

CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DA SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DE ROCHA
GNÁISSICA NA PRODUÇÃO DE AREIA DE BRITA E AVALIAÇÃO DE APLICAÇÕES

Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares
Reiner Neumann

Rio de Janeiro
Novembro de 2019

CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DA SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DE ROCHA
GNÁISSICA NA PRODUÇÃO DE AREIA DE BRITA E AVALIAÇÃO DE APLICAÇÕES

Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Reiner Neumann

Aprovada por: Prof. Luís Marcelo Marques Tavares

Dr. Reiner Neumann

Prof^a. Bluma Guenther Soares

Dr^a. Sílvia Cristina Alves França

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2019

Moura, Luanna Cavalcanti Rebecchi de

Caracterização do Rejeito da Separação Magnética de Rocha Gnáissica na Produção de Areia de Brita e Avaliação de Aplicações / Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XIII, 96 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Reiner Neumann

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 78 – 90

1. Remineralizador. 2. Rejeito de separação magnética a seco. 3. Rocha gnáissica. I. Tavares, Luís Marcelo Marques *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo apoio incondicional e por sempre acreditar em mim. Ao meu namorado, Ednardo, sem o qual teria sido quase impossível cumprir essa etapa tão importante. Também à minha sogra, Tânia, por todo o suporte durante essa saga. Aos meus irmãos, que sempre são atenciosos e gentis comigo. E ao restante da minha família que de alguma forma tentou colaborar ao longo dessa caminhada árdua, seja com palavras de apoio ou pela compreensão por minhas frequentes ausências.

Ao meu orientador Luís Marcelo que acreditou no meu potencial e muito contribuiu com minha evolução, e ao Reiner, meu co-orientador, por ter topado essa aventura! Agradeço a ambos por terem dividido comigo toda a experiência e demonstrado tanta empatia e paciência durante a minha jornada.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) que contribuíram com este trabalho. Obrigada por terem dividido comigo tempo, espaço e conhecimento sem hesitarem. Agradeço por terem feito meus dias mais agradáveis e por dividirem comigo o peso de algumas decisões e responsabilidades. Hayla e Flávio, obrigada por toda a ajuda e risadas! Pedro e Renan, obrigada pelos diversos papos e ajuda nas dúvidas! Thássio, obrigada pelos abraços! Rangler, você é responsável pelos meus kg a mais! Aos diversos professores e alunos da PEMM, que de alguma forma contribuíram com minha pesquisa e com meu desenvolvimento profissional. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura e pelos ensaios lá realizados. Obrigada aos técnicos, colaboradores e pesquisadores por terem dividido comigo tanto conhecimento sem exigir nada em troca. Todo o tempo investido e toda a ajuda nunca serão esquecidos! Agradeço a todos que me auxiliaram nas mais diversas esferas, desde a escolha da melhor técnica até a interpretação de resultados, passando por formas inusitadas de preparar amostra. Agradecimento especialíssimo ao Josimar, ao Nininho e à Jaque! Só eles sabem o quanto me ajudaram! Jurgen, Bruna e Gui, não esqueci de vocês! Agradeço a equipe da USP pelas análises químicas realizadas, a equipe do NUMATS pela disponibilização da infraestrutura e equipamentos para ensaios. Agradeço a prof^a Thais Vargas e Beatriz Paschoal da UERJ. Um enorme agradecimento a equipe do IMA, por fornecer materiais e equipamentos para a realização de diversas etapas do presente estudo. Agradeço também a equipe da CNEN/CIN pela colaboração no fornecimento de textos para a revisão bibliográfica!

O presente trabalho foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). O apoio financeiro da empresa Mineração Santa Luzia Ltda. também é reconhecido.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DA SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DE ROCHA GNÁISSICA NA PRODUÇÃO DE AREIA DE BRITA E AVALIAÇÃO DE APLICAÇÕES

Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura

Novembro/2019

Orientadores: Luís Marcelo Marques Tavares

Reiner Neumann

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O rejeito gerado na separação magnética a seco com ímã de terras raras usada para beneficiamento de pó de pedra de rocha gnáissica para produção de areia de brita foi caracterizado por análises granulométricas, químicas e mineralógicas. Essa caracterização objetivou compreender melhor o rejeito e assim, realizar uma avaliação de dois potenciais usos: remineralizador e carga mineral em polímero. O potencial remineralizador foi ainda testado com solução extratora (Mehlich-1) para verificar quão disponível o K^+ poderia estar. Os resultados demonstram que o rejeito em estudo possui basicamente feldspatos, micas, quartzo e anfibólios. O material atingiu aos requisitos constantes na Instrução Normativa nº 05, 2016, para enquadramento como remineralizador, com a exceção de testes em casa de vegetação, ainda pendentes. A extração de Mehlich-1 após 480 h resultou em 3,95 kg de K^+ /t de rejeito (11,4% do K^+ total contido). O estudo como carga foi realizando variando a granulometria e a quantidade de carga adicionada à matriz polimérica. Em relação à variação de granulometria (mantendo carga de 5%) os resultados apontaram que o rejeito “tal qual” teve bom desempenho quanto à absorção de ondas eletromagnéticas; resultados intermediários quanto à tenacidade do PEAD, sem impacto ao caráter isolante, densidade e temperatura de transição vítrea do PEAD. O melhor resultado de absorção de ondas eletromagnéticas chegou a 60% encontrado para o compósito contendo 5% de carga moída (-0,425+0,300 mm) (Poli02C-5). O aumento de carga (20%), entretanto, prejudicou o desempenho dos compósitos em todos os ensaios. Assim foi identificado potencial para aplicações do rejeito mineral em estudo tanto como remineralizador quanto como carga em polímeros, especialmente como material absorvedor.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CHARACTERIZATION OF TAILINGS FROM MAGNETIC SEPARATION OF GNEISS
ROCK FROM PRODUCTION OF MANUFACTURED SAND AND ASSESSMENT OF
APPLICATIONS

Luanna Cavalcanti Rebecchi de Moura

November/2019

Advisors: Luís Marcelo Marques Tavares

Reiner Neumann

Department: Metallurgical and Material Engineering

The characterization of waste originated in dry rare-earth magnetic separation used for processing of a gneiss rock for manufactured sand production included size, chemical and mineralogical analyses. In parallel, an assessment of two potential applications for this waste was carried out: slow release fertilizer and filler in polymers. The slow release fertilizer potential was simulated by extraction with the Mehlich-1 solution, to evaluate availability of free potash. The results show that the waste consisted predominantly of feldspar varieties, mica, quartz and amphibole group minerals. The material met all the requirements of Normative Instruction # 05 from 2016 for classification as slow release fertilizer, except for tests in the greenhouse, still pending. Availability of potassium by Mehlich-1 extraction after 480 h was 3.95 kg of K⁺/t of magnetic waste powder (11.4% of total sample K⁺). As filler in polymer, the study was performed by varying the particle size and amount of filler added to the polymer matrix. Regarding the particle size variation (5% added), results showed that the use of waste as received resulted in good absorption of electromagnetic waves, intermediate results for toughness, without impact on the isolated character, density or transition temperature of HDPE. Grinding this material (Poli02C-5) resulted in improvement in absorption performance (60% of absorption). Increased filler addition (20%), however, impaired polymer performance in all tests. Thus, the potential for applications of the mineral waste as slow release fertilizer and as functional extender in polymers with electromagnetic wave absorbing character, was demonstrated.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Pedreiras	4
3.2. Subprodutos de pedreiras.....	5
3.2.1. Cimento geopolimérico	6
3.2.2. Fonte de minerais essenciais ao solo (remineralizador)	6
3.2.3. Carga mineral em polímero	9
3.2.4. Areia artificial para substituição da areia natural.....	11
4. MATERIAIS E MÉTODOS	13
4.1. Materiais.....	13
4.2. Métodos.....	15
4.2.1. Análise de distribuição de tamanhos de partícula	17
4.2.2. Análise de densidade do rejeito	18
4.2.3. Análises mineralógicas e químicas	18
4.2.3.1 Difração de raios X (DRX)	19
4.2.3.2 Análise de lâmina petrográfica da rocha fonte	20
4.2.3.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS..	20
4.2.3.4 Fluorescência de raios X (FRX).....	21
4.2.3.5 Análise por ICP-OES.....	22
4.2.3.6 Análise para determinação do teor de mercúrio.....	22
4.2.4. Avaliação das alternativas de uso do rejeito	23
4.2.4.1. Enquadramento como remineralizador	23
4.2.4.2. Processamento do rejeito para carga em polímeros	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1. Caracterização do rejeito.....	39
5.1.1. Caracterização física	39
5.1.2. Análise Mineralógica.....	40

5.1.2.1.	Lâmina petrográfica da rocha fonte	43
5.1.2.2.	MEV da fração rica em biotita	45
5.1.3.	Análises Químicas	45
5.2.	Avaliação das alternativas de uso para o rejeito	47
5.2.1.	Avaliação de enquadramento como remineralizador	49
	Ensaio de Cinética de Liberação de Potássio do Rejeito Magnético	51
5.2.2.	Avaliação de aplicação como carga em polímeros	55
5.2.2.1.	Ensaio de tração.....	57
5.2.2.2.	Condutividade elétrica	66
5.2.2.3.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	67
5.2.2.4.	Ensaio de Blindagem e Absorção	70
6.	CONCLUSÕES.....	75
7.	SUGESTÃO DE ESTUDOS FUTUROS.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
	ANEXO I.....	91
	ANEXO II.....	92
	ANEXO III.....	93
	ANEXO IV.....	94
	ANEXO V.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Fluxograma proposto para a planta dedicada à produção de areia manufaturada, com destaque para o material em estudo (modificado de ANDRÉ <i>et al.</i> , 2019).	2
Figura 4-1 – Fluxograma esquemático das etapas do estudo, desde a geração do rejeito até o estudo das aplicações.....	13
Figura 4-2: Separador magnético de bancada (A). Silo de alimentação (1); alimentador vibratório (2); ajuste de vazão de alimentação (3); rolo com ímã de terras raras (4); ajuste da velocidade do rotor (5); defletor de separação entre produto não magnético e misto (6); caixas de produtos (7); fluxograma esquemático da separação (B).....	14
Figura 4-3: Fluxograma completo do presente estudo	16
Figura 4-4: Material pós-secagem em estufa (A); Artefatos para desagregar o material (B): placa de teflon (1), espátula (2), gral (3) e pistilo (4) de ágata, funil em acrílico (5), suporte de <i>backload</i> (6) e pilão de acrílico (7); suporte montado pronto para ser analisado no equipamento de DRX (C).....	19
Figura 4-5: Fluxograma das duas etapas utilizadas nas análises de FRX.....	21
Figura 4-6: Prensa automática para VANEONX prensagem de pastilha de FRX (A); Equipamento de fluorescência de raios X utilizado (B)	22
Figura 4-7: Erlenmeyers preparados contendo a solução extratora e amostra (A); Processo de filtragem da solução extratora após ciclos de exposição (B); Fotômetro de chama utilizado nas análises de potássio (C)	25
Figura 4-8: Esquema para obtenção das cargas minerais para uso em polímero. Fluxo de preparação das cargas para a batelada do grupo 1 (A); preparação de cargas batelada do grupo 2 (B)	26
Figura 4-9: Reômetro HAAKE (A): câmara fechada (1), zona para alimentação (2), alavanca de selagem da câmara (3), exaustor (4); reômetro com câmara aberta (B): rotores tipo <i>Roller</i> (5), zona intermediária da câmara (6), bandeja de apoio (7)	29
Figura 4-10: Moinho de facas (A): cone de alimentação (1), facas fixas (2), tampa de selagem da câmara (3) e a caixa de coleta do material moído (4); Corpos-de-prova (B): do ensaio de DMA (1), ensaio de blindagem e absorção (2), ensaio de tração (3), medidas do corpo-de-prova de tração (4); corpo-de-prova do ensaio de condutividade (C)	31
Figura 4-11: Molde para prensagem dos corpos-de-prova para ensaio de condutividade, com amostra moída (A). Prensa a quente (I) e prensa a frio (II), componentes: ajuste de temperatura (1); região para colocação da amostra (2); espaço para alavanca mecânica para pressão (3); região para aliviar a pressão - degasagem (4); manômetro (5) (B) .	32

Figura 4-12: Equipamento EMIC utilizado para o ensaio (A); Corpo de prova inserido no equipamento (B); Estágio intermediário, após fase elástica e adentrando a deformação plástica (C); Corpo prestes a romper (Amostra PEAD Puro) (D)	34
Figura 4-13: Exemplo esquemático de curva de polietileno de alta densidade puro: A é a região elástica; B é a tensão máxima; C é a região de deformação sem mudança na tensão; D representa o ponto de ruptura; E mostra que o material perdeu resistência. O quadrado azul representa um defeito que vem sendo observado no equipamento.....	35
Figura 4-14: Equipamento utilizado para o ensaio de DMA, linha tracejada marca a região onde a amostra é colocada (A); Suporte da amostra (B): amostra (1), garra fixa (2), garra móvel (3)	37
Figura 4-15: Equipamento utilizado para as medidas de blindagem e absorção (A); molde de metal utilizado (1) e amostra pós corte e desbaste (2) (B).....	38
Figura 4-16: Desenho esquemático para explicar a conservação de energia e demonstrar os dois ensaios possíveis utilizando o mesmo equipamento, um com medição da energia transmitida (A), outro com o uso de placa metálica para medição da energia absorvida (B) (adaptado de NOHARA (2003))	38
Figura 5-1: Distribuições granulométricas do rejeito “tal qual”, usado como carga (Poli01A) e as faixas -0,425+0,300 mm moídas a seco (Poli02B) e a úmido (Poli02C)	40
Figura 5-2: Micrografias por meio de luz transmitida da rocha fonte. Imagens A, D, E e F com nicóis cruzados e nas Imagens B e C nicóis descruzados. Plagioclásios alongados e biotitas orientadas (A); Plagioclásios com inclusões de biotita, principal mica observada foi a biotita com tamanho inferior a 500 µm (B); Biotita em processo de alteração para clorita (cloritização) (C); Microclínio (geminção tartan) sob processo de alteração originando muscovita secundária (D); Feldspato perítico, microclínio e quartzos com extinção ondulante (E); Plagioclásio do processo de sericitização (poeira cinza) (F); Abreviações segundo WHITNEY & EVANS (2010)	44
Figura 5-3: Curvas de extração média por tempo de exposição para o rejeito em água, para o rejeito em solução extratora de Mehlich-1 e para a amostra X em solução de Mehlich-1	52
Figura 5-4: Célula unitária de uma mica (Flogopita). O amarelo representa os octaedros de Mg-O, o roxo são os tetraedros de silício que formam uma espécie de sanduiche ao redor dos octaedros, e as esferas representam íons de potássio, unido as camadas (adaptado de DEER <i>et al.</i> (1992)).....	54
Figura 5-5: Aspecto das amostras com carga de rejeito “tal qual” (PE01) (A); faixa - 0,425+0,300 mm sem moagem (PE02A) (B); faixa -0,425+0,300 mm moída em moinho planetário (PE02B) (C).....	57

Figura 5-6: Curvas representativas do primeiro conjunto de amostras – ensaio de tração	58
Figura 5-7: Curvas representativas do segundo conjunto de amostras – ensaio de tração	62
Figura 5-8: Fotografia da amostra com 5% de carga sob esforço no equipamento (A); amostras com 5% de carga pós rompimento (B)	64
Figura 5-9: amostra com 20% de carga nas garras do equipamento de tração já apresentado rompimento (seta) (A); amostras, com 20% de carga, rompidas (B)	65
Figura 5-10: Imagens obtidas em MEV: placas de biotita (marcadas com pontilhado) disseminadas pelo Poli02B-5 (A); cavidades com aspecto ovalado , sugerindo aprisionamento de ar durante processamento do compósito Poli02C-20 (B)	66
Figura 5-11: Condutividade elétrica dos compósitos em comparação ao polímero puro	67
Figura 5-12: Curvas obtidas para o módulo de armazenamento (MPa) para os compósitos com diferentes cargas.....	68
Figura 5-13: Curvas obtidas para o módulo de perda (MPa) para diferentes cargas...	69
Figura 5-14: Resultados para os ensaios de absorção: PEAD (A); PE01A (B); Poli02C-5 (C); Poli02C-20 (D)	71
Figura 5-15: Cenários que podem ilustrar o que ocorre com as cargas; carga mineral fina e distribuição homogênea (A); carga mineral grossa e distribuição homogênea (B); Carga mineral mista e distribuição heterogênea (C) (Adaptado de NOHARA (2003)).	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Especificação da Natureza Física segundo a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016)	8
Tabela 3-2 – Teor máximo estabelecido para elementos potencialmente tóxicos segundo a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016)	9
Tabela 4-1 – Série de peneiras adotada para análise granulométrica.....	17
Tabela 4-2 – Identificação da nomenclatura adotada para os compósitos do Grupo 1 30	
Tabela 4-3 – Identificação da nomenclatura adotada para os compósitos do Grupo 2 30	
Tabela 5-1 – Distribuição granulométrica do rejeito “tal qual”	39
Tabela 5-2 – Quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld do Rejeito e de suas faixas.....	41
Tabela 5-3 – Quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld da faixa de tamanhos -0,425+0,300 mm usada em mistura com polímero (Carga rica em biotita) 42	
Tabela 5-4 – Resultados das análises química do rejeito “tal qual” e granuloquímica. 46	
Tabela 5-5 – Análise do concentrado magnético da limpeza (-0,425+0,300 mm), “Carga rica em biotita”, feita em duplicata, usada como carga no polímero	47
Tabela 5-6 – Especificação quanto a natureza física do material.....	49
Tabela 5-7 – Concentração dos elementos potencialmente tóxicos (ppm) determinados para o rejeito e suas tolerâncias conforme Instrução Normativa nº 05 (MAPA, 2016). 50	
Tabela 5-8 – Resumo das nomenclaturas dos compósitos gerados	56
Tabela 5-9 – Proporção para carga mineral – Grupo 1	58
Tabela 5-10 – Resultados extraídos da interpretação dos gráficos do Grupo 1 dos ensaios de resistência à tração.....	60
Tabela 5-11 – Condições de mistura e proporções para carga mineral – Grupo 2.....	61
Tabela 5-12 – Resultados extraídos da interpretação dos gráficos do Grupo 2 dos ensaios de resistência à tração.....	63
Tabela 5-13 – Resultados extraídos das curvas do ensaio de DMA	69
Tabela 5-14 – Composição química e mineralógica para o rejeito passante em 0,212 mm	74

Glossário de Siglas, Abreviações e Símbolos

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEPAC	Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
et al.	Abreviatura de expressão em latim <i>et alii</i> ("e outros", masculino plural), <i>et aliae</i> ("e outras", feminino plural) e <i>et alia</i> ("e outros", neutro plural)
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
G	Gauss (unidade de intensidade de campo elétrico)
GHz	giga Hertz
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> (sigla em inglês frequentemente usado em português)
HSI	Britador de Impacto de Eixo Horizontal
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Óptica
LEMA	Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental
mm	Milímetros
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MARE	Materiais Absorvedores de Radiação Magnética
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energias
PEAD	Polietileno de alta densidade
T	Tesla (unidade de campo elétrico)
VSI	Britador de Impacto de Eixo Vertical

1. INTRODUÇÃO

A importância da areia para construção civil é indiscutível. O cenário nacional e mesmo o mundial já demonstram os percalços que o setor que fornece esse produto vem enfrentando nas últimas décadas (PADMALAL & MAYA, 2014). Grande parte desses problemas encontra-se na sustentabilidade da extração, que muitas vezes inexistente (SAKTHIVEL *et al.*, 2013; UNEP, 2014; BEISER, 2018). No Brasil, aproximadamente 70% da areia usada na construção civil provém de extração em leito de rios (MME, 2009). O impacto ambiental decorrente dessas atividades é bastante conhecido e discutido há várias décadas (KONDOLF, 1994; PADMALAL & MAYA, 2014; BEISER, 2018).

Algumas cidades, como São Paulo, encontraram no beneficiamento dos finos da britagem, um subproduto da produção de brita em pedreiras, uma alternativa à areia natural (ALMEIDA & LUZ, 2012; SILVA *et al.*, 2015). O beneficiamento desse material pode ser feito de várias formas. Na cidade do Rio de Janeiro, em decorrência da geologia muito rica em gnaisses (MANSUR *et al.*, 2008; HEILBRON *et al.*, 2016), o beneficiamento precisa compensar a presença exagerada de finos, assim como de minerais deletérios. Por minerais deletérios podem ser apontados os carbonatos, os minerais de alteração, como caulinitas, sericitas e cloritas, e minerais micáceos, como muscovita e biotita (AHN & FOWLER, 2001; WAKIZAKA, 2001; DANIELSEN & RUESLÄTTEN, 1984; MICELI *et al.*, 2017). O excesso de finos prejudica a trabalhabilidade e a resistência do concreto e aumenta a demanda por água (AHN & FOWLER, 2001). Os minerais micáceos também têm sido associados à redução das resistências a compressão, flexão e tensão e prejudicam a trabalhabilidade (DE & JAIN, 1977 *apud* WAKIZAKA, 2001, LAGERBLAD *et al.*, 2014). Além disso, o conteúdo de mica na fração fina de areia manufaturada foi associado como um dos principais fatores que influenciam na quantidade de água necessária para argamassa (DANIELSEN & RUESLÄTTEN, 1984) e concretos (LAGERBLAD *et al.*, 2014).

Em um trabalho recente, ANDRÉ *et al.* (2019) apresentaram resultados de uma nova estratégia de beneficiamento de pó de pedra de rocha gnáissica, por meio de separação magnética de alta intensidade com ímãs de terras raras a seco. O circuito proposto (Figura 1-1) visou atender à uma demanda crescente de areia, principalmente em áreas próximas aos grandes centros urbanos. Esse beneficiamento aproveita um antigo subproduto de baixo valor agregado e melhora seu desempenho por meio da remoção parcial de minerais micáceos e do material fino, proveniente da britagem da rocha (CUNHA *et al.*, 2005; GONÇALVES *et al.*, 2007; CUNHA, 2014). Gera-se assim um agregado miúdo com características suficientes para substituir a areia natural no

traço de concreto (ANDRÉ *et al.*, 2019). Muito embora o processo aproveite um conhecido subproduto e ainda seja uma alternativa à extração de areia em leito de rio, gera-se um rejeito paramagnético com granulometria fina e assembleia mineralógica comum de gnaisses. Esse potencial passivo ambiental precisa ser compreendido e corretamente destinado. O presente trabalho foi idealizado como resposta a esse desafio.

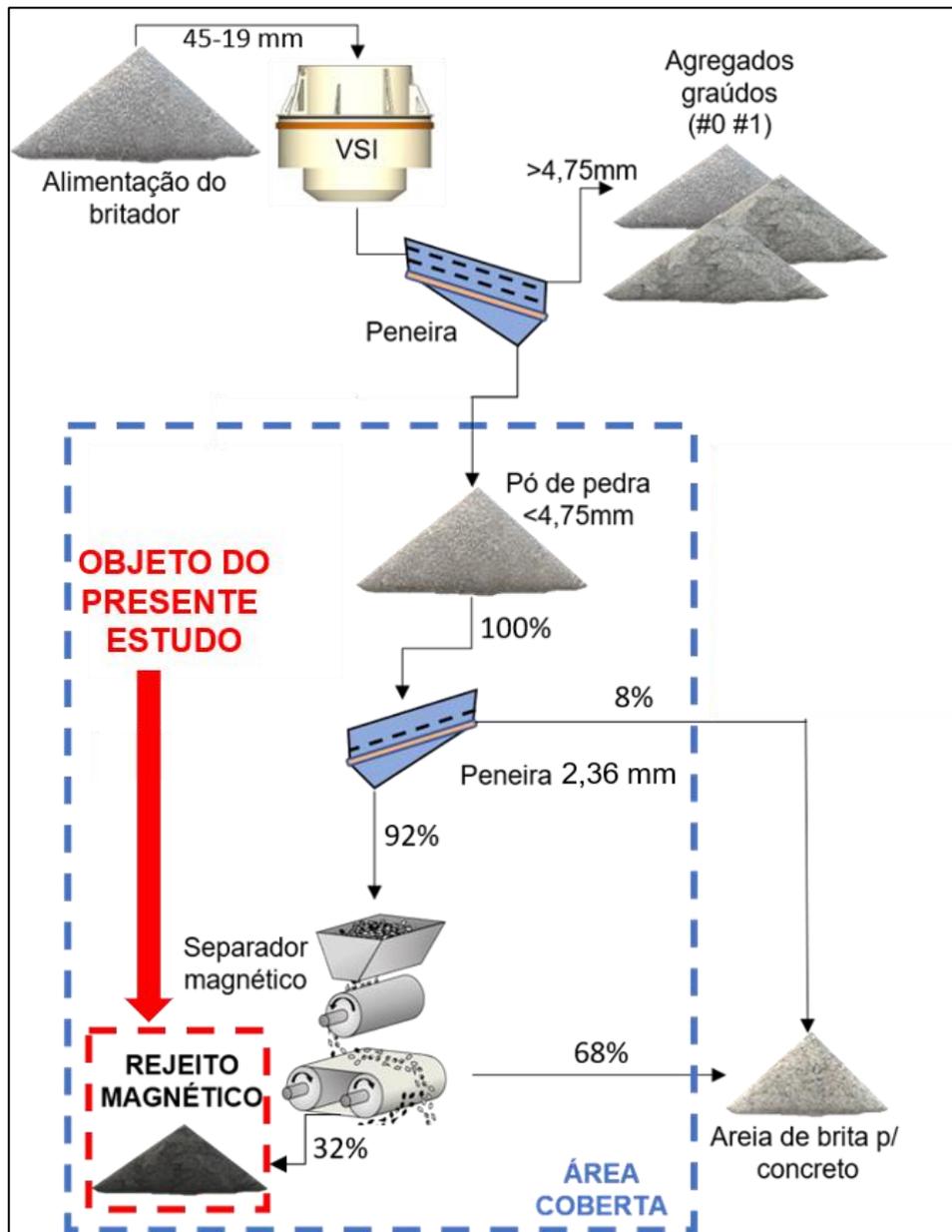


Figura 1-1: Fluxograma proposto para a planta dedicada à produção de areia manufacturada, com destaque para o material em estudo (modificado de ANDRÉ *et al.*, 2019).

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar o rejeito magnético gerado no beneficiamento de rocha gnáissica para produção de areia de brita para aplicação em concreto. O trabalho também objetivou realizar um levantamento de aplicações possíveis para o rejeito e avaliar, mediante ensaios exploratórios, duas alternativas mais promissoras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pedreiras

Pedreiras integram parte importante da cadeia econômica. Elas estão intimamente ligadas ao desenvolvimento da sociedade, uma vez que abastecem, principalmente, o setor da construção civil. Este, por sua vez, tende a funcionar como sinalizador de aquecimento econômico em países em desenvolvimento (GIANG & PHENG, 2011). De forma simplista, isto pode ser relacionado ao fato de o setor de infraestrutura ser um dos primeiros a receber demandas e empregar pessoas quando ocorre aquecimento na economia (LOPES *et al.*, 2002). Esse comportamento é observado no caso do Brasil, onde a produção nacional dos agregados tende a ser toda consumida pelo mercado interno. Mesmo com esse perfil de consumo, o comércio externo possui participação. Em 2015, por exemplo, foram exportadas aproximadamente 98 mil toneladas de agregados, cujo principal destino foi Bolívia, seguido por Colômbia e Uruguai (LIMA & NEVES, 2018). Um dos fatores que contribui para a atividade de pedreiras ser regionalizada é que os agregados para construção civil possuem baixo valor unitário agregado. O baixo valor de venda é compensado pelos grandes volumes físicos. Com isso, o transporte está entre um dos fatores mais decisivos no que tange à viabilidade econômica do empreendimento (SERNA & REZENDE, 2009), razão também que justifica a localização estratégica das pedreiras próximas aos centros urbanos (VALVERDE & KIYOTANI, 1986).

