013). A qualitative method proposal to improve environmental impact assessment. *Environmental Impact Assessment Review* 43:9–20.
- URE, A.; QUEVAUVILLER, H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. (1993a). Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. Chemical analysis. BCR information. Commission of the European Communities, Luxembourg. 135p.
- URE, A.; QUEVAUVILLER, H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B. (1993b). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51:135–151.
- URE, A.M. & DAVIDSON, C.M., (2002). Chemical speciation in soils and related materials by selective chemical extraction. In: Ure, A.M., Davidson, C.M. (Eds.), *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science, Oxford, 265–300 p.
- USEPA- Method 3050b, (1996). Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Disponível em: www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3050b.pdf. (Acesso em Março de 2013).
- USEPA-Method 1311, (1992). Toxicity Characteristic Leaching. Procedure (TCLP) disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>. (Acesso em Março de 2013).
- USEPA-Method 1312, (1994). Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1312.pdf>. (Acesso em março de 2013).
- USEPA-RCRA (2014). RCRA-Orientation Manual. Washington, 242p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/rom.pdf>. (Acesso em agosto de 2015).

- USGS (2016a). MINERAL COMMODITY SUMMARIES-NICKEL, U.S. Geological Survey. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (Acesso em maio de 2016).
- USGS (2016b). MINERAL COMMODITY SUMMARIES-COBALT, U.S. Geological Survey. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/> (Acesso em maio de 2016).
- VALADÃO, G.E.S. & ARAUJO, A.C. (2007). Introdução ao tratamento de minérios. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 234p.
- VALE, E., (2002). Indicators of sustainability for the mining industry. ISIEM, Carajás, Pará, Brasil, 24-27 de junho.
- VAN DER HEIJDEN, A.E.D.M.; BOUMA, R.H.B.; CARTON, E.P.; MARTINEZ, M.P.; MEUKEN, B.; WEBB, R. & ZEVENBERGEN, J.F., (2006). Processing, Application and Characterization of (Ultra)Fine and Nanometric Materials in Energetic Compositions, in Shock Compression of Condensed Matter-2005, Part 2, Furnish, M. D., Elert, M. L., Russell, T. P., White, C. T. (Eds.), Vol. 845 of AIP Conference Proceedings Series, The American Institute of Physics, Woodbury (NY), USA, 1121-1124 p.
- VAN DER MAREL, H.W.& BEUTELSPACHER, H., (1976). Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 406 p.
- VARMA, A. & LEBRAT, J.P., (1992). Combustion Synthesis of Advanced Materials. Chemical Engineering Science, 47 (9-11):2179-2194.
- VARMA, A.; MUKASYAN, A.S. & HWANG, S., (2001). Dynamics of Self-Propagating Reactions in Heterogeneous Media: Experiments and Model. Chemical Engineering Science, 56:1459-1466.
- VARMA, A.; ROGACHEV, A.S.; MUKASYAN, A.S. & HWANG, S., (1998). Complex Behaviour of Self-Propagating Reaction Waves in Heterogeneous Media. Proc. of the National Academy of Sciences USA, 95:11053-11058.
- VIANA, M.B., (2012). Avaliando minas: Índice de sustentabilidade da mineração (ISM). Tese de doutorado. Centro de Desenvolvimento Sustentável. Universidade de Brasília. 372 p.
- VILAR, S.; GUTIÉRREZ, A.; *et al.* (2003). Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. Boletín Geológico y Minero, 453-461.
- WANG, L.L.; MUNIR, Z.A.; MAXIMOV, Y.M., (1993). Thermite Reactions: their Utilization in the Synthesis and Processing of Materials. Journal of Materials Science, 28:3693-3708.
- WANG, S.; LIANG, K.; ZHANG, X.; LI, H. & GU, S., (2002). Analysis of the Aluminothermic Reaction Process. Key Engineering Materials, 224-226:745-748.
- WESSELING, D.H., (2005). Estudo do Comportamento Mecânico de Misturas em Concreto Asfáltico com Incorporação de Resíduos Industriais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 143p.
- XIANGKE, J.; YIMIN, Z.; TIEJUN, C.; SHENXU, B.; TAO, L. & JING, H., (2011). Geopolymerisation of a silica-rich tailing. Minerals Engineering, 24:1710-1712.
- YELLISHETTY, M.; KARPE, V.; REDDY, E.H.; SUBHASH, K.N. & RANJITH, P.G., (2008). Reuse of iron ore mineral wastes in civil engineering constructions: A case study. Resources, Conservation and Recycling, 52:1283-1289.
- ZANDARÍN, M.; OLDECOP, L.; RODRÍGUEZ, R. & ZABALA, F., (2009). The role of capillary water in the stability of tailing dams. Engineering Geology, 105:108-118.