Segundo LIMA & NEVES (2018) foram encontradas algumas limitações para determinar os reais valores de produção de brita no país. As estimativas levantadas, balizadas no consumo de cimento Portland e asfáltico para o ano de 2015, foram de 258,1 milhões de toneladas. Esse valor difere do apresentado pela ANEPAC (2015), de 302 milhões de toneladas. Ainda utilizando os dados da ANEPAC, pode-se apontar que a produção de brita foi responsável por 26 mil empregos diretos. A produção de pedra britada demanda operações unitárias como o decapeamento, a cominuição e a classificação granulométrica, com isso, muito empregos diretos e indiretos são gerados.

As pedreiras são responsáveis pelo fornecimento de agregado graúdo e miúdo ao mercado construtor, como as pedras britadas, rachão e materiais correlatos (QUARESMA, 2009). Os empregos de agregados são variados e, portanto, as suas características físicas e químicas precisam ser compatíveis ao uso proposto. Além disso, diferentes usos demandam dimensões específicas, normalmente padronizadas por meio de normas técnicas, como as britas 0, 1 e 2 (ABNT, 2005). Dentre as aplicações dos agregados, destaca-se o uso em concreto, sendo eles corresponsáveis por conferir resistência, trabalhabilidade (LAGERBLAD *et al.*, 2014) e durabilidade ao

produto. Devido à pouca limitação, em termos tecnológicos, diversos tipos de rocha podem ser empregados como matéria-prima para agregados. Essa grande versatilidade de matérias-primas permite que a atividade ocorra em praticamente todos os estados brasileiros (LIMA & NEVES, 2018). Em São Paulo, por exemplo, cerca de 73% das reservas aprovadas são de granitoides (granitos, gnaisses e outras), 23% rochas basálticas (que incluem os diabásios), 3% calcários e dolomitos e 1% quartzitos e cascalho (LIMA & NEVES, 2018).

Considerando a natureza particular das atividades de pedreiras, uma de suas características mais interessantes está no aproveitamento da maior parte de sua reserva prevista (QUARESMA, 2009). Isso está atrelado ao fato da rocha como um todo ser o mineral-minério, com isso esse empreendimento tende a gerar menor quantidade de rejeito (ALMEIDA & LUZ, 2012).

3.2. Subprodutos de pedreiras

Como mencionado, a ampla variedade de rochas utilizadas como matéria-prima concede às pedreiras uma vasta variedade química e mineralógica nos produtos. Cada rocha reage de forma diferente ao processamento, com isso, a variedade de subprodutos também é alta. Entende-se por subproduto o material que não foi produzido intencionalmente. Em geral, o subproduto possui pouca ou nenhuma demanda. Frequentemente, são chamados de finos de pedreira e integram materiais cuja granulometria não ficou ajustada a nenhum emprego específico. Um fator comum aos subprodutos é que tendem a ter granulometria muito fina e, assim, são bastante susceptíveis à ação eólica e dispersão no ambiente. A bica corrida, por exemplo, possui material grosso misturado a finos. Quando contém argila e material grosso, demanda processos de lavagem para tornar o material aproveitável (QUARESMA, 2009). Outro material frequentemente gerado é denominado “pó de pedra”, um termo genérico, cuja composição e granulometria variam dependendo da rocha em exploração. O circuito implementado, assim como as distâncias, forma de transporte, sucessivos processos de cominuição e o maquinário, que perfazem o circuito da pedreira, influenciam na geração de finos (CUNHA *et al.*, 2007). Entretanto, comumente, estes subprodutos apresentam mais problemas físicos do que químicos, permitindo uma disposição com baixa complexidade.

Os possíveis transtornos que podem ser gerados às vizinhanças em decorrência dos finos promoveram buscas por soluções mais elaboradas para esses pós. Conforme a sociedade vai evoluindo, questionamentos mobilizam pesquisas em prol de melhorias sociais e ambientais. Ao longo do tempo foram realizadas muitas pesquisas de

aplicações alternativas, que se intensificaram nas últimas décadas, para os pós de pedra de diferentes tipos de rocha. Como aplicações do pó podem ser citadas uso como matéria-prima para fornecimento de silício e alumina para geração de cimentos geopoliméricos (VENANCIO *et al.*, 2009), fonte de minerais essenciais ao solo para a nutrição de plantas (rochagem/remineralização) (MARTINS & THEODORO, 2010; BAMBERG *et al.*, 2016), areia artificial para substituição da areia natural em traços de argamassas e concretos (GUTT & NIXON, 1979; SANTOS & ALMEIDA, 2007; SINGH *et al.*, 2016; ANDRÉ, 2017; SANTOS, 2017; ANDRÉ *et al.*, 2019).

3.2.1.Cimento geopolimérico

Cimentos geopoliméricos servem como ligantes alternativos ao cimento Portland. Dentre as principais vantagens dos geopolímeros estão a cura em algumas horas em temperatura ambiente (30°C), não demandarem calcinação a altas temperaturas e serem estáveis em altas temperaturas (1000-1200°C) (DAVIDOVITS, 1991). Para produção dos geopolímeros materiais ricos em sílica e alumina são necessários (KOMNITSAS & ZAHARAKI, 2007). Finos de pedreira de rochas graníticas e gnáissicas podem ser aproveitadas com a finalidade de fornecer a matéria-prima devido aos minerais alumino-silicáticos que contêm (TCHADJIÉ *et al.*, 2016; VENANCIO *et al.*, 2009). Existem ainda trabalhos que estudam a substituição de parte da areia por pó de pedra em concretos geopoliméricos para melhoria de outras propriedades, como a resposta ao abatimento (teste de *slump*) (HENIEGAL, 2016). Entretanto, grande parte dos atuais estudos está voltada ao aproveitamento de diferentes tipos de cinzas (GIANNOPOULOU & PANIAS, 2007), metacaulins (VASSALO, 2013) e outros rejeitos indústrias.

3.2.2.Fonte de minerais essenciais ao solo (remineralizador)

Algumas pesquisas realizadas com pós de rocha conseguiram unir duas motivações: investigar uma aplicação alternativa para um subproduto de mineração e, ao mesmo tempo, tentar atender uma demanda nacional relativa a fertilizantes (MARTINS & THEODORO, 2010; BAMBERG *et al.*, 2016). O Brasil possui uma forte atividade agrícola, que muito contribui com o saldo positivo na balança comercial (MDIC, 2018). Entretanto, a produção nacional de alguns fertilizantes, caso do potássio por exemplo, está significativamente aquém do seu consumo. Segundo dados do IPNI (2017) a produção de potássio em 2017 foi de aproximadamente 484 mil toneladas métricas de K₂O, sendo necessário ainda a importação do equivalente a 9,2 milhões de toneladas de K₂O para atender ao consumo aparente deste fertilizante do país. Em

termos de importância, o potássio está relacionado a diversos processos metabólicos das plantas (MANNING, 1995; LAPIDO-LOUREIRO *et al.*, 2009; MARTINS & THEODORO, 2010) e, portanto, possui função de destaque na agricultura. É sabido que o potássio, assim como o fósforo, outro importante nutriente, tem origem exclusiva em materiais rochosos (MANNING, 1995). Assim, nas últimas três décadas os estudos vêm se intensificando na busca de fontes alternativas de minerais que contribuem com a nutrição do solo, com ênfase no potássio.

Nesse sentido a vertente de pesquisa que vem ganhando espaço está relacionada aos remineralizadores, que são entendidos como fontes de liberação lenta de nutrientes (MARTINS & THEODORO, 2010; RESENDE *et al.*, 2012; THEODORO *et al.*, 2013; BAMBERG *et al.*, 2016). Cabe mencionar que esse assunto ainda se encontra bastante polarizado (STRAATEN, 2006; BAMBERG *et al.*, 2016). Se por um lado, existem adeptos que defendem os benefícios associados a esse uso, por outro, os remineralizadores são alvos de críticas e, frequentes, questionamentos sobre sua real eficácia.

No Brasil, alguns exemplos de rochas e minerais estudados com a finalidade de fornecer potássio ao solo são o flogopitito (SILVA *et al.*, 2006; LUZ & SILVA, 2008; DA SILVA *et al.*, 2013), vermiculita (SOUSA, 2012), glauconita (PIZZA *et al.*, 2010; MARTINS *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2015a; 2015b; BERGMANN *et al.*, 2016), feldspato potássico (NASCIMENTO, 2004), zeólitas (MONTE *et al.*, 2010 in MARTINS & THEODORO, 2010), basaltos (FIGUEIREDO, 2019), biotitas (DUARTE *et al.*, 2012; MUNEMASSA, 2015; VARADACHARI, 1997), entre outros.

Desde 2016, no Brasil, existe uma Instrução Normativa, número 5, do Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que visa estabelecer regras no que tange remineralizadores e substratos para plantas. Considerando o uso para remineralizador, existem especificações e garantias mínimas do produto que precisam ser verificados e atingidos. Uma das especificações está relacionada à natureza física, abrange basicamente a granulometria na qual o material está enquadrado, a Instrução Normativa nº 5 apresenta uma classificação em seu Anexo I, conforme apresentado na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 – Especificação da Natureza Física segundo a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016)

Especificação de Natureza Física	Peneira (mm)	Partículas Passantes (%)	Tolerância da Normativa	
			Mínimo passante	Máximo passante
Filler	0,300	100	Até 5 unidades para menos	-
	2,00	100		
Pó	0,84	70 (mínimo)	Até 5 unidades para menos	-
	0,300	50 (mínimo)		
Farelado	4,80	100	Até 2 unidades para menos	-
	2,80	80 (mínimo)	Até 5 unidades para menos	-
	0,84	25 (máximo)	-	Até 5 unidades para mais

Dentre as garantias mínimas também estão destacadas a presença mínima de 1% óxido de potássio (K_2O). Assim como soma de bases maior ou igual a 9%. Entende-se soma de base como a soma dos teores de $CaO + MgO + K_2O$ ou a soma dos teores de $CaO + K_2O$ ou, ainda, a soma dos teores de $MgO + K_2O$ (MAPA, 2016).

Cabe destacar que a Instrução Normativa também estabelece as tolerâncias para deficiência de nutrientes. No caso da soma de bases, a tolerância para deficiência desses teores é de 10%, sem ultrapassar 1,5 unidades. Em relação ao teor de óxido de potássio, a deficiência é de 25% para menos, sem ultrapassar uma unidade.

Ainda na referida Instrução Normativa emprega-se o termo “potencial Hidrogênionico (pH) de abrasão” definido como uma escala logarítmica que mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de um produto, nessa especificação existem dois incisos. O primeiro é relativo à declaração da presença de macronutriente fósforo e outros micronutrientes, desde que seus teores sejam iguais ou superiores aos valores apresentados no Anexo II da Instrução Normativa. O segundo inciso proíbe a produção, importação ou comercialização de remineralizadores que contiverem:

- I. Teor de SiO_2 livre presente no produto superior a 25%, com tolerância de 20% para mais;
- II. Presença de elementos potencialmente tóxicos acima dos valores apresentados na Tabela 3-2 (MAPA, 2016), na qual constam também as tolerâncias para excesso destes contaminantes.

Cabe mencionar, que a sílica livre (SiO₂) no presente trabalho foi entendida como a quantidade de quartzo livre no material (NETO *et al.*, 2010).

Tabela 3-2 – Teor máximo estabelecido para elementos potencialmente tóxicos segundo a Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016)

Elementos Potencialmente Tóxicos	Teores Máximos (ppm)	Tolerância
Arsênio (As)	15	
Cádmio (Cd)	10	Até 25% para mais em relação aos valores definidos
Chumbo (Pb)	200	
Mercúrio (Hg)	0,1	

Por fim, o registro como remineralizador pelo MAPA só pode ocorrer mediante resultados que comprovem a eficiência agrônômica do material em estudo, sendo indispensável estudos “(...) *por instituição oficial ou credenciada de pesquisa, conduzidos com plantas e obrigatoriamente em casa de vegetação ou a campo, podendo esses ensaios ser complementados com testes de incubação ou em colunas de lixiviação, que demonstrem de forma conclusiva que o produto se presta ao fim a que se destina*” (MAPA, 2016).

3.2.3.Carga mineral em polímero

Não se pode negar que o plástico foi um dos materiais que mais revolucionou a indústria. Seja por suas diversas propriedades interessantes ou pelo custo relativamente menor do que o de metais e cerâmicos. Atualmente, alguns dos novos desafios enfrentados por essa indústria residem na redução de custos de produção, na melhoria do desempenho e na reciclagem ou reaproveitamento desse material (SÁNCHEZ-SOTO *et al.*, 2008). Dentre essas melhorias podem ser citadas a redução da fotossensibilidade de alguns polímeros e o aumento da resistência mecânica (YANG *et al.*, 2005).

O uso de carga em polímeros, no passado, possuía função apenas de enchimento, visando a redução de custos (MALCOM & GEORGE, 1982). O avanço das técnicas de síntese e conseqüente barateamento na produção de polímeros modificou essa premissa. Atualmente a adição de materiais diversos ao polímero tem menos função de preenchimento e mais a função de melhoria do desempenho físico ou químico do polímero (carga funcional) (ROTHON & DEARMITT, 2017).

Uma grande variedade de cargas pode ser usada, podendo ser subdivididas e classificadas de várias maneiras e relacionadas a diferentes propriedades. Quanto ao aspecto físico podem ser subdivididas basicamente entre cargas particuladas, placóides, aciculares, fibróides e nanocargas. Em termos de características químicas podem ser usados vidros, cinzas de queima industrial, madeira, celulose, minerais diversos, rejeitos industriais variados (ROTHON & DEARMITT, 2017). Essa aparente versatilidade permite uma aplicação menos óbvia para finos de pedreira, como carga de enchimento ou funcional¹ em polímeros termoplásticos. Dentre os objetivos da incorporação de cargas minerais em polímeros temos a redução da inflamabilidade, degradabilidade, fissuras, permeabilidade, modificação da densidade e das propriedades elétricas, aumento da resistência térmica, compressiva, de dureza, melhoria na processabilidade, na condução térmica, entre outras diversas possibilidades (ROTHON & DEARMITT, 2017).

Com o barateamento no custo de fabricação de polímeros, a escolha de cargas com bom custo-benefício se tornou algo de grande importância. E mesmo a função de enchimento também deve ser ajustada, normalmente cargas de enchimento são muito mais densas que os polímeros e maior precisa ser a quantidade de carga para substituir o mesmo volume de polímero. Outro aspecto importante dos custos quanto a materiais naturais é que também podem demandar pré-processamentos como moagem, peneiramentos, entre outros. Os custos de adição de carga funcional ou de enchimento também devem considerar a necessidade do uso de agentes de cura e compatibilizantes (ROTHON & DEARMITT, 2017).

Atualmente já é algo muito usual melhorar o desempenho do polímero com cargas funcionais minerais, a fim de reduzir distorções por aquecimento e aumentar o módulo de elasticidade (DEARMITT & HANCOCK, 2003). Vários trabalhos têm sido realizados visando as propriedades que podem ser obtidas com adição de diferentes cargas funcionais (XANTHOS, 2010). O uso de subprodutos minerais como carga funcional traz uma forma ainda mais econômica de implementar essas melhorias. Além de contribuir para o meio ambiente. Dentre os usos já conhecidos de minerais em polímeros, pode-se citar, por exemplo, o carbonato de cálcio adicionado em produtos de PVC, tanto em termoplásticos (cabos) quanto em termorrígidos (tubulações). Essa adição melhora as propriedades mecânicas, reduz a permeabilidade gasosa e aumenta a capacidade de retardar chamas (PUKÁNSZKY, 2016).

¹ No presente trabalho, o termo “**enchimento**” foi utilizado para identificar um material usado em polímero apenas com função de preenchimento, já o termo “**funcional**” foi usado para descrever material adicionado ao polímero com função de melhorar alguma ou várias de suas propriedades físicas ou químicas (MALCOM & GEORGE, 1982).

3.2.4. Areia artificial para substituição da areia natural

O uso dos finos de pedreira como substitutos parciais ou totais de areia natural em traços de concreto tem sido um tópico frequente de pesquisas (PEREIRA *et al.*, 2008; BALAMURUGAN & PERUMAL, 2013; RAMOS *et al.*, 2013; LAGERBLAD *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2016). O termo “areia” é adotado para designar um produto mineral, desagregado e granular, com granulometria compreendida entre 4,8 mm e 0,075 mm (ABNT, 2005), composição silicática com predomínio de quartzo (KULAIF, 2014). Em termos de consumo volumétrico, a areia atende majoritariamente à construção civil e se enquadra dentro do grupo de agregado miúdo (LIMA & NEVES, 2018). Diferentes nomes têm sido empregados para denominar a areia proveniente do beneficiamento do pó de pedra, dentre eles destacam-se areia manufaturada, de brita e areia artificial.

É importante destacar que o apelo, em termos ambientais, é muito grande, em decorrência dos conhecidos impactos ambientais aos quais a extração de areia natural está associada (ALMEIDA & LUZ, 2012; PADMALAL & MAYA, 2014). No Brasil, cerca de 90% da produção de areia ainda decorre da extração natural (leito de rio e cavas). A extração em leito de rio domina o mercado e contribui com cerca de 70% da extração, sendo o restante associado principalmente a cava submersa e cava seca por desmonte hidráulico (ALMEIDA & LUZ, 2012). Esse tipo de extração é responsável por impactos ambientais dos mais diversos, como assoreamento, remoção de cobertura vegetal da margem, afugentamento da fauna local, entre outros (ALMEIDA & LUZ, 2012). Em termos econômicos, a atratividade da substituição também é alta, uma vez que agrega valor a um subproduto constante das atividades de pedreiras.

O pó de pedra com finalidade de uso como areia depende de ajustes granulométricos, normalmente associados ao excesso de finos (AHN & FOWLER, 2001), mineralógicos e de forma dos grãos. Diversos trabalhos têm explorado alternativas para reduzir a quantidade de finos (CEPURITIS *et al.*, 2016) e melhorar sua razão de aspecto (GONÇALVES *et al.*, 2007; LAGERBLAD *et al.*, 2014; CEPURITIS *et al.*, 2015, 2016). Além disso, as propriedades físicas podem ser impactadas em decorrência da rocha fonte e da presença de minerais ou materiais considerados deletérios. Dentre os deletérios destacam-se a sílica reativa, minerais de alteração (sericita, saussurita, caulinita, entre outros), placóides (principalmente as micas) e carbonatos (DANIELSEN & RUESLÄTTEN, 1984; AHN & FOWLER, 2001; WAKIZAKA, 2001; MICELI *et al.*, 2017). Diferentes técnicas vêm sendo estudadas e empregadas com função de corrigir ou reduzir os aspectos negativos e viabilizar o uso de pós de pedra como areia artificial. A estratégia diferenciada aplicada por ANDRÉ *et al.* (2019) ao pó de pedra de rocha gnáissica para geração de areia para traço de concreto se

mostrou-se adequada. Neste trabalho a correção contemplou a mineralogia (biotita, caulinita, clorita e calcita) e também o excesso de finos. Os ensaios realizados no referido trabalho concluíram que a areia gerada satisfazia os critérios para substituição de 100% da areia natural no traço de concreto.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse item são apresentadas informações sobre os materiais utilizados e os ensaios realizados, assim como parâmetros dos processamentos, especificação dos equipamentos e programas de computador utilizados. O estudo se dividiu na caracterização do rejeito paramagnético e na investigação de aplicações potenciais, com enfoque em duas destas. É importante destacar que os termos “paramagnético” e “magnético” foram utilizados de maneira indistinta no presente trabalho e referem-se ao rejeito, foco do presente estudo, gerado por separação magnética. Na Figura 4-1 é apresentado um fluxograma simplificando das etapas de estudo.

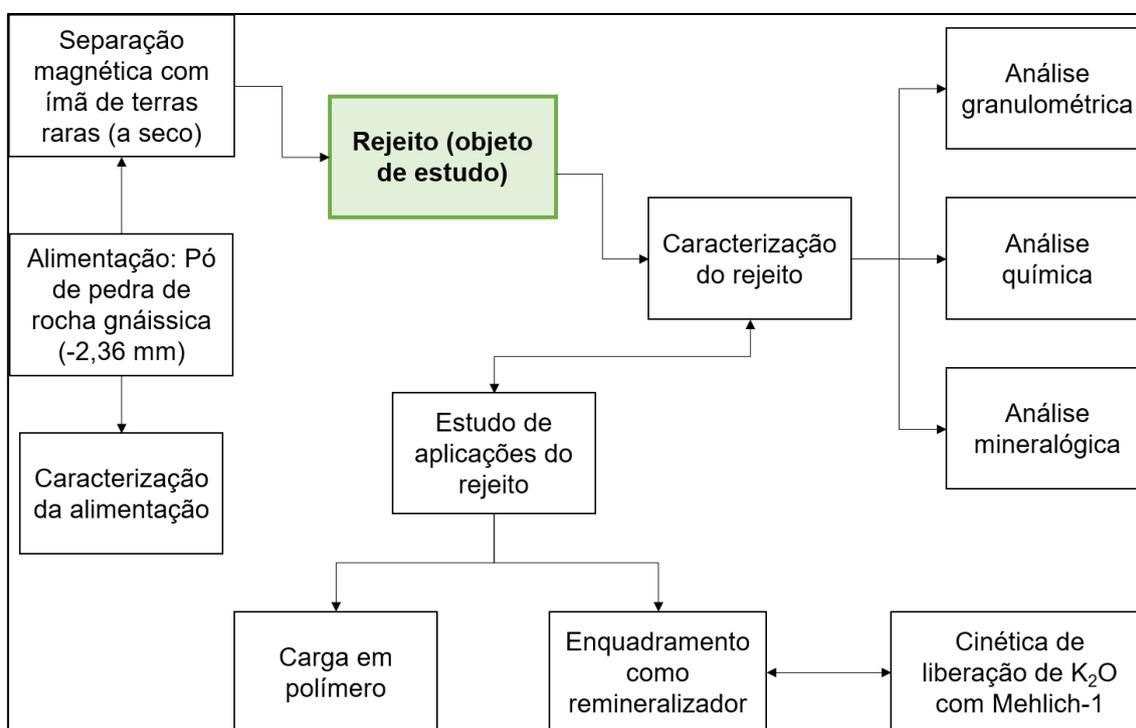


Figura 4-1 – Fluxograma esquemático das etapas do estudo, desde a geração do rejeito até o estudo das aplicações

4.1. Materiais

O objeto do presente estudo foi o rejeito paramagnético obtido por meio de beneficiamento de pó de pedra de rocha gnáissica para obtenção de areia manufaturada com granulometria ajustada para uso como agregado miúdo no traço de concreto (ANDRÉ *et al.*, 2019). A rocha gnáissica é típica da geologia do Rio de Janeiro, de onde o material provém (MANSUR *et al.*, 2008; HEILBRON *et al.*, 2016), sendo rica, principalmente, em feldspatos, quartzo e micas. O beneficiamento adotado foi a seco em separador magnético com ímãs de alta intensidade de terras-raras (Figura 4-2). É importante mencionar que o circuito ainda está em fase de implementação e, portanto,

todo o rejeito gerado e estudado decorre de processamento em escala de bancada. O rendimento do processo está em torno de 68% de areia de brita, com isso, com uma alimentação de 20 toneladas por hora de pó de pedra, vai gerar 13,6 toneladas de areia de brita e 6,4 toneladas de rejeito, por hora de trabalho.

Para produção da areia e, conseqüentemente, do rejeito em estudo, a empresa parceira do setor de agregados forneceu cerca de 300 kg do pó de pedra, passante em 4,75 mm, britado em britador do tipo VSI. Ao chegar ao Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM), esse material foi classificado abaixo de 2,36 mm (92% do material inicial). O material entre -4,75+2,36 mm, que representa 8% do total, foi armazenado para posterior mistura ao produto não magnético abaixo de 2,36 mm. O pó de pedra, passante em 2,36 mm, foi utilizado como alimentação para geração do produto não magnético e, conseqüentemente, do rejeito em estudo. A areia manufaturada resulta da mistura entre o material -4,75+2,36 mm com o produto não magnético abaixo de 2,36 mm.

Baseado nos resultados de ANDRÉ *et al.* (2019), o rejeito em estudo foi obtido por separação magnética a seco com velocidade de rotação do conjunto rolos-correia de 181 rpm. A alimentação foi mantida em cerca de 90 kg/h-m. Para assegurar que o teor de umidade não seria uma variável, todo o material utilizado foi previamente seco em estufa por 24 horas a $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Foi utilizado ímã com intensidade de aproximadamente 0,6 T. O defletor interno foi ajustado no 3º furo, ajuste esse decorrente dos resultados obtidos no trabalho de ANDRÉ *et al.* (2019).

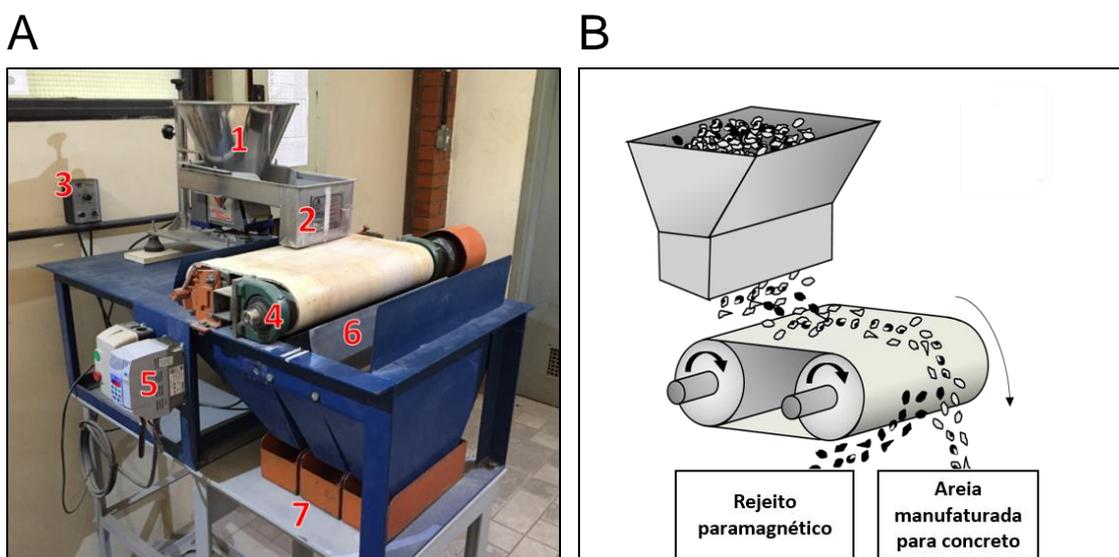


Figura 4-2: Separador magnético de bancada (A). Silo de alimentação (1); alimentador vibratório (2); ajuste de vazão de alimentação (3); rolo com ímã de terras raras (4); ajuste da velocidade do rotor (5); defletor de separação entre produto não magnético e misto (6); caixas de produtos (7); fluxograma esquemático da separação (B)

Dentre os diversos tipos de polímeros sintéticos disponíveis no mercado, optou-se pelo uso do polietileno de alta densidade (PEAD). Esse polímero possui grande versatilidade e é amplamente empregado em várias áreas (SÁNCHEZ-SOTO *et al.*, 2008; LIANG & YANG, 2007). Dentre as diversas características que o tornam muito atrativo, podem ser citadas o baixo custo de produção, a facilidade de processamento, a baixa absorção de umidade e a baixa reatividade química (KHANAM & ALMAADEED, 2015; LAPČÍK *et al.*, 2018).

O polietileno de alta densidade utilizado foi do tipo SHA7260 fabricado pela Braskem (BRASKEM, 2019). As características do polímero são: 20 g/10 min de índice de fluidez, 190°C/ 2,16 kg e massa específica de 0,955 g/cm³. O lote utilizado está sob a forma de *pellets* de cor branca e foi fornecido pelo Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

4.2. Métodos

Nesta seção estão descritas as análises e ensaios realizados. Na Figura 4-3 é apresentado, de maneira simplificada, o diagrama de blocos com as atividades realizadas no presente trabalho. O estudo se dividiu na caracterização do rejeito, escolha das aplicações com maior potencial para o material e ensaios exploratórios para as aplicações escolhidas.

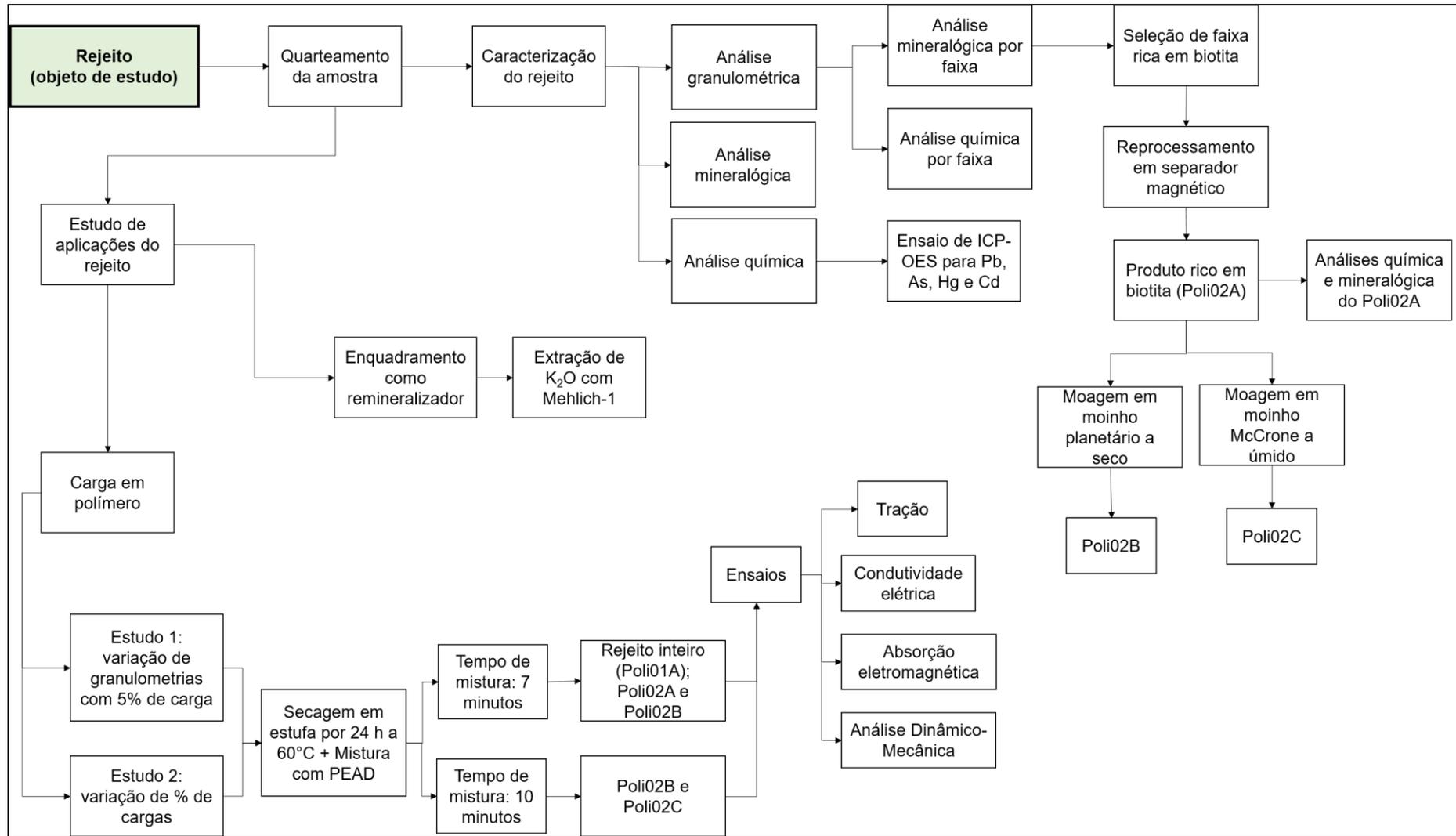


Figura 4-3: Fluxograma completo do presente estudo

4.2.1. Análise de distribuição de tamanhos de partícula

As amostras foram ensaiadas, em triplicata, por meio da adoção de um padrão de aberturas de peneiras preestabelecido, facilitando a representação gráfica e o entendimento dos dados obtidos. Foi adotada a razão entre as aberturas das peneiras igual a raiz quadrada de dois (1,414) para aberturas inferiores a 2,36 mm e raiz quarta de dois (1,189) para superiores a 2,36 mm. A Tabela 4-1 apresenta a série de peneiras adotada na análise de distribuição de partículas.

A análise do material foi executada seguindo os seguintes procedimentos:

1. Homogeneização e secagem da amostra, quarteamento até alíquota de aproximadamente 1 kg. A secagem foi realizada em estufa, por 24 horas a 100°C \pm 5°C.
2. Peneiramento desta alíquota por meio do agitador de peneiras RO-TAP® durante 15 minutos, separando-a em faixas granulométricas, conforme a primeira coluna da Tabela 4-1.
3. Pesagem do material retido em cada faixa. Quarteamento para obtenção de alíquotas para análises químicas (7 g) e mineralógicas (3 g).
4. Quarteamento do material passante em 0,300 mm para obtenção de alíquota de aproximadamente 15 g.
5. Para determinação da distribuição granulométrica da amostra menor que 0,300 mm se utilizou a técnica de dispersão a seco com espalhamento a laser por meio do equipamento Mytos®. As faixas analisadas foram: 0,212 mm, 0,150 mm, 0,106 mm, 0,075 mm, 0,053 mm e 0,038 mm.

Tabela 4-1 – Série de peneiras adotada para análise granulométrica

Abertura de peneira (mm)
4,75
4,00
3,35
2,80
2,36
1,70
1,18
0,85
0,60
0,43
0,30

A distribuição de tamanhos de partículas do material preparado em moinho McCrone para ser usado como carga mineral em matriz polimérica foi obtida por meio do granulômetro laser Malvern, modelo Mastersizer 2000.

4.2.2. Análise de densidade do rejeito

Tanto o rejeito “tal qual”² (cabeça), quanto faixas de interesse foram analisadas para determinação de sua densidade relativa, por meio de ensaio de picnometria. Utilizou-se como base o procedimento apresentado por SAMPAIO *et al.* (2007), entretanto não foi utilizado aquecimento. Para garantia de acurácia, o procedimento foi repetido uma vez. Para a repetição foi utilizado um picnômetro diferente, previamente seco. Para a realização do cálculo da densidade específica (ρ_s) do material aplicou-se a equação (4-1):

$$\rho_s = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} * \rho_f \quad (4-1)$$

sendo ρ_f a densidade do fluido (água). As letras “m” representam as diferentes massas: m_1 é a massa do picnômetro seco com tampa, m_2 é a massa da amostra adicionada (entre 10 e 15g), m_3 é a massa resultante da adição de água destilada no picnômetro com amostra e m_4 é a massa do picnômetro preenchido apenas por água destilada.

4.2.3. Análises mineralógicas e químicas

As análises químicas por fluorescência de raios X e mineralógicas foram realizadas com material moído. O rejeito gerado na separação magnética foi inicialmente quarteado por meio do quarteador Jones. Uma vez obtida uma alíquota de aproximadamente 1 kg, utilizou-se um quarteador rotativo da marca Marconi, para obtenção de aproximadamente 100 g. Por fim, essa alíquota de 100 g foi dividida em quarteador rotativo Quantachrome para obtenção de aproximadamente 10 g. A alíquota de 10 g foi então moída em moinho planetário, marca Fritsch, modelo Pulverisette 6, com vaso e corpos moedores de carbeto de tungstênio. Utilizou-se velocidade de 400 rpm e tempo de 7 minutos. O material moído foi quarteado, parte foi arquivada, 3 g foram separados para análise de DRX e 5 g enviados para FRX.

O procedimento acima descrito foi adotado também para as amostras das faixas granulométricas do rejeito.

² Os termos “cabeça” e “tal qual” foram adotados para denominar alíquotas do rejeito que não passaram por nenhum processo, ou seja, o rejeito *in natura*, como veio do separador magnético.

4.2.3.1 Difração de raios X (DRX)

Alíquotas de aproximadamente 3 g das amostras destinadas à quantificação de fases por DRX (método de Rietveld) foram moídas em moinho McCrone por 10 minutos, em 15 mL de água deionizada. Após moagem, as suspensões foram descarregadas em placas de Petri de teflon (Figura 4-4A), para secagem em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Depois de secas, as amostras foram retomadas com auxílio da espátula plástica (Figura 4-4B) e pincel e vertidas em gral de ágata. Foram desagregadas e homogeneizadas manualmente por meio de movimentos circulares pouco vigorosos com pistilo (de ágata) no gral (Figura 4-4B). Uma vez atingida a homogeneização, as amostras foram vertidas por meio de funil (acrílico) em suporte do tipo *backload* (para redução de orientação preferencial) de acrílico (ou polimetacrilato, PMMA) (Figura 4-4B). Foi utilizado pilão (Figura 4-4B), também em acrílico para auxílio na compactação das amostras no suporte. Uma vez montadas (Figura 4-4C), as amostras foram analisadas no difratômetro de raios X (DRX).

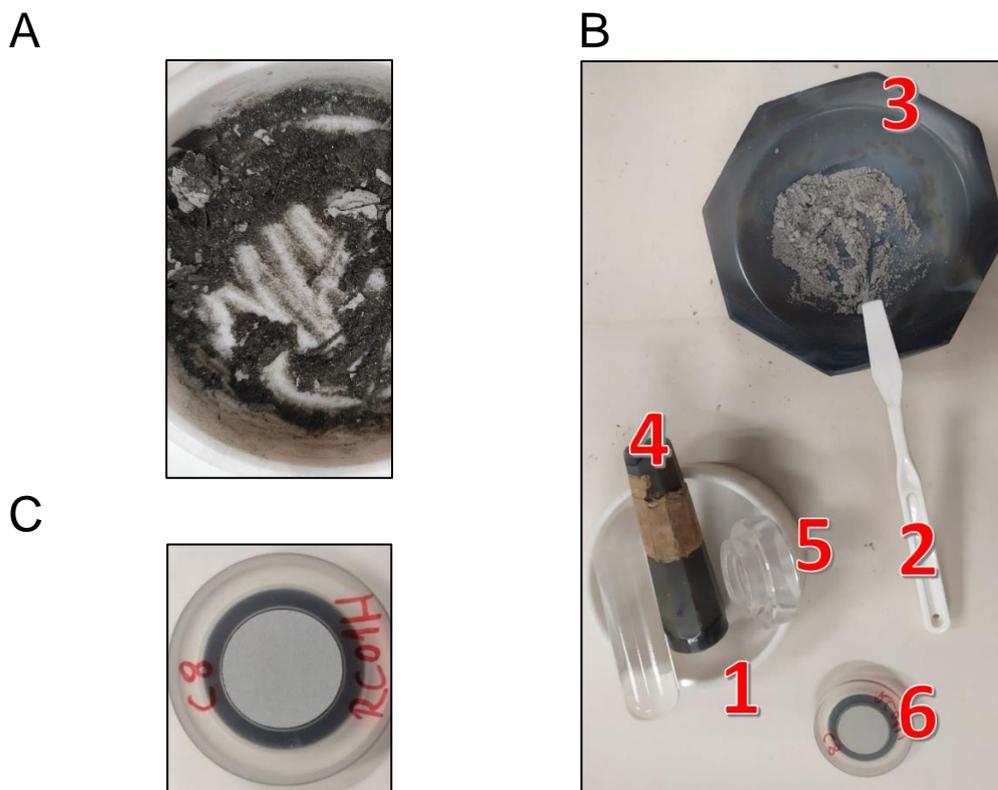


Figura 4-4: Material pós-secagem em estufa (A); Artefatos para desagregar o material (B): placa de teflon (1), espátula (2), gral (3) e pistilo (4) de ágata, funil em acrílico (5), suporte de *backload* (6) e pilão de acrílico (7); suporte montado pronto para ser analisado no equipamento de DRX (C)

As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em um equipamento Bruker-AXS D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (40 kV/40 mA), com passo de 0,02° 2 θ , tempo de contagem de 184 segundos por passo em detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift LynxEye*, coletados de 5 a 105° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF04+ (ICDD, 2019) em *software* Bruker Diffrac.EVA. O tempo total de aquisição do espectro, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 1,5 hora.

A quantificação de fases foi realizada pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de Rietveld) usando parâmetros fundamentais (CHEARY & COELHO, 1992), com *software* Bruker AXS Diffrac.Topas, v.6. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da Bruker AXS, baixadas dos sites do ICSD (International Crystal Structure Database) ou do COD (Crystallographic Open Database).

4.2.3.2 Análise de lâmina petrográfica da rocha fonte

É importante destacar que, no método de Rietveld, valores inferiores a 1% não são de fácil detecção. Dessa forma uma técnica complementar pode auxiliar na identificação destas fases (VOLA & MARCHI, 2009). Para a presente pesquisa, como técnica complementar foi realizada uma lâmina petrográfica da rocha fonte, a fim de identificar os tipos de micas presentes na rocha.

Foi utilizado microscópio óptico petrográfico, de luz transmitida, triocular AxiosKop 40, A150, da Zeiss, compatível com o *software* AxioVision 4.5.0 para fotomicrografias, com aquisição de imagens no formato zvi e câmera modelo AxioCam MRC. ZVI armazena a imagem juntamente com o número, data de aquisição, configurações do microscópio, dados de exposição, tamanho e escala de dados, técnicas contrastantes usadas, entre outras informações. O microscópio utilizado pertence ao Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea da Faculdade de Geologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

4.2.3.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS

Como técnica complementar foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com EDS (*energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer*) acoplado.

O MEV utilizado é da marca Hitachi, modelo TM 3030, acoplado com EDS (*energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer*) da Bruker, modelo Quantax 70.

4.2.3.4 Fluorescência de raios X (FRX)

Para análise de FRX duas etapas são necessárias. A primeira visa quantificar os elementos leves, os quais a técnica de FRX não é capaz de identificar, sendo esses representados pela perda por calcinação (PPC). A segunda etapa é a preparação da amostra para geração da pastilha que será lida no espectrômetro, conforme esquema apresentado na Figura 4-5.

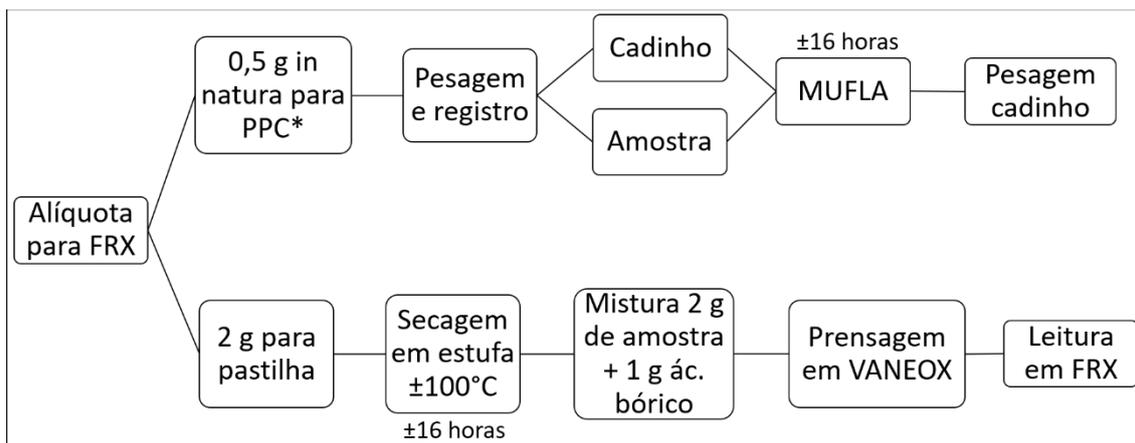


Figura 4-5: Fluxograma das duas etapas utilizadas nas análises de FRX

Dessa forma, separou-se aproximadamente 0,5 g da alíquota de material pulverizado com a umidade natural (*in natura*). Essa alíquota foi pesada, o peso do cadinho e da amostra foram registrados e ela foi colocada para calcinação em mufla por 16 horas até 1000°C, em duplicata. A alíquota de 2 g foi seca em estufa por 16 horas a 100°±5°C e, então, misturada com ácido bórico. A proporção adotada foi de 2 g de amostra para 1 g de ácido bórico. A mistura foi prensada em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, pressão de 20 toneladas e tempo igual a 30 s) (Figura 4-6A). As pastilhas geradas foram analisadas em espectrômetro por fluorescência de raios X (WDS-1), modelo AxiosMax (Panalytical) (Figura 4-6B). Os resultados semiquantitativos foram expressos em percentagem (%). A fim de evitar mascarar resultados optou-se por não normalizar a 100% os óxidos. Os teores apresentados, expressos em percentagem, são médias de três leituras. Utiliza-se uma curva de calibração global e genérica. O limite de detecção do equipamento é de 0,1 %, logo valores abaixo de 0,1% não são reportados. A preparação e análise das amostras foi realizada nas dependências do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

A



B



Figura 4-6: Prensa automática para VANEOX prensagem de pastilha de FRX (A); Equipamento de fluorescência de raios X utilizado (B)

4.2.3.5 Análise por ICP-OES

Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP. Os teores foram determinados por análise quantitativa em amostras preparadas por digestão multiácida e dosadas em espectrômetro de emissão óptica (ICP-OES), marca Horiba, modelo Ultima Expert. Os íons avaliados foram chumbo, cádmio e arsênio.

4.2.3.6 Análise para determinação do teor de mercúrio

O ensaio baseia-se em determinações quantitativas de elementos pela absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso (WELZ & SPERLING, 1999). Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS), modelo RA-915+, da fabricante LUMEX. A lâmpada utilizada emite seletivamente no comprimento de onda específico para o mercúrio metálico (Hg^0) com correção de fundo baseada no efeito Zeeman, que elimina interferências espectrais (LUMEX, 2001). Para análises em matrizes sólidas, foi acoplado ao AAS o Pyro-915+, que consiste em uma câmara de pirólise, que alcança a temperatura de $740^{\circ}C$, e fez a decomposição térmica da amostra, eliminando etapas de pré-tratamento ou abertura de amostra. A preparação das

amostras e as análises foram realizadas no Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) do CETEM.

4.2.4. Avaliação das alternativas de uso do rejeito

Como parte fundamental do presente trabalho, após o levantamento de aplicações alternativas potenciais, utilizando os resultados obtidos para a caracterização do rejeito, foram selecionadas duas aplicações com maior potencial. A seleção de alternativas de uso considerou a bibliografia recente, principalmente artigos publicados. Não foram realizados levantamentos sistemáticos sobre patentes existentes no assunto, mas algumas foram consultadas. As alternativas pesquisadas precisaram de critérios para facilitar a tomada de decisão e planejamento de experimentos. Com isso, vários critérios foram aplicados para auxiliar na seleção das alternativas, os mais importantes estão destacados a seguir:

- Ao menos uma aplicação que utilizasse grandes quantidades de rejeito, considerando que esse rejeito pode vir a ser produzido em toneladas por dia;
- Ao menos uma aplicação que aproveitasse o material como recebido (*in natura*) ou que não demandassem estágios complexos de beneficiamento;
- As aplicações deveriam ser analisadas por meio de ensaios experimentais com custo compatível ao de um estudo exploratório;
- As aplicações que pudessem, em tempo razoável, ser viabilizadas para efetiva prática;
- Algum uso que agregasse maior valor ao material: nesses casos, algum reprocessamento poderia ser tolerado, desde que não muito complexo.

4.2.4.1. Enquadramento como remineralizador

Utilizando as diretrizes constantes na Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) (item 3.2.2) foi realizada a tentativa de enquadramento do rejeito como remineralizador.

A fim de contribuir com as investigações do caráter potencial de remineralizador, foi ainda realizado ensaio exploratório de cinética de liberação de potássio, considerando o potássio na amostra disponível às plantas. Esse ensaio se baseou em trabalhos na área de pesquisa em rochagem (principalmente o de DA SILVA *et al.*, 2013).

No experimento utilizou-se uma solução extratora de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L) em água (qsp). A solução utilizada visou simular uma ação ácida semelhante a que ocorre na raiz das plantas. Além do rejeito paramagnético também foi utilizado uma alíquota representativa de um remineralizador já comercializado

(identificado aqui como amostra X), derivado de um fonolito (tipo de rocha), cujo teor de K_2O obtido por FRX foi de 8%.

Foram pesadas 30 alíquotas com aproximadamente 5 gramas cada, as extrações foram realizadas por até 15 dias. Esses 5 gramas de amostra foram acondicionados em erlenmeyer, 50 ml da solução extratora de Mehlich-1 foram adicionadas a 18 destes frascos, enquanto 50 ml de água deionizada foram adicionadas aos 12 frascos restantes (Figura 4-7A). Para fins de comparação aproximadamente 5 gramas do remineralizador já comercializado foram colocados em um outro erlenmeyer e 50 mL de solução extratora de Mehlich-1 foi adicionada a ele.

Todos os erlenmeyer foram cobertos com filme plástico e colocados em mesa agitadora (300 rpm), em temperatura ambiente ($\pm 25^\circ C$). Os erlenmeyer, em duplicata, foram removidos da mesa agitadora após horas pré-determinadas a fim de ser possível traçar curvas de cinética da liberação do potássio. Cada erlenmeyer retirado da mesa agitadora teve a solução filtrada (Figura 4-7B), utilizando-se filtro de papel 185 mm, marca Whatman. A solução coletada foi acondicionada em frascos de polipropileno estéreis com tampa e preservados sob refrigeração até o momento da análise. O material retido no papel filtro foi pesado para controle. O tempo total em que a amostra X ficou em contato com a solução extratora foi de 360 horas (15 dias).

A quantidade de potássio em solução foi obtida por meio de um fotômetro de chama (Figura 4-7C), da marca Analyser Instrumentação analítica, modelo 910, capaz de medir lítio, sódio, potássio e cálcio. A solução contendo o elemento foi nebulizada, a chama emitida pelo aparelho o ionizou e o valor elementar foi capturado e medido. Amostras com baixa concentração foram lidas diretamente, mas quando excederam 100 g/L precisaram ser diluídas. No presente estudo essa diluição foi constante e igual a cinco vezes.

A



B



C

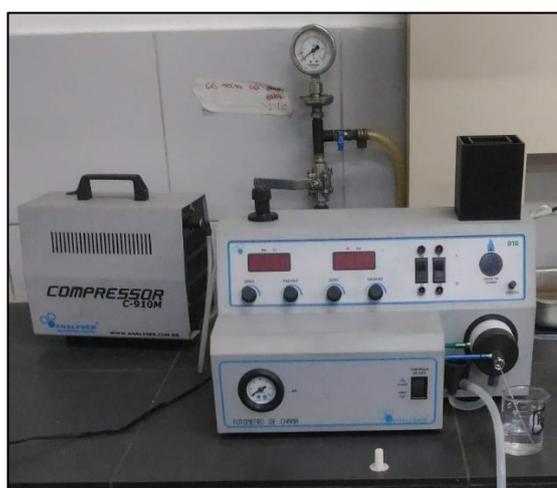


Figura 4-7: Erlenmeyers preparados contendo a solução extratora e amostra (A); Processo de filtragem da solução extratora após ciclos de exposição (B); Fotômetro de chama utilizado nas análises de potássio (C)

4.2.4.2. Processamento do rejeito para carga em polímeros

Foram realizados diferentes ensaios para avaliar se o rejeito mineral poderia ser usado como carga em matriz polimérica. Dentro dessa perspectiva foram também realizadas duas avaliações. Na primeira manteve-se a quantidade de cargas em 5% e variou-se sua granulometria (grupo 1). Na segunda avaliação, decorrente dos resultados da primeira, variou-se o tempo de processamento e a quantidade de cargas (5% e 20%) (grupo 2). Na Figura 4-8 está o diagrama de blocos para simplificar o que foi feito. A seguir estão melhor explicadas as etapas, preparações e ensaios realizados.

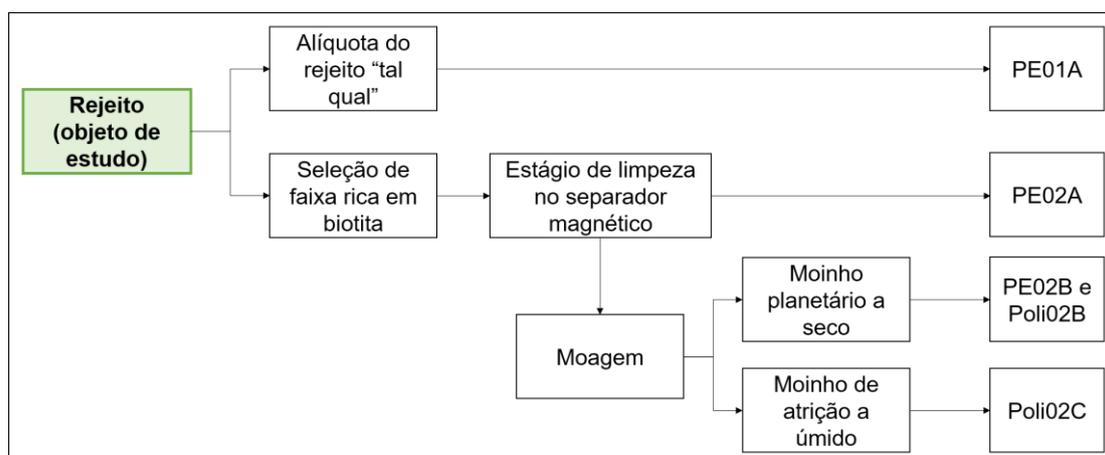


Figura 4-8: Esquema para obtenção das cargas minerais para uso em polímero. Fluxo de preparação das cargas para a batelada do grupo 1 (A); preparação de cargas batelada do grupo 2 (B)

I. Cálculo de densidade de compósito

Os dados de densidade do polietileno de alta densidade foram provenientes da empresa fornecedora (BRASKEM, 2019), tendo-se utilizado o valor de 0,955 g/cm³. Para o cálculo da densidade do compósito (ρ_c) formado utilizou-se a equação (4-2) (DEARMITT & HANCOCK, 2003):

$$\rho_c = \frac{\rho_f \rho_p}{\rho_p m_f + \rho_f (1 - m_f)} \quad (4-2)$$

na qual ρ_c é a densidade do compósito formado, ρ_f é a densidade da carga, ρ_p é a densidade do polímero e m_f é a fração mássica da carga adicionada ao polímero. Essa equação tende a representar bem a densidade do compósito, todavia inclusões de ar podem reduzir a densidade esperada (DEARMITT & HANCOCK, 2003).

II. Preparação dos compósitos

Um importante fator para o uso de cargas minerais em polímeros é a adesão interfacial entre ambos (PUKÁNSZKY, 2016). Sem boa aderência as partículas da carga podem, de fato, prejudicar o desempenho mecânico do compósito, pois passam a funcionar como zonas de fraqueza (VERBEEK & CHRISTOPHER, 2012). O primeiro conjunto de ensaios adicionou 5% de carga mineral no polímero gerando três compósitos (grupo 1). As cargas minerais utilizadas variaram em relação às suas composições mineralógicas e à distribuição granulométrica. Como cargas foram usados o rejeito “tal qual” e uma faixa rica em biotita. A faixa rica em biotita foi escolhida após a caracterização mineralógica das faixas que compõe o rejeito. O rejeito “tal qual” foi adicionado sem moagem, ou seja, após secagem em estufa a 60°C, foi quarteado e adicionado à matriz polimérica (PE01A). Em relação à faixa rica em biotita, é importante mencionar que essa faixa foi passada novamente no separador magnético com ímã de baixa intensidade (~0,4T) e à velocidade de rotação do rolo de 97 rpm. Esse reprocessamento objetivou remover ainda mais os minerais diamagnéticos presentes (etapa de limpeza). O material obtido foi nomeado PE02. Após a etapa de limpeza foram geradas duas variações desta carga:

- Faixa rica em biotita contendo a distribuição granulométrica respectiva a faixa (PE02A), e;
- Carga resultante da moagem em moinho planetário da faixa rica em biotita (PE02B).

A moagem a seco foi realizada em moinho da fabricante Fritz, modelo Pulverisette 6. Foi utilizada a velocidade de 400 rpm durante 8 minutos, todo o material moído foi classificado em peneira de 0,106 mm. Utilizou-se vaso e corpos moedores de carbetto de tungstênio.

Cabe explicar que a nomenclatura adotada para o grupo 1 (Tabela 4-2) utilizou o prefixo “PE”, a identificação do tipo de carga mineral foi feita pela adição do número “01” para o rejeito “tal qual” e “02” para a faixa rica em biotita. Por fim, a diferenciação entre material não moído e moído foi feita pela adição das letras “A” ou “B”, respectivamente.

O segundo conjunto de ensaios (grupo 2) envolveu mudança na quantidade de carga mineral no polímero e na etapa de mistura. Conforme a Figura 4-8, o segundo grupo utilizou como base o PE02.

A moagem industrial de micas é uma tarefa relativamente difícil e tende a ser onerosa (SANTOS, 2009). Para o presente estudo optou-se por duas formas de

moagem diferentes a fim de avaliar qual seria mais vantajosa na redução da granulometria sem promover amorfização (PÉREZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2006). Assim, na etapa de moagem utilizou-se a moagem a seco e também a moagem a úmido na preparação das cargas de faixas ricas em biotita. Foi gerada também a carga Poli02C por meio de moagem a úmido de alíquota do Poli02A em moinho McCrone, com corpos moedores de ágata, e tempo de moagem de 15 minutos. O material foi retirado do moinho, acondicionado em placas de Petri de teflon e seco por 24 horas em estufa a vácuo a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Em relação a nomenclatura adotada para o grupo 2 foi usado o prefixo “Poli”. A identificação do tipo de carga mineral utilizada foi feita pela adição do número “01” para o rejeito “tal qual” e “02” para a faixa rica em biotita. Por fim, a diferenciação entre material moído a seco e a úmido foi feita pela adição das letras “B” ou “C”, respectivamente. O resumo da nomenclatura está apresentado na Tabela 4-3.

Todas as amostras foram secas em estufa por 24 horas a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ para eliminação de umidade natural, antes de serem misturadas ao PEAD, que também foi seco a $60\pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. O processo de mistura é descrito a seguir.

Cabe destacar que o estudo objetivou reduzir o tamanho das partículas, sem amorfizar os minerais. Por meio de DRX foi feita a confirmação da não destruição desta estrutura. As amostras Poli02B e 02C tiveram a distribuição granulométrica determinada por meio de análise em granulômetro a laser, da Malvern, modelo Mastersizer 2000.

III. Mistura do polímero e da carga mineral

Após secas as amostras foram misturadas ao PEAD em um reômetro de torque PolyLab System, modelo OS Rheodrive 7 – Haake (Figura 4-9A e B). O volume livre da câmara de mistura Rheomix 600 é de 69 cm^3 . Quando se utiliza o rotor *Roller*, apropriado à mistura de termoplásticos, e fator de preenchimento volumétrico de 70%, assim a câmara passa a apresentar capacidade volumétrica de $48,3\text{ cm}^3$. Cabe mencionar que para a definição de massa a ser adicionada de cada elemento (carga e polímero) para a mistura utilizou-se a função “*solver*” do Excel, para não ultrapassar a capacidade de $48,3\text{ cm}^3$ (Anexo I).

A mistura das amostras do grupo 1 foi realizada à temperatura de $190\pm 1^{\circ}\text{C}$, 90 rpm e tempo de 7 minutos. O PEAD foi adicionado primeiro e, após atingir torque constante (cerca de 1 minuto após sua adição), foi adicionada a carga. Os compósitos produzidos sob as condições do grupo 2 foram misturados em mesma temperatura e velocidade de rotação, todavia o tempo total de mistura foi de 10 minutos, a fim de melhorar a homogeneização do compósito.

As configurações de tempo, temperatura da câmara, início de rotação do *Roller*, torque e demais configurações foram feitas no programa Polylab, assim como o ajuste de tolerância de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Após aquecimento de todo o sistema, foi adicionado o PEAD e os rotores iniciaram a rotação. O torque constante foi obtido em cerca de 1 minuto, significando a completa fusão e homogeneidade do PEAD. Adicionou-se a carga por meio da abertura superior. Por questões de segurança, o exaustor (Figura 4-9A-4) foi mantido em funcionamento durante a preparação de todas as misturas, devido aos gases que poderiam se desprender do polímero. Após o tempo fixado, os rotores pararam de girar e o sistema permitiu a abertura da câmara de mistura (Figura 4-9B). Com a remoção da tampa, a zona intermediária e os rotores foram expostos. A remoção do compósito ocorreu por meio de espátulas de aço com cabo de madeira.

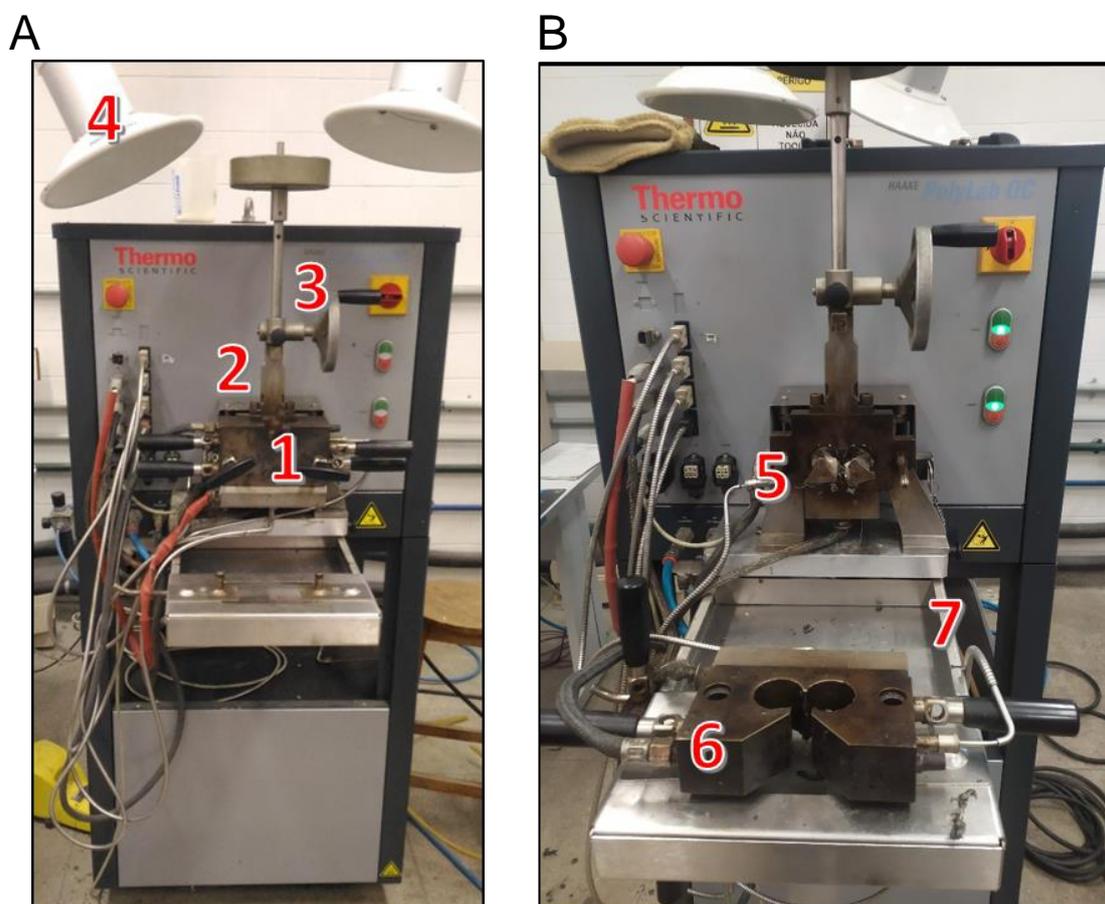


Figura 4-9: Reômetro HAAKE (A): câmara fechada (1), zona para alimentação (2), alavanca de selagem da câmara (3), exaustor (4); reômetro com câmara aberta (B): rotores tipo *Roller* (5), zona intermediária da câmara (6), bandeja de apoio (7)

A razão da nomenclatura adotada para os compósitos está sintetizada nas Tabelas 4-2 e 4-3.

Tabela 4-2 – Identificação da nomenclatura adotada para os compósitos do Grupo 1

Grupo (tempo de mistura)	Tipo de carga	Tipo de preparação da carga	Quantidade de carga adicionada (%)
1 = “PE” => tempo de mistura de 7 minutos	Rejeito “tal qual” = “01”	Sem moagem = “A”	5
	Faixa rica em biotita = “02”	Moagem a seco em moinho planetário = “B”	

Tabela 4-3 – Identificação da nomenclatura adotada para os compósitos do Grupo 2

Grupo (tempo de mistura)	Tipo de carga	Tipo de preparação da carga	Quantidade de carga adicionada (%)
2 = “Poli” => tempo de mistura de 10 minutos	Faixa rica em biotita = “02”	Moagem a seco em moinho planetário = “B”	5
		Moagem a úmido em moinho McCrone = “C”	20

IV. Moagem e processamento do compósito resultante

O material gerado no reômetro HAAKE foi então moído em moinho de facas, marca Marconi, modelo MA580 (Figura 4-10). O moinho possui um cone de alimentação (Figura 4-10A-1), na parte interna da câmara estão as facas fixas (Figura 4-10A-2), abaixo fica localizada a caixa de coleta do material moído (Figura 4-10A-4). Para a remoção do material da região das facas foram utilizados diferentes instrumentos, como pincel e espátula.

Os corpos-de-prova para os ensaios Dinâmico-Mecânico (DMA) e de tração (Figura 4-10B-3) foram moldados por injeção em Miniinjetora HAAKE da marca Thermo Scientific™, modelo MiniJet-Pro. Os parâmetros usados foram: temperatura de injeção de 190°C, pressão de injeção de 600 bar, por 10 segundos, temperatura de 40°C no molde e pressão de recalque de 200 bar por 5 segundos. Foram utilizados moldes metálicos com tamanho padrão. Para os corpos-de-prova de DMA utilizou-se molde retangular gerando corpos-de-prova de aproximadamente 6,25 cm (Figura 4-10B). Após injeção, esses corpos-de-prova precisaram ser cortados (linha tracejada na Figura 4-10B) para caberem no suporte de amostra do equipamento de DMA (aproximadamente 3,8 cm). O corte foi feito por meio da micro retífica da marca Dremel, modelo 4000. Para os ensaios de tração os corpos-de-prova foram injetados em formato de “gravatinha” (Figura 4-10B-4) (norma D638 da ASTM, 2014) e saíram prontos para uso no equipamento.

As amostras para os ensaios de blindagem e absorção foram preparadas com a parte restante dos corpos-de-prova de DMA (Figura 4-10B-2). Para ajuste do material

cortado às dimensões do molde utilizado no equipamento de blindagem e absorção utilizou-se lixa d'água.

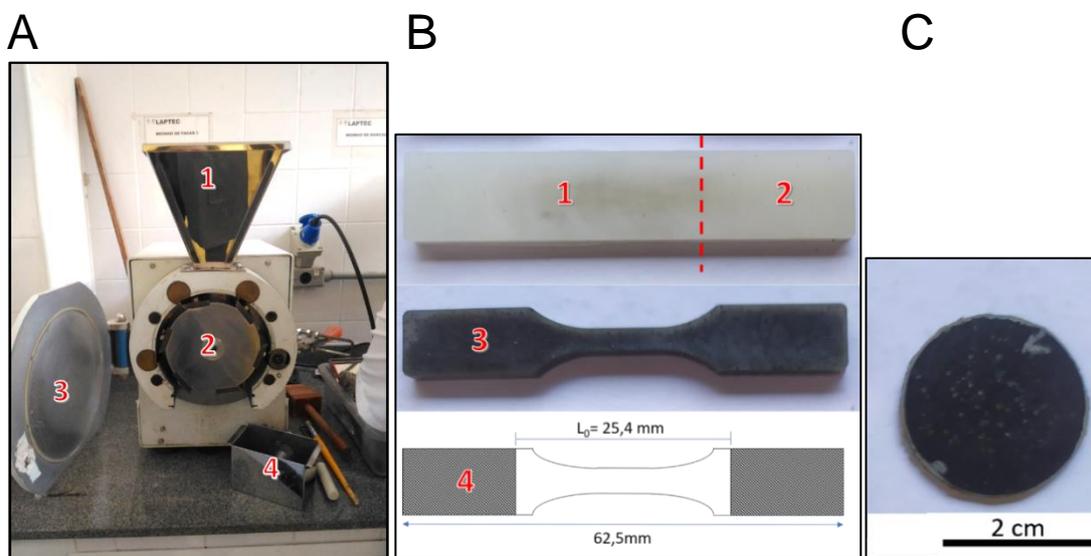


Figura 4-10: Moinho de facas (A): cone de alimentação (1), facas fixas (2), tampa de selagem da câmara (3) e a caixa de coleta do material moído (4); Corpos-de-prova (B): do ensaio de DMA (1), ensaio de blindagem e absorção (2), ensaio de tração (3), medidas do corpo-de-prova de tração (4); corpo-de-prova do ensaio de condutividade (C)

Para os ensaios de condutividade foram prensados cinco corpos-de-prova (Figura 4-10C) de cada compósito, além do PEAD puro. Para moldagem desses corpos foram utilizadas duas chapas metálicas, ambas forradas com alumínio. Entre as chapas foi colocado um molde metálico com 1 mm de espessura, contendo cinco recortes circulares, com cada círculo contendo 2,5 cm de diâmetro. Os recortes foram preenchidos com o compósito moído, formando um empilhamento (Figura 4-11A). O molde foi fixado na placa metálica por meio de uma fina camada de silicone. O sistema composto pelas chapas metálicas, molde e compósito foi colocado em uma prensa hidráulica a quente (Figura 4-11B-I). A temperatura de prensagem foi de 220°C. Após colocar as placas na prensa, aguardou-se a temperatura estabilizar e só então as pressões de 2,5, 5,0, 7,0 e 10 toneladas foram aplicadas. Cada uma das pressões foi mantida por 30 segundos, com exceção de 10 toneladas, que foi mantida por 2 minutos. Entre cada mudança de pressão foi realizado um alívio de pressão (degasagem) de 30 segundos. A degasagem foi utilizada com o objetivo de reduzir a formação de bolhas decorrentes de aprisionamento de ar na amostra. Após o ciclo na prensa a quente o sanduíche de placas foi transferido para a prensa a frio onde permaneceu por 2 minutos à pressão de 10 toneladas (Figura 4-11B). Esse processo foi realizado para cada compósito de ambos os grupos.

A



B

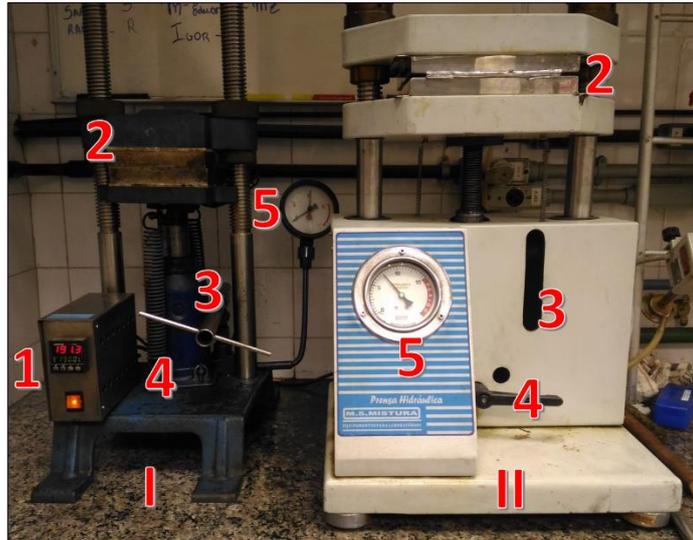


Figura 4-11: Molde para prensagem dos corpos-de-prova para ensaio de condutividade, com amostra moída (A). Prensa a quente (I) e prensa a frio (II), componentes: ajuste de temperatura (1); região para colocação da amostra (2); espaço para alavanca mecânica para pressão (3); região para aliviar a pressão - degasagem (4); manômetro (5) (B)

V. Ensaio para avaliação de aplicação como carga em polímeros

Foram realizados quatro ensaios visando avaliar a resposta do compósito polimérico em relação a carga mineral adicionada para diferentes funções. Considerando reforço mecânico foi realizado ensaio de tração. Para avaliar o potencial como compósito semicondutor ou isolante foi realizada análise de condutividade elétrica. Considerando propriedades intrínsecas ao compósito formado foi feita análise dinâmico-mecânica (DMA). Para avaliar a capacidade do compósito de blindagem e absorção de ondas eletromagnéticas foi feito ensaio na banda X utilizando equipamento apropriado. A seguir estão melhor explicados esses ensaios e os equipamentos utilizados.

a) Ensaio de Tração

Segundo a norma D638 (ASTM, 2014) esse método serve para produzir dados sobre as propriedades de tração para controle e especificação de materiais plásticos, fornecendo uma caracterização qualitativa. As propriedades de tração variam em decorrência da forma de preparação do corpo-de-prova, assim como com a velocidade e o ambiente de ensaio (ASTM, 2014). É importante frisar que, segundo a norma D638 (ASTM, 2014), a metodologia de preparo da batelada pode influenciar significativamente nos resultados. A norma técnica sugere que os resultados sejam comparados

quantitativamente apenas entre materiais processados no mesmo dia e condições (ASTM, 2014). Essa razão motivou o tratamento dos dados de tração separadamente. Esse aspecto também incentivou a preparação do Poli02B-5, que muito se assemelha ao PE02B, mas foi produzido na batelada do grupo 2. Essa cautela de comparação entre as bateladas foi restrita aos ensaios de tração.

Como a produção dos corpos-de-prova foi por meio de injeção em molde, o comprimento da área útil de todos os corpos-de-prova foi adotado como padrão no valor de 25,4 mm (Figura 4-10B-4). Pelo mesmo motivo a largura de todos os corpos-de-prova foram consideradas padrão com valor de 3,2 mm. Para o cálculo da área da seção útil de cada corpo-de-prova utilizou-se o valor constante da largura do corpo-de-prova (3,2 mm) multiplicado pela média de três medidas da espessura do pescoço. As medidas da espessura do pescoço foram obtidas por meio de paquímetro eletrônico da marca Mitutoyo em três pontos diferentes (utilizou-se a média desses valores).

Cinco corpos-de-prova de cada material avaliado foram acondicionados a 23°C, e então fixados, um a um, em máquina de ensaio universal, marca EMIC modelo DL-3000 com célula de carga de 5 kN (Figura 4-12). O corpo-de-prova foi ensaiado até sua ruptura em velocidade de deslocamento de 40 mm/min, conforme sugerido na norma D638 (ASTM, 2014), para determinação da tensão e da deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura e alongamento na ruptura (Anexos II e III). A norma demanda que a duração dos ensaios esteja entre 30 segundos e 5 minutos, do contrário os resultados devem ser desconsiderados.

O ensaio consistiu em colocar o corpo de prova preso pelas garras conforme a Figura 4-12, as condições do ensaio foram ajustadas no programa de computador Tesc EMIC (abreviatura de "*Test Script*"), do fabricante Intermetric. Devido a particularidades do material, o *software* não foi capaz de registrar os resultados de tensão de ruptura tampouco a deformação específica na ruptura. Esse inconveniente foi associado ao aspecto do material, com comportamento semelhante ao fibroso. Assim, para obtenção desses pontos e dos módulos de Young de alguns compósitos, os resultados do ensaio foram exportados para formato Microsoft Excel® e lançados em gráfico, semelhante ao exemplo da Figura 4-13.

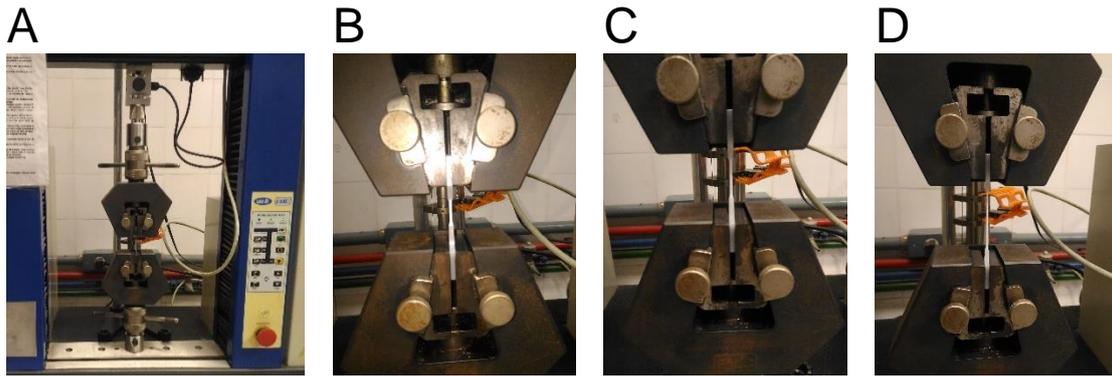


Figura 4-12: Equipamento EMIC utilizado para o ensaio (A); Corpo de prova inserido no equipamento (B); Estágio intermediário, após fase elástica e adentrando a deformação plástica (C); Corpo prestes a romper (Amostra PEAD Puro) (D)

Por meio da Figura 4-13 são exemplificados os pontos mais importantes obtidos com o ensaio de tração. Na figura a elipse pontilhada com a letra “A” associada ilustra a região onde o polímero ainda apresenta comportamento elástico. Nessa região a deformação é considerada reversível e proporcional à tensão, e é nela onde são selecionados os pontos para o cálculo do módulo de Young (também chamado módulo de elasticidade). Em B ocorre a tensão máxima, o valor seguinte à tensão máxima é chamado de tensão no escoamento e a deformação nesse ponto representa a deformação de escoamento. Os valores para as rupturas foram selecionados ao fim da região de deformação, demonstrado pela letra “D” da Figura 4-13. A região “E” da Figura 4-13 representa uma região de perda de resistência e não ruptura propriamente.

Para alguns corpos-de-prova o programa conseguiu determinar o módulo de Young, entretanto, para fins de padronização optou-se por calcular todos os módulos por meio da equação (4-3):

$$Y = \frac{\frac{F_2 - F_1}{A}}{\frac{d_2 - d_1}{L}} * 100 \quad (4-3)$$

na qual F_2 e d_2 representam a força (N) e a deformação (mm) finais, respectivamente, enquanto F_1 e d_1 representam a tensão e deformação iniciais, respectivamente. L representa o comprimento útil do corpo-de-prova (25,4 mm). A letra A representa a área da seção útil do corpo-de-prova (em mm^2). Os pontos F_1 , F_2 , d_1 e d_2 foram obtidos dentro da região A da Figura 4-13. Eles foram obtidos entre tensões de 3,0 e 6,0 MPa a fim de evitar utilizar dados do início do ensaio.

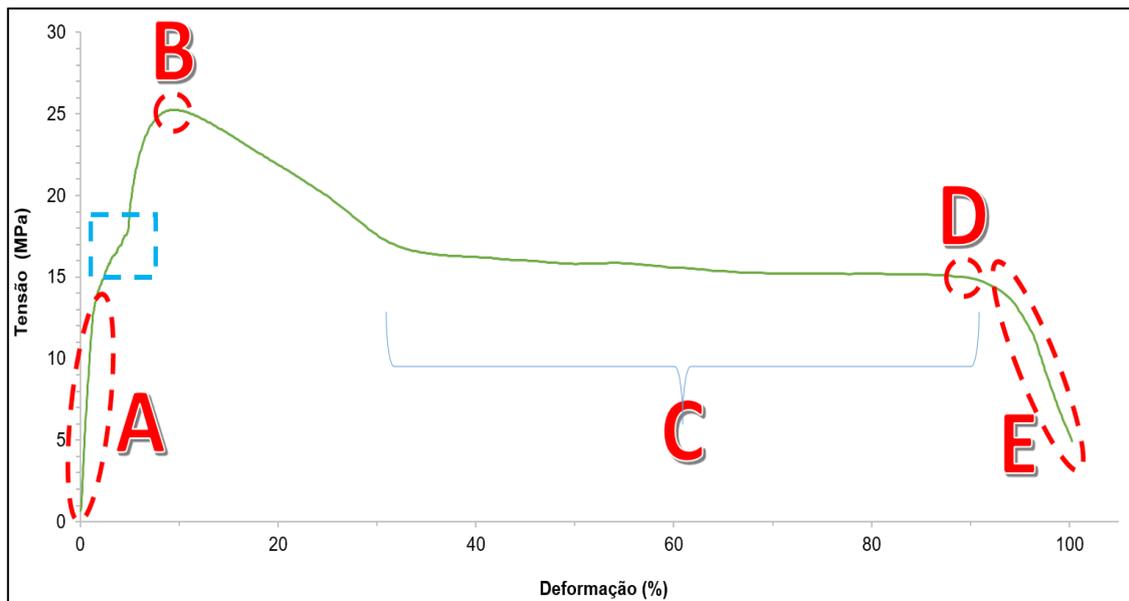


Figura 4-13: Exemplo esquemático de curva de polietileno de alta densidade puro: A é a região elástica; B é a tensão máxima; C é a região de deformação sem mudança na tensão; D representa o ponto de ruptura; E mostra que o material perdeu resistência. O quadrado azul representa um defeito que vem sendo observado no equipamento

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises por MEV objetivaram inspecionar os polímeros pós-quebra e, com isso, avaliar o aspecto do material injetado. Utilizou-se uma pequena parte do corpo-de-prova injetado para o ensaio de tração, uma vez que foram moldados corpos-de-prova em maior quantidade do que a necessária. Essa pequena parte foi obtida por meio de cortes de uma parte do corpo-de-prova, realizados com uso de micro retífica da marca Dremel, modelo 4000. Esses fragmentos foram imersos em nitrogênio líquido por 4 minutos e posteriormente foram quebrados ao meio com uso de dois alicates de bico. Após a quebra os corpos foram acondicionados nos suportes e recobertos por filme de ouro por 60 segundos em pressão de aproximadamente 100 atm, em metalizador Denton vacuum, Desk II. O MEV utilizado nessa etapa do trabalho foi da marca TESCAN, modelo VEGA3. As leituras foram feitas com HV de 20,0 kV, a velocidade de aquisição foi de 0,1 μ s/pixel e o tamanho do feixe usado foi de 87,0 nm.

b) Ensaio de condutividade elétrica

A justificativa deste ensaio se deu pelo conhecimento da presença de Fe_2O_3 na carga, com valor em torno de 13% (ANDRÉ *et al.*, 2019). A premissa para um possível aumento da condutividade partiu da possibilidade de que alguns desses óxidos estivessem livres. Nesse caso, poderiam formar um caminho condutor, permitindo a

percolação elétrica. O caminho também poderia ser formado pelo contato entre as partículas de filler ou simplesmente por sua proximidade (SOARES, 2018).

Para este ensaio os corpos-de-prova dos compósitos foram recobertos por filme de ouro por 60 segundos em pressão de aproximadamente 100 atm, em metalizador Denton vacuum, Desk II. As análises de condutividade foram realizadas no equipamento Solartron, e as curvas foram obtidas por meio do programa de computador livre Smart.

c) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise Dinâmico-Mecânica, ou termodinâmico-mecânica (DMTA), pode ser empregada para obter dados sobre as temperaturas de transição, os módulos de armazenamento e perda. Essa técnica também permite avaliar as propriedades de compósitos poliméricos em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação e/ou a combinação destes parâmetros (LORANDI *et al.*, 2016). Neste método aplica-se uma tensão oscilante na amostra para gerar uma série de curvas tensão-deformação em uma determinada frequência, durante um determinado tempo. O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidas para que, posteriormente, seja possível calcular os módulos elástico e viscoso do material (MENCZEL & PRIME, 2009).

Pelas informações que podem ser obtidas, esta técnica permite relacionar propriedades macroscópicas (como as propriedades termomecânicas) com mudanças conformacionais e/ou deformações microscópicas geradas pela movimentação molecular (devido à variação de temperatura, frequência ou tempo) (LORANDI *et al.*, 2016).

Para materiais poliméricos os dados obtidos por DMA fornecem o comportamento viscoelástico. O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento, calculado em cada ciclo a partir da força (tensão) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude); enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda, calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação (LORANDI *et al.*, 2016).

O equipamento utilizado foi o DMA modelo Q800 da fabricante TA Instruments (Figura 4-14). Na Figura 4-14B é possível observar a parte interna, onde a amostra é acondicionada. Os parâmetros de ensaio foram: temperatura variando de -60°C até 120°C; frequência fixa de 1 Hz; garra do tipo *single "cantilever"* e rampa de temperatura de 3°C/min. As dimensões aproximadas das amostras foram 17,65 mm X 12,4 mm X 3,2 mm.

A



B

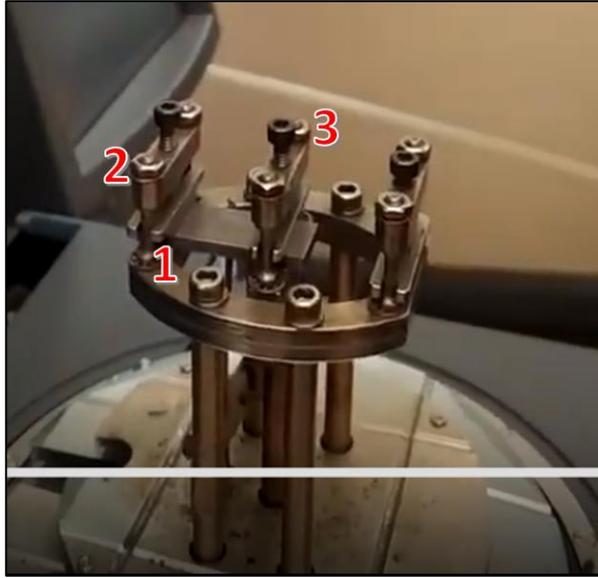


Figura 4-14: Equipamento utilizado para o ensaio de DMA, linha tracejada marca a região onde a amostra é colocada (A); Suporte da amostra (B): amostra (1), garra fixa (2), garra móvel (3)

d) Ensaio de blindagem e de absorção de ondas eletromagnéticas

Materiais absorvedores de energia eletromagnética possuem estruturas químicas ou físicas com mecanismos internos que convertem a energia eletromagnética incidente em calor (PEREIRA, 2007). Existem diversos métodos para caracterização eletromagnética de materiais, que são divididos em três grandes tipos: Espaço Livre, Linha de Transmissão e Não-convencionais (PEREIRA, 2007). No presente trabalho optou-se pelo tipo “Linha de Transmissão” e, para tanto, utilizou-se o método de guia de ondas. O dispositivo usado foi um analisador vetorial de redes (VNA), modelo N5230C Agilent PNA-I, na banda X (8,2 a 12,4 GHz), com dimensões de 22 x 10 x 1 mm (Figura 4-15A). Estes ensaios foram realizados com o intuito de observar a capacidade do compósito de refletir ou absorver sinais eletromagnéticos.

A



B

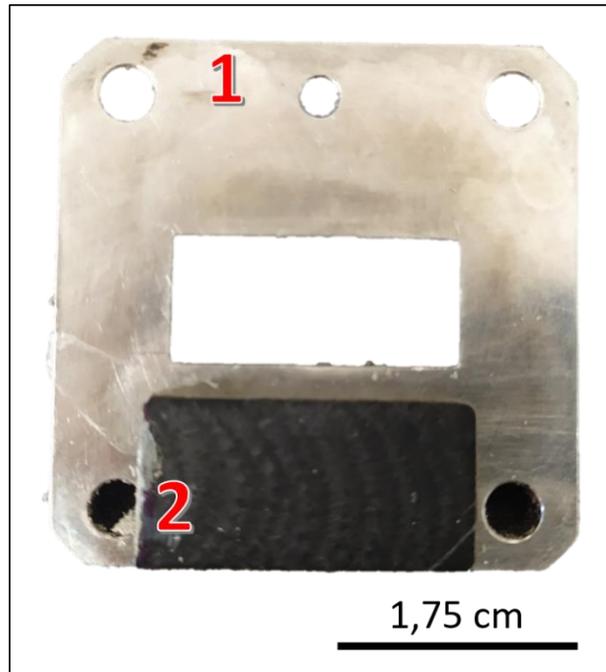
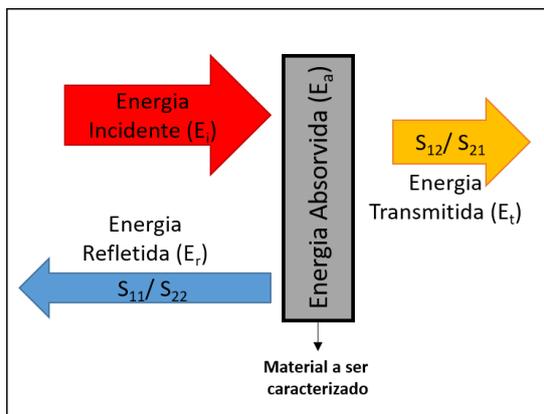


Figura 4-15: Equipamento utilizado para as medidas de blindagem e absorção (A); molde de metal utilizado (1) e amostra pós corte e desbaste (2) (B)

Duas análises foram feitas: a primeira considerando a energia incidente, a refletida e a transmitida, conforme mostra a Figura 4-16A, e a segunda considerando apenas a energia incidente, absorvida e refletida (Figura 4-16B).

A



B

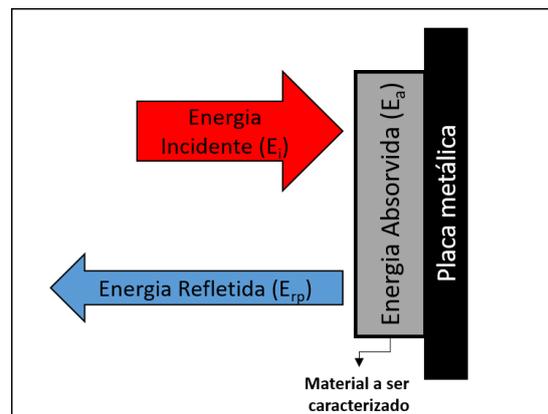


Figura 4-16: Desenho esquemático para explicar a conservação de energia e demonstrar os dois ensaios possíveis utilizando o mesmo equipamento, um com medição da energia transmitida (A), outro com o uso de placa metálica para medição da energia absorvida (B) (adaptado de NOHARA (2003))

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do rejeito

Essa etapa envolveu análise de distribuição granulométrica, química e mineralógica. Todos os resultados estão apresentados nos itens a seguir.

5.1.1. Caracterização física

Na Tabela 5-1 estão apresentados os passantes obtidos para o rejeito. O P_{50} do rejeito ficou em torno de 0,150 mm. Essa distribuição granulométrica está graficamente apresentada na Figura 5-1 sob a denominação PE01A.

Tabela 5-1 – Distribuição granulométrica do rejeito “tal qual”

Faixa de tamanhos (mm)	Passante (%)
2,80	100,00
2,36	99,86
1,70	97,25
1,18	94,17
0,850	92,14
0,600	88,21
0,425	83,79
0,300	76,13
0,212	60,20
0,150	47,06
0,106	35,46
0,075	26,84
0,053	20,21
0,038	15,74

A massa específica da amostra *in natura*, determinada por picnometria, foi igual a 2,699 g/cm³, enquanto o material contido na faixa entre 0,425 e 0,300 mm apresentou massa específica de 3,00 g/cm³.

Para visualização das cargas usadas nos polímeros foram lançados em gráfico os dados de distribuição granulométrica das amostras Poli01A (rejeito “tal qual”), Poli02B (faixa -0,425+0,300 mm moída a seco) e Poli02C (faixa -0,425+0,300 mm moída a úmido) (Figura 5-1). De maneira comparativa fica nítido que a faixa moída está bem mais fina que o rejeito “tal qual” (Poli01A). A diferença entre os produtos das moagens a seco e a úmido resultou em distribuição granulométrica semelhante, sendo que o

Poli02B apresentou um afinamento em relação ao Poli02C a partir de 0,300 mm. Cabe mencionar que o Poli02A é a faixa entre -0,425+0,300 mm do rejeito “tal qual”, sem moagem.

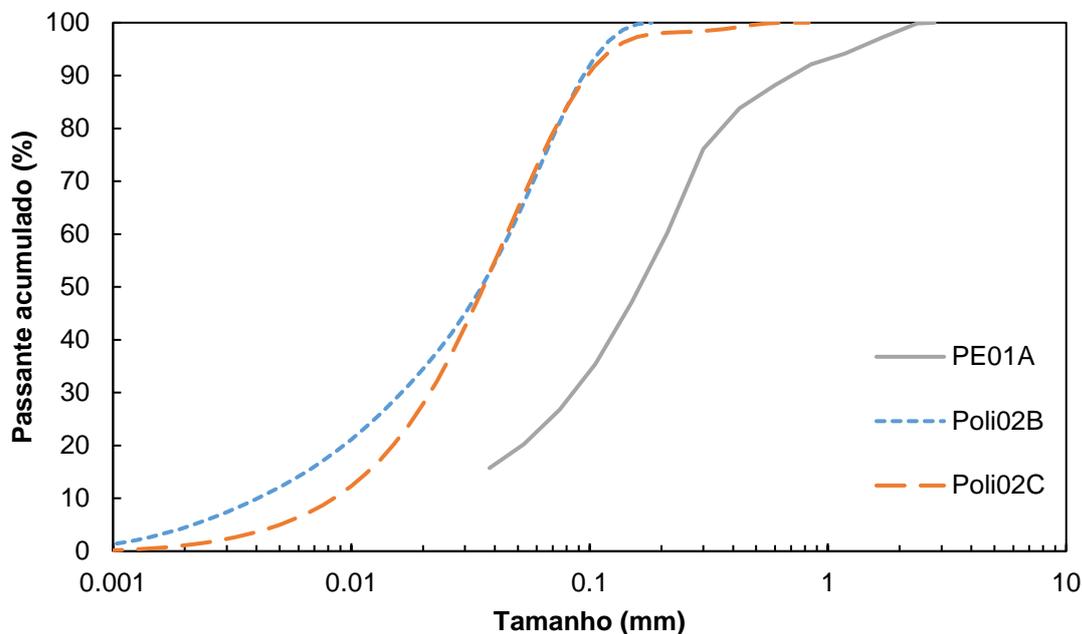


Figura 5-1: Distribuições granulométricas do rejeito “tal qual”, usado como carga (Poli01A) e as faixas -0,425+0,300 mm moídas a seco (Poli02B) e a úmido (Poli02C)

5.1.2. Análise Mineralógica

Na Tabela 5-2 estão apresentados os resultados obtidos na quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld após análise em DRX referentes ao rejeito gerado, tanto da amostra “tal qual” (cabeça) quanto por faixas. Devido às limitações do método, optou-se por apresentar de forma genérica os nomes dos grupos minerais já que soluções sólidas não são facilmente quantificadas. Nos itens subsequentes alguns esclarecimentos sobre os minerais desses grupos foram obtidos por meios de técnicas complementares.

Tabela 5-2 – Quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld do Rejeito e de suas faixas

Minerais	“tal qual”	+0,425 mm	-0,425 + 0,300 mm	-0,300 + 0,212 mm	-0,212 + 0,150 mm	-0,150 +0,106mm	-0,106 +0,075mm	-0,075 +0,053mm	-0,053 +0,038mm	-0,038 mm
Quartzo	22,6	18,9	7,0	9,6	23,6	26,2	27,7	27,9	26,9	25,3
Série dos Plagioclásios	27,5	29,5	6,9	8,2	23,3	27,4	33,1	35,7	36,3	37,5
Feldspatos Potássicos	16,0	15,8	11,6	12,7	14,3	15,3	16,2	18,0	17,6	20,1
Micas	26,4	28,5	67,2	61,6	32,3	25,2	17,4	12,6	13,3	11,2
Grupo do Anfibólio	4,9	6,5	4,9	5,8	4,2	3,5	3,4	3,9	4,0	3,5
Grupo da Clorita	1,6	0,6	1,2	1,2	0,9	0,9	1,2	0,9	0,8	1,0
Calcita	0,7	0,1	0,9	0,5	1,3	1,2	0,8	0,9	0,9	1,0
Caulinita	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,4
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Pela amostra de cabeça (rejeito “tal qual”) fica evidenciado que o grupo mineral mais abundante na amostra é o dos feldspatos (plagioclásios e feldspatos potássicos), totalizando 43,5%. Todavia, quando analisados individualmente os minerais do grupo dos plagioclásios são os mais abundantes (27,5%), seguidos pelas micas (26,4%), então quartzo (22,6%) e feldspatos potássicos (16%). Os minerais do grupo dos anfibólios perfazem 4,9% do total.

É perceptível que as faixas -0,425+0,300 mm e -0,300+0,212 mm são mineralogicamente muito semelhantes, elas são as mais ricas em micas e anfibólios e mais pobre nos minerais félsicos (quartzo e feldspatos). De maneira geral, podem ser consideradas uma faixa única (-0,425+0,212 mm). Devido a limitações de ordem técnica o estudo com carga polimérica utilizou a faixa -0,425+0,300 mm. Mesmo mais pobre em minerais félsicos, foi realizado mais um estágio de limpeza no separador magnético da faixa de interesse (-0,425+0,300 mm). Essa separação implicou em uma remoção de aproximadamente 20% de material. Essa amostra foi renomeada para “Carga rica em biotita”, sendo os resultados das análises apresentados na Tabela 5-3.

Tabela 5-3 – Quantificação de fases minerais pelo método de Rietveld da faixa de tamanhos - 0,425+0,300 mm usada em mistura com polímero (Carga rica em biotita)

Minerais	Fórmula Química Teórica	Carga rica em biotita (%)
Quartzo	SiO ₂ *	7,7
Série dos plagioclásios	NaAlSi ₃ O ₈ –CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2,9
Feldspatos potássicos	KAlSi ₃ O ₈ *	8,6
Micas	K(Al ₂ □,Fe ₃ ,Mg ₃)AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ **	66,8
Grupo do anfibólio	Ca ₂ (Mg _{2,5} –4,5,Fe ²⁺ _{0,5} –2,5)Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ ***	9,0
Grupo da clorita	(Fe,Mg) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈ ****	1,0
Calcita	CaCO ₃ *	3,2
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ *	0,8
TOTAL	-	100,0

* (DANA, 1944); ** Muscovita ou série annita-flogopita, □ símbolo para vacância (RIEDER *et al.*, 1998); ***Actinolita (HAWTHORNE *et al.*, 2012); ****Série Clinocloro-chamosita (BAILEY, 1988)

O reprocessamento no separador magnético foi realizado com a intenção de reduzir ainda mais a presença de minerais félsicos, visando atingir uma amostra composta basicamente pelos minerais magnéticos. A comparação entre a Tabela 5-3 e a Tabela 5-2, demonstra uma redução na quantidade dos feldspatos potássicos de 11,6% para 8,6% e dos plagioclásios de 6,9% para 2,9%. Já a quantidade de quartzo subiu ligeiramente para 7,7%. Além disso, a concentração de mica até foi reduzida de 67,2% para 66,8%. Ocorreu concentração dos anfibólios de 4,9 para 9,0%. Foi percebido aumento no teor de calcita, uma vez que o teor originalmente era de 0,9% e

após a separação foi para 3,2%. Como a calcita não possui caráter paramagnético, sua concentração decorre de outra variável, que não foi investigada no presente estudo. É provável que ela esteja associada a minerais paramagnéticos, ou seja, não esteja totalmente liberada nessa faixa.

Pelo exposto pode-se extrapolar que em estudos futuros essa etapa de reprocessamento pode ser removida sem prejuízo na resposta do material.

Em relação ao grupo das micas, a espécie mineral não pôde ser diferenciada adequadamente por meio da técnica de DRX, uma vez que os principais picos que identificam as variedades de mica estão sobrepostos. A seguir a descrição da lâmina petrográfica da rocha fonte que contribuiu para a identificação dos feldspatos alcalinos e das micas.

5.1.2.1. Lâmina petrográfica da rocha fonte

Por meio da Figura 5-2 é possível observar que as micas são basicamente escuras, denominadas por biotita (Figura 5-2A a C) e micas claras, muscovitas secundárias. As muscovitas decorrem de um processo de sericitização do microclínio que, a esse estágio, com grãos maiores, já pode ser denominado por muscovitização (Figura 5-2D). Supõe-se que as muscovitas estão recebendo contribuição de potássio do microclínio (WINTER, 2001). As micas têm tamanhos inferiores a 500 micrometros, como fica evidenciado na Figura 5-2B e C. Essa informação justifica os valores determinados nas análises química e mineralógicas realizadas por faixa. As biotitas aparecem frequentemente associadas aos feldspatos e plagioclásios (Figuras 5-2A a E). Os resultados da mineralogia por faixa (Tabela 5-2) apontam que a britagem foi capaz de liberar as biotitas, como já havia sido descrito em trabalhos anteriores (PARREIRA, 2016; MICELI *et al.*, 2017).

Destaca-se que embora as micas escuras tenham sido denominadas biotitas, sabe-se que biotita é o nome dado a uma série de minerais, cujos nomes variam em decorrência da composição química.

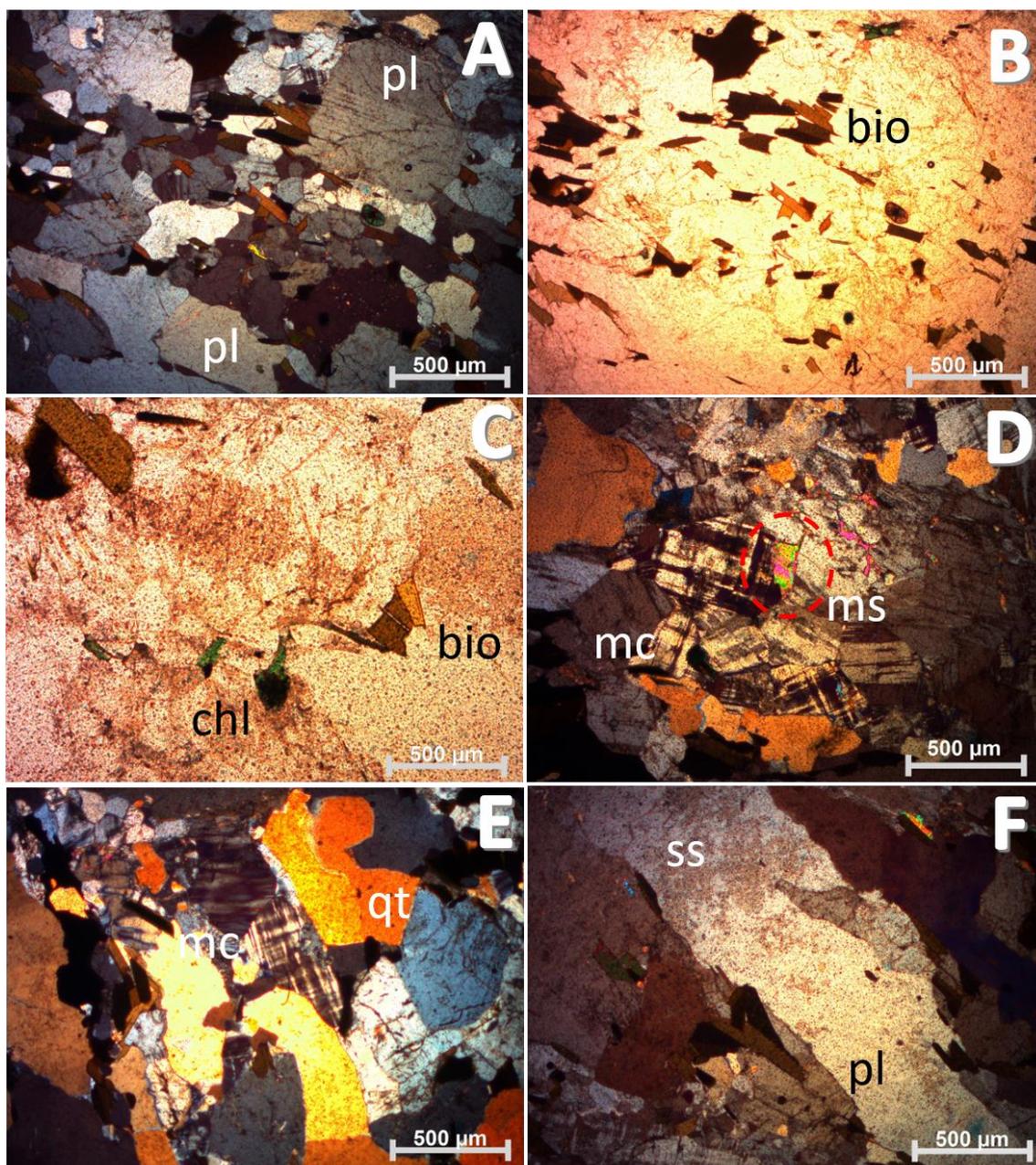


Figura 5-2: Micrografias por meio de luz transmitida da rocha fonte. Imagens A, D, E e F com nicóis cruzados e nas Imagens B e C nicóis descruzados. Plagioclásios alongados e biotitas orientadas (A); Plagioclásios com inclusões de biotita, principal mica observada foi a biotita com tamanho inferior a 500 µm (B); Biotita em processo de alteração para clorita (cloritização) (C); Microclínio (geminção tartan) sob processo de alteração originando muscovita secundária (D); Feldspato pertítico, microclínio e quartzos com extinção ondulante (E); Plagioclásio do processo de sericitização (poeira cinza) (F); Abreviações segundo WHITNEY & EVANS (2010)

A observação em lâmina auxiliou na constatação de que o feldspato potássico com maior ocorrência é o microclínio (Figuras 5-2D e E). Também foram observados cristais bem formados de ortoclásio. O quartzo aparece com coloração amarelada e em

vários pontos da lâmina apresenta extinção ondulante. Foram observados diversos plagioclásios com uma espécie de “poeira” cinza, identificada como um aspecto de um processo de sericitização em andamento (Figura 5-2F). Nessa situação, para formação de outro mineral, a sericitização do plagioclásio normalmente precisa estar associada a outro processo de alteração, como a cloritização da biotita (Figura 5-2C), para existir potássio livre (WINTER, 2001). Embora não tenha ficado visível nas micrografias apresentadas, observou-se que a caulinita detectada no DRX está associada à alteração do feldspato.

Por meio da lâmina petrográfica, foi constatado que um pequeno percentual de micas é na realidade muscovita secundária, enquanto o predomínio de micas é de biotita. Por sua vez a biotita é uma solução sólida annita-flogopita. Para a sua caracterização adequada foi utilizado o microscópio de varredura eletrônica com EDS acoplado.

5.1.2.2. MEV da fração rica em biotita

A técnica escolhida para o diagnóstico do mineral da série da biotita foi o MEV com EDS, tendo sido realizadas análises pontuais para a obtenção da composição química (semi quantitativa) das pequenas placas. A faixa de tamanhos rica em biotita utilizada para observação foi entre -0,300 +0,212 mm.

Os resultados demonstraram que a maioria das micas avaliadas são minerais de annita, cuja fórmula química ideal é $KFe_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$. Foram também detectados alguns minerais de flogopita, cuja fórmula é $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ (BAILEY, 1988).

Cabe destacar que, mesmo após a identificação das micas escuras, optou-se pela simplificação e, no presente trabalho, elas serão chamadas de biotita. Exceções podem ser encontradas em momentos necessários a algum esclarecimento em função da composição mineral específica.

5.1.3. Análises Químicas

Na Tabela 5-4 são apresentados os resultados das análises químicas da amostra do rejeito “tal qual” (cabeça), bem como as análises granuloquímicas. Na Tabela 5-5 estão apresentados os resultados da análise química do material que foi utilizado como carga para o polímero (carga rica em biotita), realizados em duplicata.

Tabela 5-4 – Resultados das análises química do rejeito “tal qual” e granuloquímica

Óxidos	“tal qual”	0,425 mm	-0,425 + 0,300 mm	-0,300 + 0,212 mm	-0,212 + 0,150 mm	-0,150 +0,106mm	-0,106 +0,075mm	-0,075 +0,053mm	-0,053 +0,038mm	-0,038 mm
SiO ₂	56,4	53,4	46,2	48,2	58,9	63,7	65,2	65	64,5	59,6
Al ₂ O ₃	16,7	16,8	16,2	16,1	16	15,9	16,2	16,3	16,7	16,5
Fe ₂ O ₃	8,0	10,4	15	14,5	8,2	5,2	3,9	3,4	3,4	3,7
MgO	6,0	5,6	9,0	8,2	4,7	2,8	2,0	1,7	1,5	2,0
K ₂ O	4,2	3,9	5,4	5,2	3,7	3,1	2,9	2,9	2,9	3,0
Na ₂ O	2,6	2,9	1,3	1,5	2,9	3,6	3,9	4,1	4,1	3,9
CaO	2,6	2,2	1,5	1,6	2,1	2,4	2,8	3	3,2	2,5
TiO ₂	1,2	1,6	2,2	2,0	1,1	0,73	0,6	0,58	0,57	0,63
P ₂ O ₅	0,37	0,23	0,13	< 0,1	0,14	0,36	0,64	0,77	0,84	0,39
SO ₃	0,17	0,3	0,2	0,25	0,21	0,14	0,12	0,11	0,12	0,14
MnO	0,14	0,18	0,27	0,24	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
PPC	1,5	2,2	2,3	2,0	1,8	1,7	1,4	1,8	1,9	5,9
TOTAL	100	99,35	99,52	99,89	99,71	99,70	99,79	99,88	99,63	99,66

É perceptível que as faixas -0,425+0,300 mm e -0,300+0,212 mm, que podem ser entendidas como uma única faixa (-0,425+0,212 mm), são as mais ricas em Fe₂O₃ e MgO, ambos associados aos minerais paramagnéticos biotita e anfibólio. Essas faixas também concentraram o teor de K₂O, no rejeito “tal qual” estava com 4,2% e nas faixas -0,425+0,300 mm e -0,300+0,212 mm os valores foram de 5,4 e 5,2%, respectivamente. No caso de todas as outras faixas, ficou evidente que não foi alcançada alta seletividade mineralógica associada a separação do paramagnéticos, conforme já observado por ANDRÉ *et al.* (2019).

Tabela 5-5 – Análise do concentrado magnético da limpeza (-0,425+0,300 mm), “Carga rica em biotita”, feita em duplicata, usada como carga no polímero

Óxidos	Carga rica em biotita (%)	Carga rica em biotita (duplicata) (%)
SiO ₂	40,6	39,0
Al ₂ O ₃	16,3	16,5
Fe ₂ O ₃	18,7	19,8
MgO	10,5	10,9
K ₂ O	6,1	6,5
Na ₂ O	0,62	0,43
CaO	1,2	1,0
TiO ₂	2,6	2,7
P ₂ O ₅	< 0,1	< 0,1
SO ₃	0,33	0,38
MnO	0,30	0,31
PPC*	2,1	2,0
TOTAL	99,35	99,52

*PPC: perda por calcinação; <0,1 = abaixo do limite de detecção

A comparação entre a Tabela 5-4 e 5-5 demonstra que a faixa -0,425+0,300 mm tinha valor de aproximadamente 46,2% de SiO₂, 15% de Fe₂O₃, 9% de MgO e 5,4% de K₂O, após o estágio de limpeza no separador (Poli02) houve redução no percentual de SiO₂ (40,6%) e aumento nos teores de Fe₂O₃ (18,7%), MgO (10,5%) e K₂O (6,1%). Isso corrobora os dados da análise mineralógica nos quais o teor de quartzo foi pouco afetado, mas houve aumento na quantidade de anfibólios, que podem ser associados ao MgO, TiO₂ e ao Fe₂O₃. O teor de Al₂O₃ praticamente não se modifica.

5.2. Avaliação das alternativas de uso para o rejeito

A avaliação de alternativas para o uso de rejeito implicou na extrapolação de aplicações potenciais. Isso porquê o levantamento bibliográfico inicial (item 3.2)

contemplou o uso de finos de pedreira de maneira geral, mas esses finos não refletem a essência do material do presente estudo. O rejeito do presente estudo parte dos finos de pedreira, mas poderia não possuir as características necessárias para os usos até então levantados. Nesse sentido, os resultados da caracterização do rejeito (item 5.1) foram fundamentais para a escolha das aplicações que deveriam ser investigadas.

Dentre as características do rejeito, a quantidade de quartzo abaixo de 25% foi uma das que mais se destacou (Tabela 5-2). Outro aspecto que chamou a atenção foi a presença de K₂O, MgO, CaO acima de 1% (Tabela 5-4). Ambas características muito desejáveis para o enquadramento como remineralizador (MAPA, 2016). Esse uso foi um dos primeiros a ser cogitado, devido a grande quantidade de material que pode ser utilizado por área de aplicação. Outra razão residiu na disponibilidade de um remineralizador com baixo custo na região metropolitana do Rio de Janeiro. Essas evidências iniciais foram suficientes para motivar o estudo visando o enquadramento como remineralizador como uma das aplicações potenciais do presente rejeito.

A escolha da segunda aplicação utilizou outros critérios e evidências. A presença de biotita liberada nas faixas -0,425+0,300 mm e -0,300+0,212 mm (Tabela 5-2) ganhou atenção e estimulou levantamento expedito sobre possíveis aplicações para esse mineral. Esse levantamento demonstrou que as micas, normalmente muscovitas e flogopitas, já são amplamente usadas na indústria polimérica como cargas de reforço (XANTHOS, 2010). E a biotita possui certas propriedades muito semelhantes à destes minerais, como flexibilidade, isolamento térmico e elétrico. Com isso, a adição de micas como carga em polímeros pode trazer essas características aos compósitos formados (XANTHOS, 2010). Trabalhos anteriores também relacionaram o uso de micas como carga com a melhoria de propriedades mecânicas (NEWMAN & MEYER, 1980; LIANG & YANG, 2007; XIA *et al.*, 2016) nos compósitos. O único aspecto que distancia a biotita das demais micas já utilizadas em polímeros é a presença de Fe₂O₃ em sua estrutura, entretanto, nesse sentido os levantamentos sobre novas cargas para compósitos direcionou a pesquisa aos materiais com caráter de semicondução elétrica e também aos materiais para blindagem ou absorção de ondas eletromagnéticas (PEREIRA, 2007). Considerando que esse material é derivado de um rejeito, poderia se tornar uma carga de reforço com custo bastante acessível ao mercado. Uma vantagem adicional de seu uso está no apelo de sustentabilidade ambiental em vários níveis.

Adicionalmente, foram levantadas aplicações na área de nanocompósitos (XU *et al.*, 2018; XANTHOS, 2010). Na indústria cerâmica, que vem pesquisando aditivos capazes de aumentar a resistência de vidros, e as micas despontam com esse potencial (HABELITZ *et al.*, 1997). Além de aplicações mais específica, como os estudos relativos ao aprisionamento de cério presente em solo de área afetada por radiação no Japão

(MUKAI *et al.*, 2018) utilizando biotitas como armadilhas para esses íons. Foi encontrada também uma patente para uso da biotita para remoção de céσιο da água. Nesse caso essa biotita já havia sido submetida a um processo de lixiviação para remoção de magnésio e potássio gerando vacâncias que poderiam capturar o céσιο (YATES *et al.*, 2000). Todavia, pelos critérios de baixa complexidade e custos compatíveis com ensaios exploratórios iniciais, essas aplicações não foram avaliadas em maior detalhe no presente trabalho.

Pelo exposto, após o levantamento de aplicações alternativas potenciais e utilizando os resultados obtidos para a caracterização do rejeito, foram selecionadas duas aplicações potenciais para investigação por meio de ensaios exploratórios: o enquadramento como remineralizador e a carga mineral em polímero.

5.2.1. Avaliação de enquadramento como remineralizador

A distribuição granulométrica do material (Figura 5-1 e Tabela 5-1) demonstra que se trata de um material fino, mais de 70% abaixo de 0,300 mm. A Tabela 5-6 compara os critérios estabelecidos pela Instrução Normativa nº 5 no que tange à natureza física aos valores correspondentes do material em estudo. Observa-se que o rejeito pode ser enquadrado, em termos granulométricos, como um pó, considerando a tolerância prevista na própria Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016) de até 5 unidades no mínimo passante na parte superior da curva.

Tabela 5-6 – Especificação quanto a natureza física do material

Natureza Física	Peneira (mm)	Rejeito “tal qual” (do presente estudo)	Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016)
		Partículas Passantes (%)	
Filler	0,300	75,9	100
	2,00	98,6	100
Pó	0,840	92,4	70 (mínimo)
	0,300	75,9	50 (mínimo)
Farelado	4,80	100	100
	2,80	100	80 (mínimo)
	0,840	75,9	25 (máximo)

Utilizando os resultados da amostra “tal qual”, apresentados na Tabela 5-4, em relação às especificações quanto à presença K₂O, observa-se que o mesmo é de 4,2%,

o qual é bastante superior a 1%, definido como limite inferior da normativa. O rejeito apresenta soma de bases igual a 12,8%, superando o valor mínimo de 9% definido pela normativa.

Como mencionado anteriormente (item 3.2.2) o conteúdo de Sílica Livre é relacionado à quantidade de quartzo existente na amostra, e segundo os critérios da Instrução Normativa nº 5, deve ser inferior a 25%. Conforme apresentado na Tabela 5-2 o quartzo contido na amostra de rejeito (“tal qual”) é de 22,6%.

Em relação aos elementos potencialmente tóxicos, com suas respectivas restrições, os resultados são apresentados na Tabela 5-7. Nela verifica-se que os teores estão abaixo do determinado pela Instrução Normativa nº 5 (MAPA, 2016), novamente demonstrando enquadramento à ela.

Tabela 5-7 – Concentração dos elementos potencialmente tóxicos (ppm) determinados para o rejeito e suas tolerâncias conforme Instrução Normativa nº 05 (MAPA, 2016)

Elementos	Concentração de referência (ppm) (MAPA, 2016)	Teor do rejeito “tal qual” (do presente estudo) (ppm)	Tolerância (MAPA, 2016)
Arsênio (As)	15	7	Até 25% para mais em relação aos valores definidos
Cádmio (Cd)	10	9	
Chumbo (Pb)	200	30	
Mercúrio (Hg)	0,1	0,004	

Assim, os resultados apresentados sugerem que o rejeito em questão atende aos critérios mínimos estabelecidos pela Instrução Normativa nº 5. Esses resultados promissores motivam os estudos de cinética de liberação de nutrientes e ensaios em casa de vegetação para complementação do estudo para esta aplicação.

Durante a realização deste trabalho ficou evidente que a classificação e o uso de remineralizadores podem ser consideradas vertentes de pesquisa bastante recentes e ainda em desenvolvimento. Uma das percepções adquiridas foi que essa finalidade de uso ainda não parece consolidada. Já existem muitos resultados, entretanto muitas pesquisas estão em andamento (MARTINS & THEODORO, 2010; THEODORO *et al.*, 2013; BAMBERG *et al.*, 2016). Diversas fases de pesquisa podem ser citadas, como a seleção de rochas capazes de ser enquadradas na Instrução Normativa (MAPA, 2016), resposta do solo e da vegetação após tratamento com remineralizador (GRECCO *et al.*, 2015), entre outros.

Sobre a aplicação de remineralizadores, a justificativa que permeia muitos artigos e projetos acadêmicos reside, principalmente, na falta de autossuficiência quanto

a produção nacional de fertilizantes, especialmente potássio. Outros pontos que aparecem nas razões para o estudo desse tema são a busca por alternativas com menor potencial de contaminação ao meio ambiente e a diversificação de insumos para agricultura (BAMBERG *et al.*, 2013). Para essa última pode ser citado o atendimento a agricultura de subsistência, hortas coletivas, cultivo de plantas por indivíduos e também uma nova tendência de agricultura, denominada por “orgânica”, abrindo assim novos nichos de mercado que poderiam ser favorecidos com uma alternativa aos fertilizantes convencionais e, tradicionalmente, mais caros.

Da presente pesquisa, uma das observações que devem ser mencionada é que o remineralizador não deve ser pensado como um substituto ao fertilizante convencional. Ele possui uma função diferente, visa recondicionar o solo lentamente, contribuindo não apenas com o potássio, mas também com outros íons importantes (cálcio, magnésio, entre outros). Nessa perspectiva o enquadramento e uso de rejeitos de atividades minerais mostra-se bastante interessante, já que normalmente é gerado em grandes quantidades e se torna, frequentemente, um passivo ambiental. Destinar tais materiais a um uso estratégico como aplicação na agricultura mostra-se como uma alternativa bastante viável em termos econômicos e ganha um apelo ambiental forte para sua aprovação e consumo por parte da sociedade.

Um ponto que ficou menos evidente na pesquisa, mas pode ser bastante preocupante, está relacionado ao custo de um remineralizador quando comparado diretamente a um fertilizante convencional. Utilizando os dados obtidos em um sítio na internet de comparação de preços, obteve-se o valor de 35 reais para o saco de um remineralizador comercial (marca já registrada pelo MAPA), com isso uma tonelada desse produto teria valor de 7 mil reais. Os dados disponíveis para o valor do fertilizante convencional KCl está em torno de mil reais a tonelada (INDEXMUNDI, 2019) (Anexo IV). Muito embora a comparação direta entre esses dois insumos não seja adequada, já que ambos são produtos com especificações e justificativas de uso bastante diferentes, serve para ilustrar que ainda existem aspectos que precisam ser pensados para a introdução dessa nova alternativa agrícola.

Ensaio de Cinética de Liberação de Potássio do Rejeito Magnético

O presente trabalho, assim como muitos outros constantes na literatura (CASTILHOS & MEURER, 2001; MARTINS *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008; SOUSA, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013), avaliou ainda a cinética de liberação do potássio como forma de determinar a taxa de liberação deste elemento. A análise cinética permite obter informações sobre a influência da quantidade de reagente na taxa de reação entre

solução extratora e mineral, assim como o passo da reação, além de facilitar a compreensão de quanto do composto poderá estar disponível para trocas iônicas (VARADACHARI, 1997).

Na Figura 5-3 são apresentados os resultados experimentais obtidos com solução extratora de Mehlich-1 e água (branco). O ensaio realizado buscou responder se ocorria disponibilização de potássio para o meio.

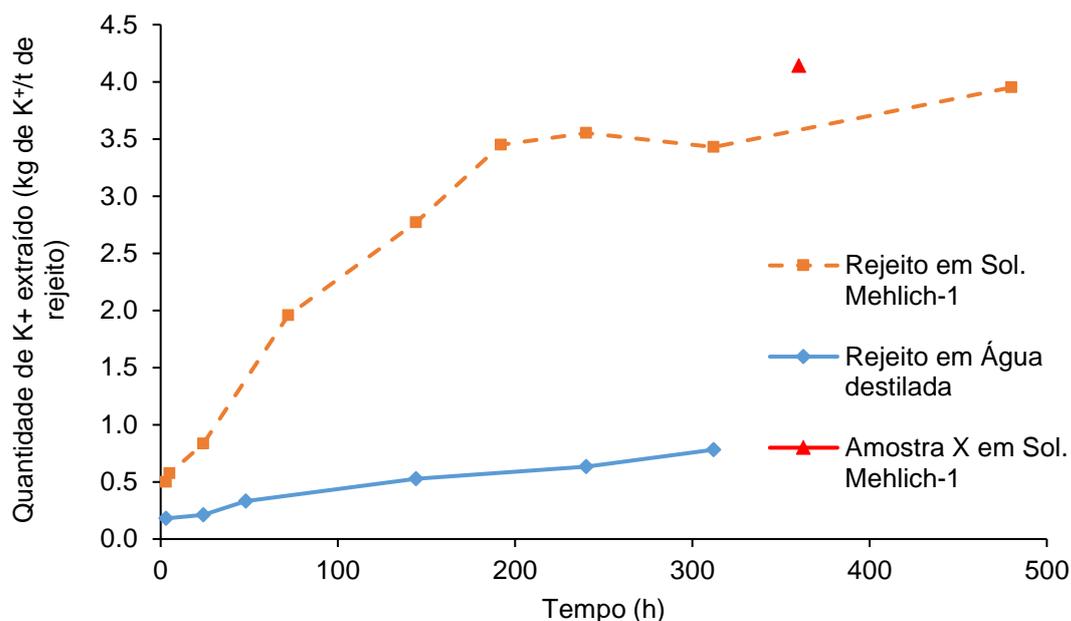


Figura 5-3: Curvas de extração média por tempo de exposição para o rejeito em água, para o rejeito em solução extratora de Mehlich-1 e para a amostra X em solução de Mehlich-1

Por meio das curvas apresentadas na Figura 5-3 fica evidenciado que a extração com água foi pobre quando comparada à extração por Mehlich-1. Esse efeito pode estar associado à dificuldade que esta substância possui em remover íons de potássio da estrutura do feldspato potássico e da biotita. A baixa solubilidade em água, entretanto, pode ser considerada como um aspecto bastante positivo. Isso evita que o íon de interesse seja rápida ou facilmente carregado do solo, o que reduziria sua eficiência, principalmente pelo fato da água ser um solvente de presença constante na agricultura, seja pela chuva ou pelos ciclos de irrigação.

Conforme observado na Figura 5-3 na extração por solução de Mehlich-1 do rejeito percebe-se crescimento gradativo com aumento no tempo de exposição até aproximadamente 200 horas. Neste tempo a extração parece ter alcançado estabilidade. Isso sugere que a liberação máxima ocorre em 200 horas, com leve crescimento para 4,0 kg de K+/t de rejeito em 480 horas. Esse valor ficou muito próximo ao atingido pela amostra X (remineralizador comercial) após 360 horas (4,1 kg de K+/t

de remineralizador). O resultado obtido para essa extração permite extrapolar que, de maneira simplificada, no caso da aplicação de uma tonelada de rejeito seriam disponibilizados 4,0 kg de potássio (K^+) ao solo em um período de 480 horas (20 dias). Os resultados químicos da amostra cabeça (rejeito “tal qual”) apontam que o teor de K_2O é igual a 4,2% (Tabela 5-4), ou seja, o teor de K^+ é de aproximadamente 3,5%. Assim, em uma tonelada de rejeito o K^+ representa 35 kg, a extração de 4,0 kg de K^+ representa 11,4% do total de K^+ existente neste rejeito. No rejeito existem, basicamente, dois grupos minerais que possuem potássio (K^+) em suas fórmulas químicas teóricas, os feldspatos potássicos (cerca de 14,0%) e as biotitas (entre 6,0 – 11,5%) (WEBMINERAL, 2019). Considerando que no rejeito em estudo os feldspatos potássicos perfazem 16,0% e as micas 26,4% do total de minerais (Tabela 5-2), utilizando o valor teórico de K^+ constante em suas fórmulas químicas teóricas (Anexo V), foi possível calcular que praticamente metade do conteúdo de K^+ está associada às micas, enquanto o restante encontra-se nos feldspatos potássicos.

Cabe destacar que esse ensaio foi realizado em ambiente controlado, não considerando fatores de grande influência como os diversos organismos presentes no solo, além das plantas (CARVALHO *et al.*, 2013), com isso um cenário mais realista da real disponibilização dos nutrientes do rejeito em estudo depende de ensaios em casa de vegetação e com uso de plantas.

A melhor extração em meio ácido (Mehlich-1) observada pode ser decorrente da alteração do mineral (DA SILVA *et al.*, 2013) e da promoção de rompimento das ligações entre os íons de potássio, que ocupam os sítios entre as camadas da biotita e os tetraedros de silício (Figura 5-4).

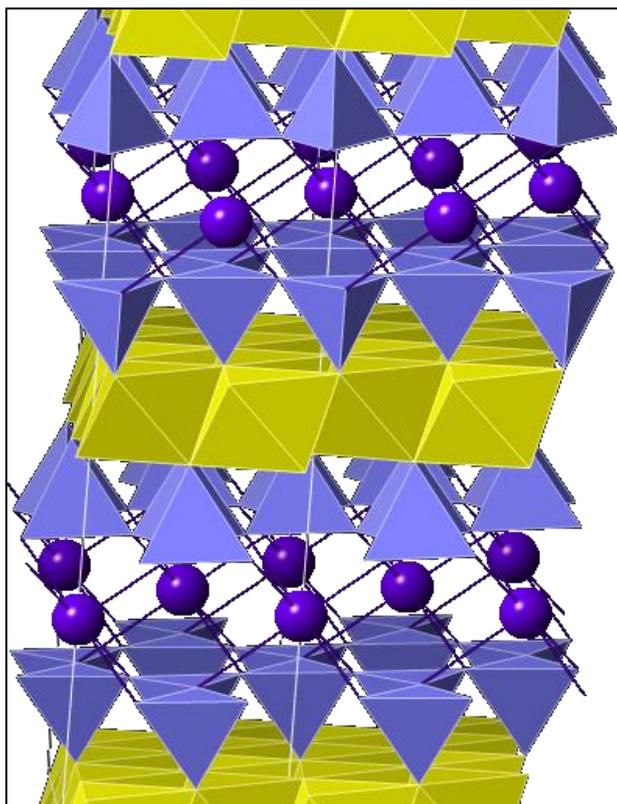


Figura 5-4: Célula unitária de uma mica (Flogopita). O amarelo representa os octaedros de Mg-O, o roxo são os tetraedros de silício que formam uma espécie de sanduiche ao redor dos octaedros, e as esferas representam íons de potássio, unido as camadas (adaptado de DEER *et al.* (1992))

Entretanto, entre os íons de potássio com os octaedros são do tipo iônicas, bastante fortes, porque compensam a deficiência de carga dentro da estrutura dos tetraedros (CURI *et al.*, 2005), portanto, são difíceis de serem rompidas. Com isso, pode-se supor que o potássio liberado pelas biotitas tenha sido extraído dos sítios mais vulneráveis à ação ácida da solução extratora, como as regiões entrecamadas ou próximas à borda (CASTILHOS & MEURER, 2001). O trabalho de SONG & HUANG (1988) sugere que a forte liberação de potássio observada no início do experimento com ácido orgânico poderia estar relacionada à exposição de íons de potássio na superfície da amostra e a danos que o mineral poderia ter sofrido durante sua preparação. Embora o presente trabalho não utilize ácido orgânico observa-se um crescimento rápido na taxa de liberação nas primeiras 100 horas (Figura 5-4). Utilizando a proposta de SONG & HUANG (1988), danos à superfície do mineral são bastante possíveis. Considerando que o material do presente estudo participou de sucessivos processos de cominuição, durante todas as fases de processamento das quais fez parte, que poderiam promover danos às superfícies e facilitar a percolação do ácido no mineral, aumentando a liberação inicial de potássio.

De maneira comparativa pode-se citar o trabalho de DA SILVA *et al.* (2013), que avaliou a extração de potássio de amostras de flogopitito da Bahia, rocha encaixante de uma mineração de esmeralda. A distribuição granulométrica deste flogopitito estava abaixo de 2,0 mm e foram utilizadas diferentes soluções extratoras (ácidos cítrico, nítrico, oxálico e Mehlich-1). Dentre os resultados obtidos a extração por Mehlich-1 apontou valores em torno de 1,3 kg de K⁺/t de rejeito para 168 horas de extração. Já o rejeito do presente estudo, em 144 horas de extração com a mesma solução, apresentou aproximadamente 2,8 kg de K⁺/t de rejeito.

Conforme já discutido na seção 5.1.2, as análises por MEV com EDS do presente rejeito apontam para uma predominância de annita, associada à flogopita. A presença de minerais ricos em potássio no rejeito em estudo, as micas e os feldspatos potássicos, e o grau de alteração destes parece influenciar bastante na contribuição de potássio durante o ensaio de extração. Na lâmina da rocha fonte foram observados diversos pontos onde a biotita estava sob processo de cloritização (Figura 5-2C), ou seja, alterando. Além disso, o microclínio em processo de muscovitização (Figura 5-2D) tende a ser mais vulnerável à ação ácida do que um mineral são. Logo, é provável que esses processos de alteração tenham contribuído para a ação ácida da solução extratora e, com isso, a resposta de potássio ficou mais alta.

5.2.2. Avaliação de aplicação como carga em polímeros

Os resultados obtidos para os ensaios propostos estão descritos a seguir. Cabe mencionar que em todos eles existem os dois tipos de carga: o grupo 1 com avaliação de granulometria e o grupo 2 com avaliação quanto a quantidade de carga adicionada ao polímero. Os grupos são compostos por cargas com composições mineralógicas diferentes. Para fins de simplificação da nomenclatura, na Tabela 5-8 está apresentado o nome de cada compósito gerado e um resumo de suas características. Na Figura 5-5 são apresentadas fotografias dos materiais gerados por meio da misturadora HAAKE, mostrando as diferentes morfologias obtidas.

Tabela 5-8 – Resumo das nomenclaturas dos compósitos gerados

Grupo	Tempo de mistura	Nome	Carga adicionada ao compósito (%)	Tipo de material	Composição Mineralógica* (%)
1	7 minutos	PEAD	0	polietileno de alta densidade puro	-
		PE01A	5	5% do rejeito “tal qual” (<i>in natura</i>)	Feldspatos (43,5%), micas (26,4%), quartzo (22,6%), anfibólio (4,9%), outros (2,6%)
		PE02A	5	faixa 0,425-0,300 mm sem moagem	Micas (66,8%), feldspatos (11,5%), quartzo (7,7%), anfibólio (9%), outros (5%)
		PE02B	5	faixa 0,425-0,300 mm com moagem a seco	
2	10 minutos	PEAD_Puro2	0	polietileno de alta densidade puro	-
		Poli02B-5	5	faixa 0,425-0,300 mm com moagem a seco	Micas (66,8%), feldspatos (11,5%), quartzo (7,7%), anfibólio (9%), outros (5%)
		Poli02B-20	20		
		Poli02C-5	5	faixa 0,425-0,300 mm com moagem a úmido	
		Poli02C-20	20		

*Valores constantes nas Tabelas 5-2 e 5-3

Na Figura 5-5 é perceptível a diferença entre as granulometrias e o efeito visual que isso causa no compósito. O PE01A (Figura 5-5A), por exemplo, tem tom acinzentado em decorrência do conteúdo de finos, além disso a presença de feldspato e quartzo em sua composição mineralógica pode contribuir com um tom mais claro de cinza. Além disso pontos escuros com maior granulometria estão visíveis. Já o PE02A (Figura 5-5B) possui tom mais claro, e uma série de pontos escuros distribuídos pelo polímero. Por fim o aspecto do PE02B (Figura 5-5C) aparenta homogeneidade, coloração escura e não são observados pontos, já que este material apresenta granulometria fina, com todo o material passante em peneira de 0,106 mm.

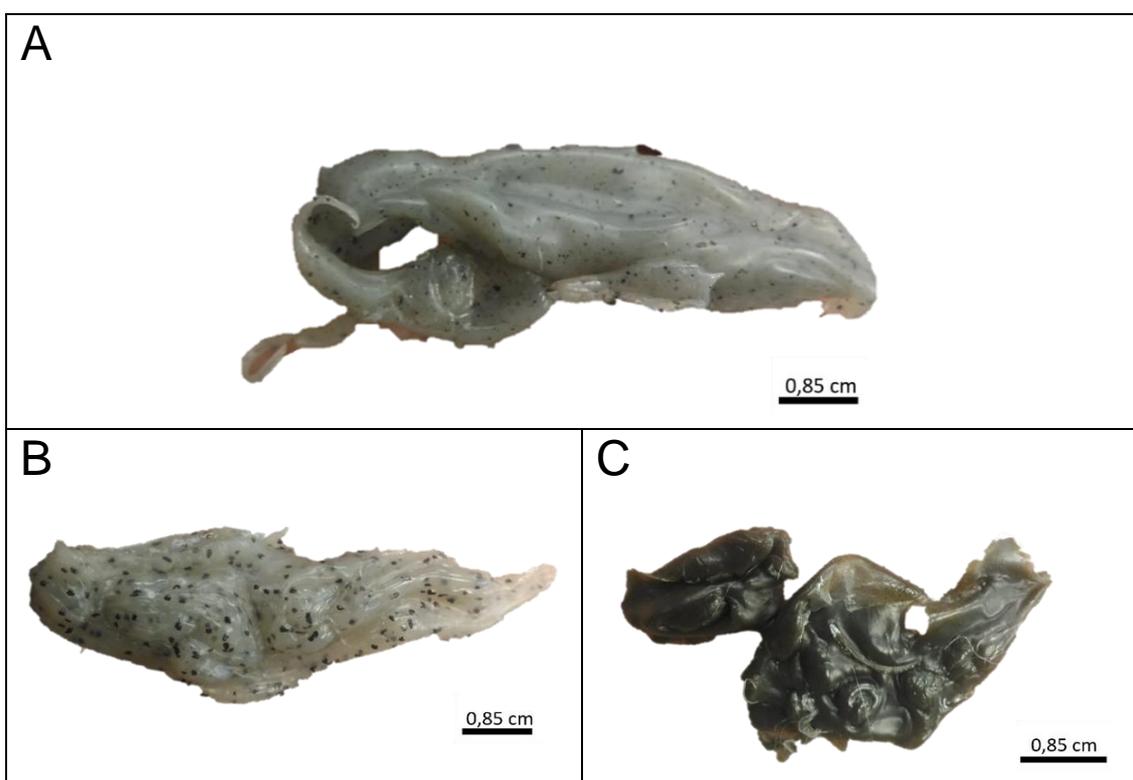


Figura 5-5: Aspecto das amostras com carga de rejeito “tal qual” (PE01) (A); faixa $-0,425+0,300$ mm sem moagem (PE02A) (B); faixa $-0,425+0,300$ mm moída em moinho planetário (PE02B) (C)

5.2.2.1. Ensaio de tração

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração para os compósitos dos grupos 1 e 2. Cabe destacar que a comparação quantitativa foi realizada entre compósitos da mesma batelada (ASTM, 2014), mas comparações qualitativas foram feitas generalizando os resultados.

Grupo 1 (quantidade de carga constante em 5% e a granulometria variada)

O material foi dosado e misturado conforme mostra a Tabela 5-9. A densidade calculada para os compósitos com 5% de carga ficou em 0,977 g/cm³, sendo esse valor 0,022 g/cm³ mais alto que aquele do polímero sem carga (0,955 g/cm³).

Tabela 5-9 – Proporção para carga mineral – Grupo 1

Identificação da amostra	Descrição	Percentual em massa (%)	Massa (g)	Densidade - ρ (g/cm ³)	Volume (cm ³)
	PEAD	95	45,37	0,955	47,51
PE01A, PE02A e PE02B	Carga Mineral	5	2,39	3,004	0,79
	Compósito	100	47,76	0,9774	48,30

Na Figura 5-6 são apresentadas curvas representativas de cada um dos compósitos, que são comparadas à curva representativa do PEAD_PURO (linha tracejada). Na Figura 5-6 pode-se observar, ainda, que o compósito PE02B (faixa - 0,425+0,300 mm moída a seco) tem a maior deformação, indicando um aumento na tenacidade do material.

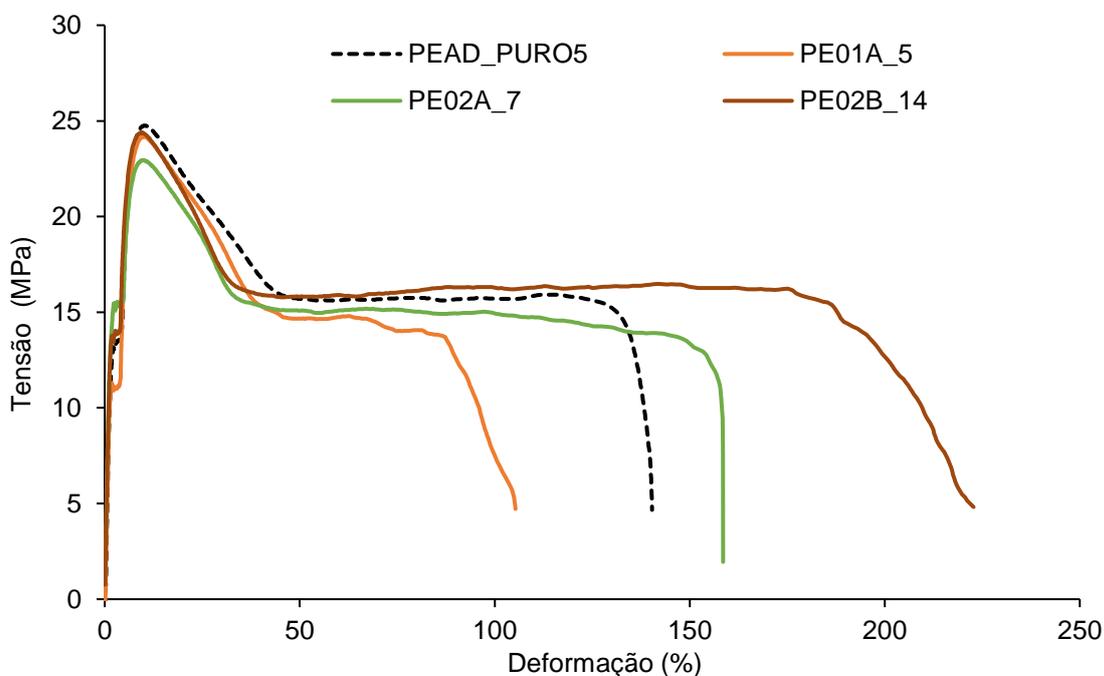


Figura 5-6: Curvas representativas do primeiro conjunto de amostras – ensaio de tração

O desempenho do PE02A (faixa $-0,425+0,300$ mm não moída), também demonstra uma melhoria parcial quando comparada ao PE01A (rejeito “tal qual”). Uma possível explicação para o pior desempenho do PE01A pode estar relacionada à ampla faixa de tamanhos compreendida por essa carga, passante em 2,36 mm. As partículas de tamanhos maiores podem interagir de forma a prejudicar a adesão entre a superfície da carga e a do polímero. Além disso, esse compósito (PE01A) possui diferença mineralógica em relação ao PE02, contendo feldspato, micas, quartzo e outros. A diferença na polaridade entre a carga e a matriz pode promover aprisionamento de oxigênio além de distribuição inadequada de carga, ocorrendo aglomeração em algumas regiões e ausência em outras e, assim, o compósito resultante apresenta regiões de fraqueza. Outra justificativa seria uma eventual orientação preferencial dos minerais micáceos (ALLARD *et al.*, 1989), capaz de promover o mesmo resultado de fraquezas pontuais. Mas nesse caso, a piora ocorreria mais provavelmente no PE02.

Após a interpretação dos gráficos foram obtidas algumas informações sobre os materiais em estudo. Destaca-se que o material não rompeu, tendo apenas perdido resistência. Com isso, o termo “ruptura” precisa ser entendido como uma espécie de “enfraquecimento”. Tais dados estão apresentados na Tabela 5-10, sendo os mesmos apresentados na forma de resultados individuais e a média geral para posterior discussão.

Tabela 5-10 – Resultados extraídos da interpretação dos gráficos do Grupo 1 dos ensaios de resistência à tração

Nome da Amostra	Corpo-de-prova	Deformação máxima (mm)	Tamanho máximo (mm)	Tensão máxima suportada (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PEAD PURO	3	27,1	52,5	24,1	1092,4
	4	38,2	63,6	24,5	988
	5	35,6	61	24,8	1060,4
	Média	33,7	59,1	24,5	1046,9
	Desvio padrão	±5,8	±5,8	±0,3	±53,5
PE01A	3	27,5	52,9	25,3	1052,1
	4	27,8	53,2	24,3	956,2
	5	26,7	52,1	24,2	939,2
	6	46,1	71,5	22,7	963,3
	Média	32	57,4	24,1	977,7
	Desvio padrão	±9,4	±9,4	±1,1	±50,6
PE02A	7	40,3	65,7	22,9	1087,5
	8	63,1	88,5	23,5	1021,4
	9	51,8	77,2	24,1	940,2
	10	70,7	96,1	23,9	1120,7
	11	46,3	71,7	24,1	1046,5
	12	27,2	52,6	23,7	949,3
	Média	49,9	75,3	23,7	1027,6
	Desvio padrão	±15,7	±15,7	±0,4	±72,7
PE02B	13	40,2	65,6	26,4	1164,7
	14	56,6	82	24,4	1077,8
	15	67,2	92,6	24,3	1103,9
	16	53,4	78,8	24,4	1060,2
	17	49,6	75	24,3	1098,2
	Média	53,4	78,8	24,7	1101
	Desvio padrão	±9,9	±9,9	±0,9	±39,6

A partir da Tabela 5-10 pode-se notar que ocorre aumento na média da deformação máxima do compósito PE02A, faixa $-0,425+0,300$ mm sem moagem (49,9 mm), quanto do PE02B, com a carga moída (53,4 mm), em comparação com o PEAD puro (33,7 mm). A média do módulo de Young para o PEAD puro foi de 1046,9 MPa, e percebe-se que o maior reforço é dado pela carga mais moída (PE02B), aumentando a média para 1101 MPa. O compósito formado com o rejeito “tal qual” (PE01) teve o pior desempenho para o módulo de Young. Por estes resultados ficou evidenciada a influência do tamanho das partículas.

Como não houve efetiva ruptura do PEAD e compósitos avaliados, no Anexo II estão os dados de tensão e deformação num ponto escolhido na região plástica semelhante ao apresentado na Figura 4-13D. A média da tensão na ruptura do PEAD

foi de 116,8 MPa e a deformação ficou em 15%. O maior valor para tensão na ruptura foi atingido pelo compósito PE02B, com valor de 158,3 MPa e a tensão neste ponto foi de 15,3%. Em relação a tensão e deformação no escoamento o valor médio do PEAD foi de 24,4 MPa e 10,5%, respectivamente. Os demais compósitos apresentaram médias semelhantes.

Grupo 2 (quantidade de carga variada e a granulometria constante)

O material foi dosado e misturado conforme a Tabela 5-11. A densidade calculada para os compósitos com 5% de carga ficou em 0,977 g/cm³, enquanto com as cargas de 20% ficaram com valor de 1,106 g/cm³. Todavia, investigações adicionais por MEV demonstraram que as cargas de 20% apresentaram aprisionamento de ar, logo a densidade calculada não reflete a densidade real dessas amostras.

Tabela 5-11 – Condições de mistura e proporções para carga mineral – Grupo 2

Nome da Amostra	Nome do componente	Percentual em massa (%)	Massa (g)	Densidade específica (g/cm ³)	Volume (cm ³)
PE02B-5	PEAD	95	45,37	0,955	47,51
	Carga	5	2,39	3,004	0,79
	TOTAL	100	47,76	0,9774	48,30
PE02B-20	PEAD	80	35,05	0,955	36,70
	Carga	20	8,76	3,004	2,92
	TOTAL	100	43,82	1,106	39,62
Poli02C-5	PEAD	95	45,37	0,955	47,51
	Carga	5	2,39	3,004	0,79
	TOTAL	100	47,76	0,9774	48,30
Poli02C-20	PEAD	80	35,05	0,955	36,70
	Carga	20	8,76	3,004	2,92
	TOTAL	100	43,82	1,106	39,62

Na Figura 5-7 estão apresentadas as curvas representativas obtidas nos ensaios de tração do grupo 2. As amostras com 5% (Poli02B-5 e Poli02C-5) apresentam os melhores resultados de deformação, confirmando a melhoria na tenacidade com adição dessas cargas conforme os resultados do grupo 1. De maneira comparativa, os resultados do compósito Poli02B-5 são um pouco melhores que os do Poli02C-5. Essa resposta pode estar relacionada às partículas mais finas observadas no Poli02B-5 (Figura 5-1), melhorando a dispersão pela matriz polimérica.

A piora nos resultados dos compósitos contendo 20% de carga (Poli02B-20 e Poli02C-20) mostra-se nítida. Todavia essa resposta era esperada em decorrência de

dados de literatura (MALIK, 1991), que sugerem que cargas de mica iguais ou maiores que 20% demandam a adição de compatibilizantes ou algum tratamento superficial (TROTIGNON *et al.*, 1982).

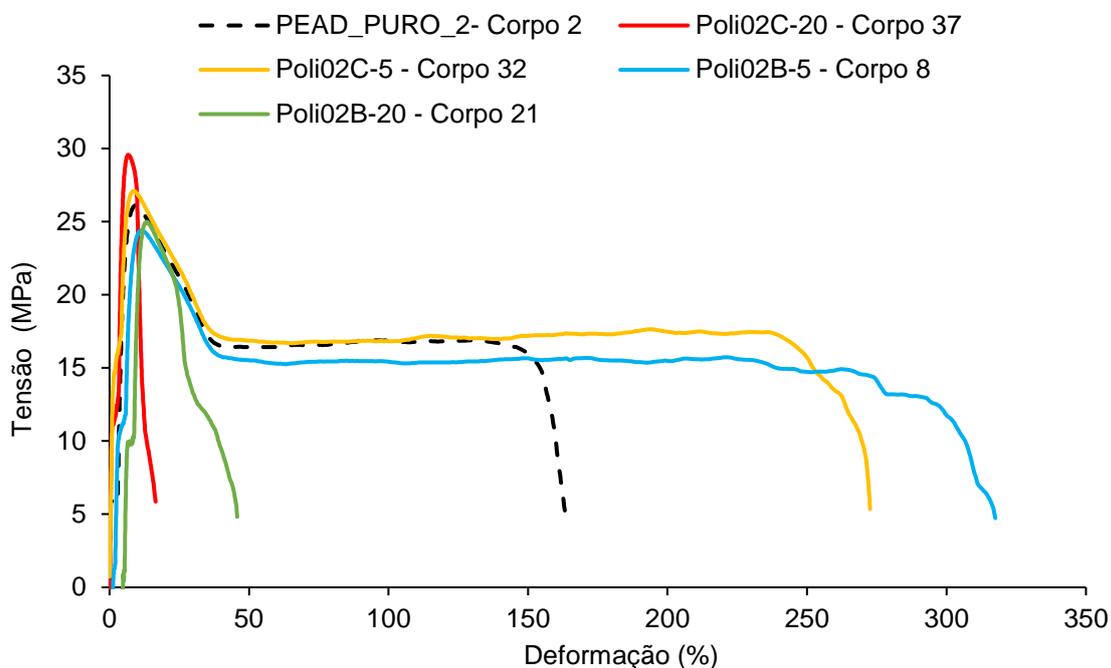


Figura 5-7: Curvas representativas do segundo conjunto de amostras – ensaio de tração

Na Tabela 5-12 estão apresentados os resultados extraídos das curvas de tração do grupo 2. Optou-se por reportar também os resultados dos compósitos contendo 20% de carga, embora devessem ter sido descartados, já que não atingiram o tempo mínimo, de 30 segundos, estabelecido pela norma D638 (ASTM, 2014). A decisão de manter os resultados com os compósitos com 20% de carga se deveu ao fato dos módulos de Young serem os mais altos dentre os compósitos. Além disso, as rupturas apresentadas por esses compósitos foram bastante diferentes daquelas apresentadas pelos compósitos com 5% de carga (Figura 5-8). Os compósitos com 20% de carga basicamente se romperam sem, todavia, apresentarem qualquer alongamento ou deformação (Figura 5-9).

No Anexo III estão apresentados os dados referentes ao ponto da região plástica usado para representar os valores de ruptura conforme o ponto D da Figura 4-13. A média da tensão na ruptura do PEAD foi de 106 MPa e a deformação ficou em torno de 15%. O maior valor para tensão na ruptura foi atingido pelo compósito Poli02B-5, com valor de 239,1 MPa e a tensão neste ponto foi de 14,7%. Em relação à tensão e deformação no escoamento os resultados dos compósitos muito se assemelharam ao valor médio do PEAD, que foi de 26,3 MPa e 9,9%, respectivamente.

Tabela 5-12 – Resultados extraídos da interpretação dos gráficos do Grupo 2 dos ensaios de resistência à tração

Mistura	Amostra	Deformação máxima (mm)	Tamanho máximo (mm)	Tensão máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PEAD PURO2	2	41,5	66,9	26,1	1177,9
	3	48,8	74,2	25,7	1185,1
	4	24,7	50,1	27,5	1260,2
	5	25,5	50,9	25,2	1184,1
	6	21,3	46,7	27,0	1206,9
	Média	32,4	57,8	26,3	1202,9
	Desvio padrão	±12	±12	±0,9	±33,9
Poli02B-5	7	87,5	112,9	25,0	1026,1
	8	80,6	106,0	24,4	1002,0
	9	62,2	87,6	24,5	1094,3
	10	29,4	54,8	22,8	913,5
	11	89,4	114,8	24,8	718,5
	Média	69,8	95,2	24,3	950,9
	Desvio padrão	±25	±25	±0,9	±145,1
Poli02B-20	18	30,5	55,9	24,7	1131,6
	19	26,3	51,7	26,0	1098,1
	20	20,1	45,5	25,2	1379,5
	21	11,6	37,0	25,0	1104,7
	22	10,7	36,1	25,2	1328,3
	Média	19,9	45,3	25,2	1208,4
	Desvio padrão	±8,8	±8,8	±0,5	±134,6
Poli02C-5	31	6,0	31,4	24,4	1301,1
	32	67,7	93,1	26,7	1412,2
	33	75,0	100,4	26,9	1357,5
	34	69,2	94,6	27,1	1356,6
	35	74,0	99,4	26,6	1324,8
	Média	69,4	69,8	26,0	1310,9
	Desvio padrão	±59	±85	±27	±53,1
Poli02C-20	36	6,6	32,0	28,3	1753,4
	38	4,2	29,6	29,6	1583,6
	39	4,3	29,7	29,1	1129,0
	40	5,4	30,8	29,6	1144,7
	41	3,4	28,8	30,0	1346,3
	Média	5,8	31,2	28,4	1391,4
	Desvio padrão	±5,0	±30	±29	±273,7

Observando a Tabela 5-12 nota-se que, quanto à deformação, o desempenho do Poli02B-5 foi melhor que o do Poli02C-5. Em termos granulométricos (Figura 5-1), há pouca diferença entre ambas as cargas, basicamente, o Poli02B-5 possui uma maior quantidade de finos. A maior tenacidade de um material está relacionada a uma menor rigidez da cadeia polimérica. Essa maior mobilidade das cadeias pode ser corroborada

pelo valor do módulo de Young mais baixo do Poli02B-5 (média de 950,9 MPa) em comparação, por exemplo, ao próprio PEAD (média de 1202,9 MPa). Outro aspecto observável se relaciona ao desvio padrão da deformação do Poli02C-5 que foi menor que o do Poli02B-5, e pode estar associado à diferença na quantidade de finos.

O processamento usado, com mistura na HAAKE por 10 minutos ao invés de 7 minutos, tentou melhorar a homogeneização da amostra. Essa tentativa parece ter sido válida, se comparamos qualitativamente os desempenhos dos compósitos PE02B, Poli02B-5 e Poli02C-5 (todos possuem 5% de carga) pode-se notar que a média das deformações máximas dos corpos-de-prova do PE02B foi de 53,4 mm, enquanto que a média para as deformações máxima para o Poli02B-5 e Poli02C-5 são de 69,8 e 69,4 mm, respectivamente. A carga mais homogênea pode ter favorecido as propriedades mecânicas e aumentado a resistência à tração do compósito.

Os maiores módulos de Young estão relacionados às cargas de 20% (Poli02B-20 e Poli02C-20) (Tabela 5-12), ou seja, as cargas promoveram redução da mobilidade das cadeias poliméricas. Entretanto, os ensaios de tração foram os piores, ou seja, o excesso de carga reduziu a elasticidade do material. Esse perfil de aumento no módulo elástico e redução da resistência à tração com o aumento da carga de mica em polímeros já havia sido descrito em outro trabalho (SREEKANTH *et al.*, 2009).

A

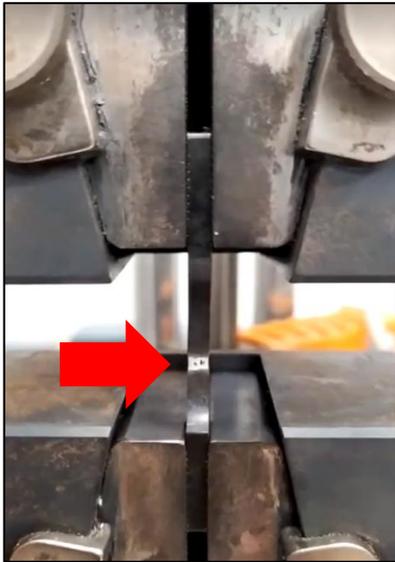


B



Figura 5-8: Fotografia da amostra com 5% de carga sob esforço no equipamento (A); amostras com 5% de carga pós rompimento (B)

A



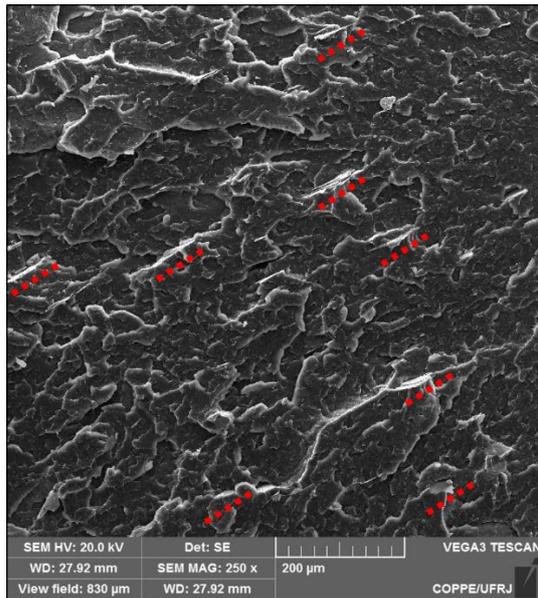
B



Figura 5-9: amostra com 20% de carga nas garras do equipamento de tração já apresentado rompimento (seta) (A); amostras, com 20% de carga, rompidas (B)

Na Figura 5-10 estão apresentadas duas micrografias obtidas por MEV dos compósitos Poli02B-5 e Poli02C-20, figuras A e B, respectivamente. Na Figura 5-10A podem ser observadas placas de biotita (marcadas com pontilhado) disseminadas pelo polímero. Por essa micrografia fica evidenciado que ocorre boa dispersão da carga na matriz polimérica, além disso é visível que está ocorrendo adesão interfacial entre estes materiais. Na Figura 5-10B são nítidas diversas cavidades com forma ovalada, que sugerem aprisionamento de ar durante a moldagem dos corpos-de-prova dos compósitos com 20 % de carga. O aprisionamento de ar promove a geração dos vazios após cura do compósito, que se torna menos tenaz, e mais susceptível à ruptura. Esse aprisionamento de ar ao redor das partículas de carga pode ser relacionado à diferença de polaridade entre carga e matriz (apolar) e, certamente, foi favorecido pelo aumento da quantidade de carga nesse compósito.

A



B

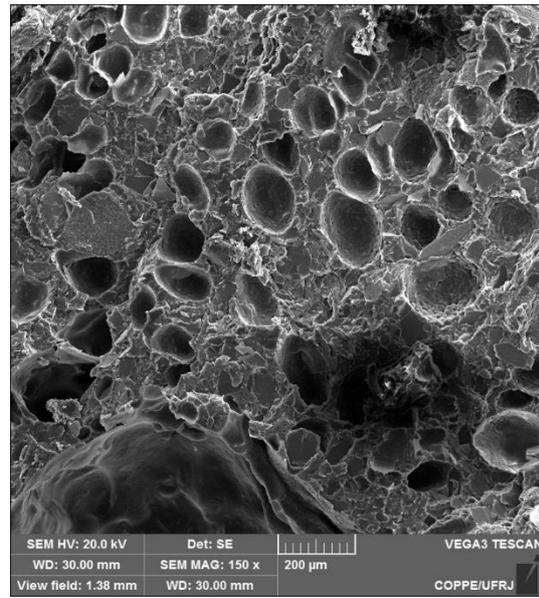


Figura 5-10: Imagens obtidas em MEV: placas de biotita (marcadas com pontilhado) disseminadas pelo Poli02B-5 (A); cavidades com aspecto ovalado , sugerindo aprisionamento de ar durante processamento do compósito Poli02C-20 (B)

5.2.2.2. Condutividade elétrica

Resultados obtidos no ensaio de condutividade elétrica são apresentados na Figura 5-11. A primeira observação que pode ser feita está relacionada ao caráter pouco isolante natural do próprio PEAD em estudo. O PEAD em estudo apresentou valor em torno de 10^{-5} S/m. Cabe destacar que esse valor parece bem mais próximo de um condutor, como no trabalho de KRUPA *et al.* (2004), no qual valores de 10^{-5} S/m foram obtidos para compósitos de PEAD/grafite (com razão de volume de 0,245) e foram relacionados à condutividade elétrica. Nesse mesmo trabalho o valor obtido para o PEAD puro (densidade = $0,963$ g/cm³) foi de $6,3 \times 10^{-14}$ S/m, sendo assim considerado isolante.

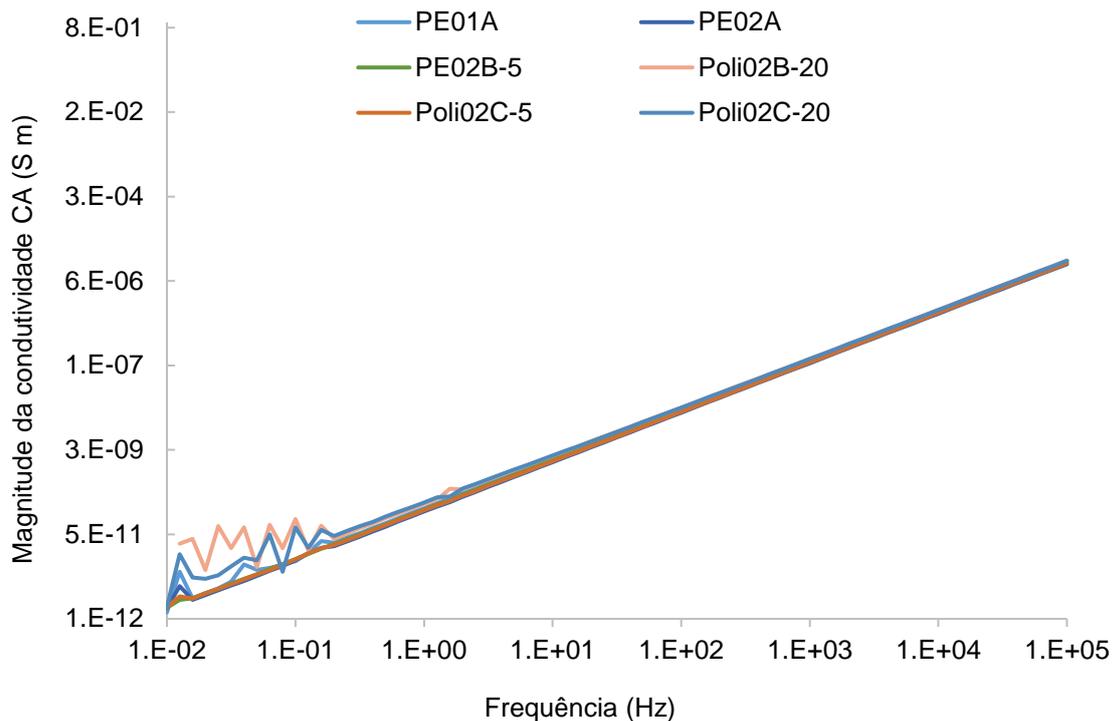


Figura 5-11: Condutividade elétrica dos compósitos em comparação ao polímero puro

Em relação à presença de Fe_2O_3 na carga, ela foi verificada, e se encontra em torno de 8% para a amostra “tal qual” (Poli01A) e com valor, em torno de 15% para a faixa rica em biotita (-0,425+0,300 mm) (Tabela 5-4). Embora exista ferro na carga, a Figura 5-10 demonstra que nenhuma das cargas adicionadas promoveu qualquer alteração na condutividade, independentemente da forma, tamanho e concentração destas. A provável explicação encontra-se na disposição do ferro, que está apenas presente na composição dos anfibólios e micas. Em ambos minerais o ferro tem caráter estrutural, e nas micas encontra-se ligado a íons de silício e alumínio. Uma vez combinado, o ferro não é capaz de funcionar como caminho condutor, pois não há carga livre. Utilizando outra perspectiva, essa pode ser considerada uma resposta positiva se o objetivo da carga for apenas para reforço, já que não vai influenciar no caráter isolante da matriz.

5.2.2.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os resultados para o módulo de armazenamento dos compósitos estudados são apresentados na Figura 5-12, enquanto que os dados do módulo de perda constam na Figura 5-13. É importante destacar que a temperatura de fusão do PEAD situa-se em torno de 190°C. Por esse motivo foi inviável aumentar a temperatura acima de 120°C, a fim de evitar danos ao equipamento em decorrência do amolecimento do compósito em

seu interior. Dessa forma, a temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida por meio do pico máximo do módulo de perda (MENCZEL & PRIME, 2009).

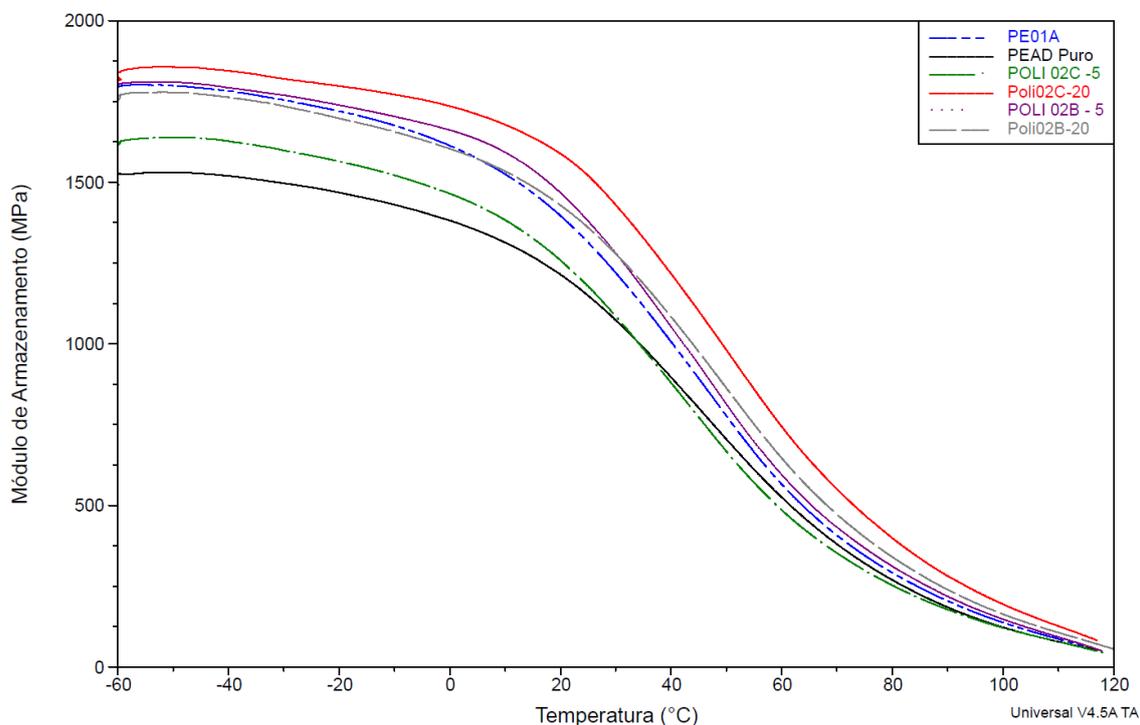


Figura 5-12: Curvas obtidas para o módulo de armazenamento (MPa) para os compósitos com diferentes cargas

As curvas dos materiais avaliados na Figura 5-12 aparentam diferença entre o PEAD puro e as diferentes proporções de cargas. Na região vítrea, por exemplo, onde as cadeias praticamente não possuem mobilidade, percebe-se que todos os compósitos estão na mesma ordem de grandeza. Na Tabela 5-13 são apresentados valores extraídos das Figuras 5-12 e 5-13. A escolha dos pontos visou adquirir valores nas três regiões (estado vítreo, transição vítrea e estado borrachoso).

Os resultados dessa análise permitiram constatar que as cargas, mesmo em diferentes proporções, não impactaram de forma expressiva nas propriedades do polímero. O caráter de reforço da propriedade não foi alcançado no compósito formado.

Na Figura 5-13 os resultados fornecem a temperatura de transição vítrea (T_g). Por meio dela, nota-se que as temperaturas se mantiveram semelhantes. De maneira geral, independentemente da quantidade ou do tipo de carga, todos os compósitos apresentaram módulo de armazenamento mais altos do que o do PEAD puro. A temperatura de transição vítrea do PEAD puro estava em torno de 48°C, o acréscimo de 5% de carga (PE01A, Poli02B-5, Poli02C-5) reduziu em alguns graus essa temperatura, enquanto que as cargas de 20% (Poli02B-20 e Poli02C-20) contribuíram

com uma discreta elevação na temperatura. Em geral, T_g alta significa maior rigidez molecular.

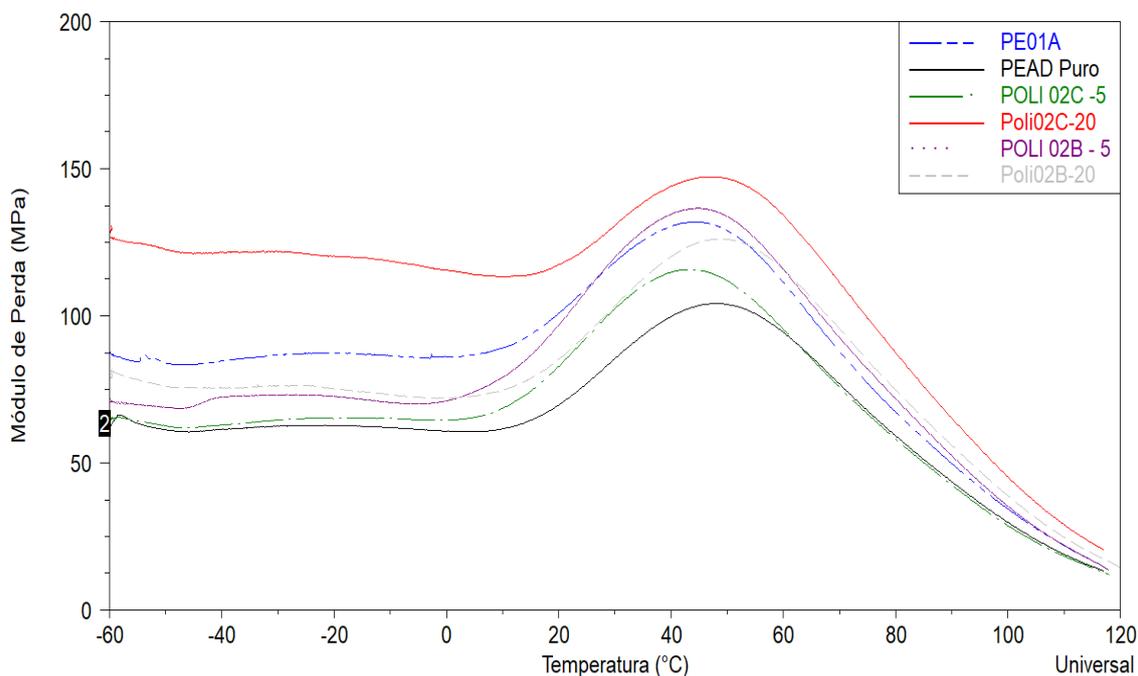


Figura 5-13: Curvas obtidas para o módulo de perda (MPa) para diferentes cargas

Tabela 5-13 – Resultados extraídos das curvas do ensaio de DMA

Região	Amostra	Temperatura (°C)	Módulo de armazenamento (MPa)
Estado vítreo	PEAD puro	-54,7	1529
	PE01A	-54,7	1801
	Poli02C-5	-54,7	1636
	Poli02B-5	-54,7	1810
	Poli02B-20	-54,7	1778
	Poli02C-20	-54,7	1855
Transição vítrea	PEAD puro	48,35	736,5
	PE01A	44,52	904,1
	Poli02C-5	43,52	804,6
	Poli02B-5	44,94	936,5
	Poli02B-20	50,34	855,4
	Poli02C-20	48,78	1011
Estado borrachosos	PEAD puro	109,47	80,56
	PE01A	109,76	87,92
	Poli02C-5	109,62	79,41
	Poli02B-5	109,47	109,3
	Poli02B-20	109,76	107,8
	Poli02C-20	109,19	131,8

Os módulos de armazenamento encontrados no presente estudo demonstram que a influência das cargas existiu, entretanto, foi pequena. Uma grande variedade de razões pode justificar essa resposta dos compósitos, dentre elas destaca-se a variabilidade da distribuição granulométrica das cargas usadas. Nenhuma destas cargas teve controle estrito da granulometria, o uso de uma faixa granulométrica insere uma resposta bastante aleatória ao compósito gerado. Mesmo que as alíquotas de carga tenham sido quarteadas e adicionadas de maneira controlada, e mesmo que o processamento tenha sido feito no mesmo dia com os mesmos parâmetros, não existe forma de assegurar que a mistura será homogênea.

5.2.2.4. Ensaio de Blindagem e Absorção

Os ensaios de blindagem e absorção foram realizados apenas nos corpos-de-prova das misturas de PE01A, Poli02C-5 e Poli02C-20, além do PEAD puro, para fins de comparação. A seleção do PE01A se baseou na possibilidade de que uma ampla distribuição de granulometrias poderia favorecer o bloqueio das ondas eletromagnéticas. Além disso, aplicar o rejeito “tal qual” sem pré-processamento tem atratividade maior em termos de custo. A escolha da amostra Poli02C-5 foi baseada nos bons resultados dos ensaios de tração (Figura 5-7). Já a escolha do Poli02C-20 foi baseada apenas em fins comparativos, pois já havia sido evidenciado que existiam vazios na estrutura, por meio das investigações por MEV (Figura 5-10), o que iria reduzir a capacidade de blindagem ou absorção do compósito.

Para a propriedade de blindagem os compósitos não desempenharam qualquer função, entretanto, foram capazes de absorver a energia eletromagnética. Na Figura 5-13 são apresentados os quatro gráficos de absorção: no eixo y principal é apresentado o RL em decibéis (dB), no eixo y secundário o valor correspondente à energia absorvida em percentual e no eixo x está apresentado o valor de frequência em giga Hertz (GHz). O PEAD puro apresenta absorção próxima a zero (Figura 5-13A). Já o compósito PE01A apresenta uma absorção de quase 40% (Figura 5-13B); o desempenho do compósito Poli02C-5 apresenta a melhor absorção de todos, com valores chegando a 60% (Figura 5-13C); o aumento de carga, entretanto, não aparenta melhorar o desempenho do compósito Poli02C-20. Na realidade foi observada nítida piora no resultado, que se assemelhando ao polímero puro (Figura 5-13D).

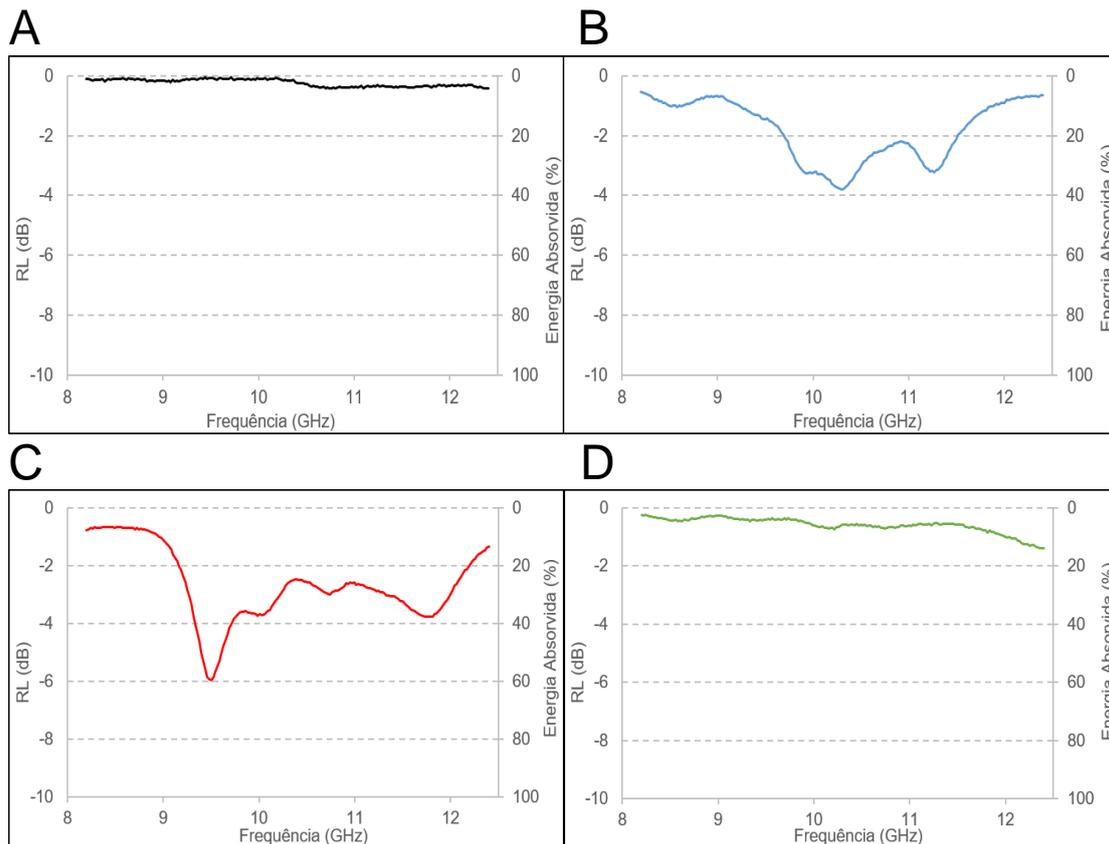


Figura 5-14: Resultados para os ensaios de absorção: PEAD (A); PE01A (B); Poli02C-5 (C); Poli02C-20 (D)

Dentre as cargas estudadas, o desempenho de material absorvedor do compósito Poli02C-5 desponta como o melhor, atingindo até 60% de absorção (Figura 5-15C). Na Figura 5-15 são apresentados três cenários, sendo que cada cenário representa um possível arranjo das cargas no interior da matriz polimérica. Na Figura 5-15A as cargas são finas e estão distribuídas de maneira homogênea, enquanto na Figura 5-15B são observadas cargas maiores. Supondo que em ambas as figuras exista o mesmo percentual de carga, percebe-se que cargas maiores podem promover caminhos para percolação da onda. Na Figura 5-15C é apresentado um cenário negativo decorrente da baixa compatibilidade entre carga e matriz. Essa baixa afinidade dos materiais pode favorecer a aglutinação de cargas numa região do compósito, reduzindo a homogeneidade e prejudicando a capacidade de blindagem ou absorção do compósito.

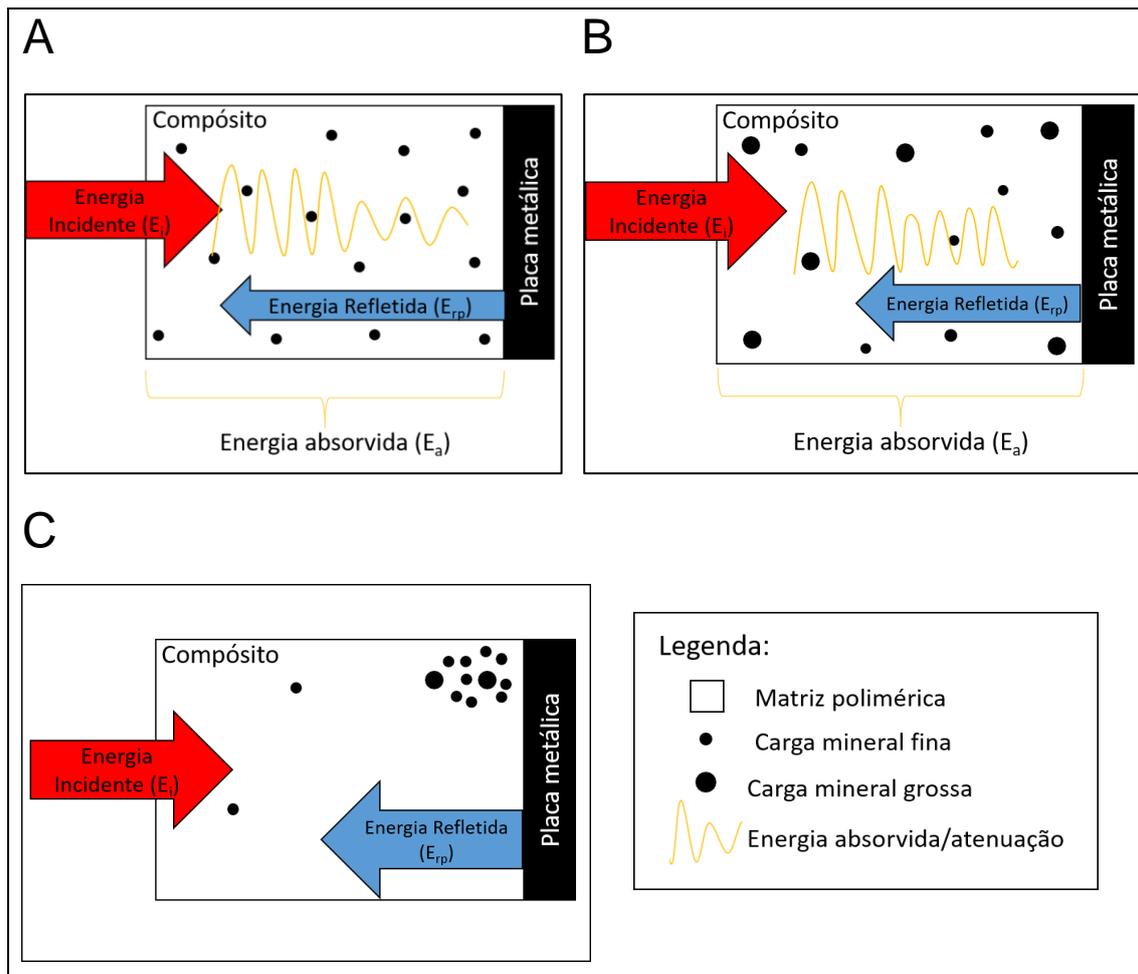


Figura 5-15: Cenários que podem ilustrar o que ocorre com as cargas; carga mineral fina e distribuição homogênea (A); carga mineral grossa e distribuição homogênea (B); Carga mineral mista e distribuição heterogênea (C) (Adaptado de NOHARA (2003))

Em relação à amostra PE02C-20 foi observada nítida piora decorrente do aumento da percentagem de carga de 5% para 20%. Essa piora está associada aos vazios formados na Poli02C-20 (observados no MEV - Figura 5-10), uma vez que estes contribuem para a passagem da onda (Figura 5-15C). A piora não deve ser suficiente para descartar a aplicação dessa quantidade de carga, entretanto, podem ser observadas mudanças na forma de preparação de compósitos com 20% de carga. Dentre as modificações pode ser considerado o uso de compatibilizante, tempo de mistura, razão de aspecto das partículas. Alguns trabalhos sugerem que uma razão de aspecto alta da carga favorece propriedades de blindagem e absorção (RAMOA *et al.*, 2018). Além disso, alguns estudos sugerem que a prensagem resulta em compósitos com melhor desempenho para as propriedades de blindagem e absorção (ARJMAND *et al.*, 2012).

Embora o resultado obtido para PE02C-5 seja muito positivo, cabe destacar que essa carga exige certo processamento, por meio de seleção de faixa granulométrica

(peneiramento) e moagem da faixa (McCrone), sendo sua aplicação menos atraente que a simples aplicação do rejeito “tal qual” (PE01A). Pelo exposto, ainda que os resultados alcançados para o PE01A não sejam iguais aos do Poli02C-5, devem ser melhor estudados, uma vez que modificações na quantidade de carga, no processamento do compósito, na matriz polimérica, ou combinações de modificações podem melhorar o desempenho de absorvedor do compósito gerado com este rejeito.

Cabe mencionar que a utilização de um rejeito, um possível passivo ambiental, com função de carga de reforço ou absorção de ondas magnéticas em um polímero pode ser uma excelente oportunidade de redução no custo de produção. O compósito formado passa a apresentar características mecânicas melhoradas e pode ser usado para uma função mais nobre que o polímero puro. Além disso, o rejeito deixa de ser um material passível de dano ao ambiente e se torna um produto aplicável. Considerando especificamente a absorção de ondas eletromagnéticas, pode-se perceber que se trata de uma tecnologia recente, que vem sendo melhor compreendida e está em desenvolvimento nos mais diversos setores da sociedade. Assim, esse rejeito pode ser aproveitado tanto pela indústria militar quanto pela sociedade civil como um todo, seja na blindagem de equipamentos e redução no custo de produtos, seja na redução de interferências em sinais, seja na área médica reduzindo a exposição do ser humano ao excesso de radiação eletromagnética crescente.

Em termos de rendimento de processo, podemos destacar que a faixa - 0,425+0,300 mm representa aproximadamente 7% do rejeito. Considerando 1 tonelada de rejeito gerado, a faixa de -0,425+0,300 mm representa 70 kg de material que poderiam ser aproveitados como carga mineral. Se adicionarmos a faixa -0,300+0,212 mm que possui mineralogia e química semelhantes (Tabela 5-2 e 5-4), formaríamos uma faixa -0,425+0,212 mm representando cerca de 23% do rejeito. Logo, em 1 tonelada de rejeito poderiam ser aproveitados 230 kg de material para carga mineral a ser adicionada em polímero.

O material retido acima de 0,212 mm representa aproximadamente 38% do rejeito “tal qual”. Assim, cabe mencionar que num cenário no qual 100% da faixa - 0,425+0,212 mm fosse removida para utilização em carga polimérica, o material remanescente (rejeito faixa -0,212 mm) representaria cerca de 62% do rejeito “tal qual”. Antecipando possíveis soluções para esse novo rejeito, ou seja, o material passante em 0,212 mm, ainda sim seria possível enquadrá-lo como potencial remineralizador utilizando as diretrizes da Instrução Normativa nº 05 (MAPA, 2016). Em termos de sua natureza física, o material estaria com 100% passante em 0,300 mm e poderia ser classificado como “filler”. Utilizando os dados das análises granulométricas (Tabela 5-1) mineralógicas (Tabela 5-2) e químicas (Tabela 5-4), foi possível calcular o teor

aproximado em termos de composição químicas e mineralógicas que esse novo rejeito (-0,212 mm) poderia apresentar (Tabela 5-14).

Tabela 5-14 – Composição química e mineralógica para o rejeito passante em 0,212 mm

Óxidos	Rejeito (faixa -0,212 mm) (%)	Minerais	Rejeito (faixa -0,212 mm) (%)
SiO ₂	62,1	Quartzo	25,9
Al ₂ O ₃	16,2	Série dos Plagioclásios	31,6
Fe ₂ O ₃	4,9		
MgO	2,7	Feldspatos Potássicos	16,9
K ₂ O	3,1		
Na ₂ O	3,7	Micas	19,7
CaO	2,5		
TiO ₂	0,7	Grupo do Anfibólio	3,7
P ₂ O ₅	0,4		
SO ₃	0,1	Grupo da Clorita	1,0
MnO	0,03	Calcita	1,1
PPC	2,8	Caulinita	0,2
TOTAL	100	TOTAL	100

Por meio da Tabela 5-14 é possível observar que o teor de óxido de potássio é igual a 3,1%, ou seja, superior a 1% estabelecido na Instrução Normativa. A soma de bases (K₂O + CaO + MgO) corresponde a 8,3%, este valor está abaixo do estabelecido na Instrução Normativa (9%), todavia há tolerância de 10% (sem ultrapassar 1,5 unidades) para menos desses óxidos, tornando o valor de 8,3% aceitável. Em relação a presença de sílica livre (quartzo), a Instrução Normativa aponta que não será feito registro de remineralizador com conteúdo acima de 25%, e estabelece como tolerância 20% para mais, com isso a quantidade de quartzo encontrada para esse novo rejeito teórico ainda está dentro do tolerável (25,9%). Dessa forma, o novo rejeito também estaria dentro do estabelecido na Instrução Normativa. Para o total enquadramento ainda precisam ser realizadas análises químicas para determinação da presença de chumbo, arsênio, cádmio e mercúrio, além das análises em casa de vegetação. Entretanto, essa avaliação inicial promissora serve como estímulo para essa nova investigação.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho caracterizou o rejeito magnético gerado pela nova estratégia de beneficiamento de areia de brita de rocha gnáissica, sugerida por ANDRÉ *et al.* (2019). Ele consiste em um material fino, com cerca de 50% de suas partículas passante em 0,150 mm. Sua mineralogia consiste em plagioclásio (27,5%), micas (principalmente flogopita e annita, pertencentes a série da biotita) (26,4%), quartzo (22,6%) e feldspato potássico (16,0%). Contém também anfibólios (4,9%), e minerais típicos de alteração somando cerca de 2,6% de seu total. A caracterização por faixa permitiu caracterizar duas faixas bastante ricas em micas, a saber: -0,425+0,300 mm e -0,300+0,212 mm, com teores de 67,2 e 61,6%, respectivamente.

Com base nesses resultados e utilizando critérios variados que consideraram os aspectos químicos e físicos da amostra foram avaliadas duas aplicações potenciais do material: uso como remineralizador e como carga mineral em polímero para melhoria de propriedades mecânicas.

Em termos de granulometria (natureza física) a amostra de rejeito foi enquadrada como pó, conforme a Instrução Normativa nº 5 do MAPA. A presença de 4,20% de K₂O, e o valor de 12,8% para a soma de bases (K₂O+ MgO+ CaO) superou os estabelecidos pela Instrução Normativa e permitiu o enquadramento quanto aos requisitos mínimos de nutrientes. A análise de ICP-OES constatou que mesmo com a presença dos elementos químicos considerados potencialmente tóxicos (As, Cd, Pb e Hg), nenhum dos teores se aproximou dos limites estabelecidos. Por fim, a quantidade de sílica livre, associada ao quartzo, ficou em 22,8%, valor abaixo do limite estabelecido (25%). Além disso, os ensaios realizados para avaliar disponibilidade efetiva de potássio por solução extratora de Mehlich-1 apontaram valor de 4,0 kg de K⁺/t de rejeito após 480 horas (20 dias). Essa quantidade representa aproximadamente 11,4% do total de K⁺ contido no rejeito. A extração obtida teve valor muito próximo ao atingido por um remineralizador comercial que liberou cerca de 4,1 kg de K⁺/t de remineralizador após 360 horas utilizando-se a mesma solução extratora (Mehlich-1). Todos esses resultados estimulam os ensaios em casa de vegetação por instituição credenciada a fim de comprovar a efetiva capacidade de remineralizador do rejeito, permitindo que seja outorgada sua licença de uso para este fim (MAPA, 2016).

Em relação ao uso do rejeito como carga em polímeros, foram observadas respostas de 40% e 60% de absorção de ondas eletromagnéticas na banda X (8 a 12,4 GHz) para os compósitos PE01A e Poli02C-5, respectivamente. Esses resultados demonstram uma melhoria no desempenho do compósito para a absorção dessas ondas. As melhorias nos resultados das medidas de resistência à tração foram

perceptíveis para as cargas de 5% dos materiais moídos (Poli02B e Poli02C). Em ambos os casos as deformações dos corpos-de-prova mais que dobraram em comparação àquelas do polímero puro. Foi observado que os compósitos com carga de 20% apresentaram vazios referentes ao aprisionamento de ar, que reduziram a capacidade mecânica do material e funcionaram como zonas de fraqueza. Em relação à condutividade elétrica, nenhuma das cargas adicionadas foi capaz de promover caminho condutor, o que pode ser positivo, caso o caráter isolante do polímero seja essencial para a aplicação em consideração. Cabe destacar que os melhores resultados obtidos para o Poli02C-5 para absorção podem não ser suficientes para justificar seu custo de processamento (seleção de faixa rica em biotita, 7% do rejeito, e moagem a úmido) e geração de rejeito, que deve ser estudado. Dessa forma melhorias na preparação e no processamento do PE01A devem ser considerados, pois podem melhorar o desempenho com a vantagem de usar todo o rejeito.

Destaca-se que, em uma situação na qual a faixa $-0,425+0,212$ mm seja removida do rejeito “tal qual” para uso como carga em polímero, os cálculos realizados com os dados disponíveis no presente estudo permitem extrapolar que o rejeito remanescente (faixa $-0,212$ mm) vai representar cerca de 62% do rejeito “tal qual”. A granulometria desse novo rejeito está 100% abaixo de $-0,212$ mm. O balanço metalúrgico permite antecipar que tanto a quantidade de óxido de potássio quanto a soma de bases estão dentro do mínimo exigido pela Instrução Normativa nº 05. Estes dados favorecem um estudo visando o enquadramento desse novo rejeito como um remineralizador. Nesse cenário 83% do rejeito caracterizado no presente estudo seria utilizado e somente o material $+0,425$ mm seria um rejeito.

Por fim, menciona-se a importância do presente estudo para a sociedade. Ao serem investigados potenciais usos de um rejeito, um possível passivo ambiental, antes da efetiva instalação do empreendimento foi possível localizar aplicações que podem agregar valor ao mesmo. Considerando o uso como carga em polímero, além de contribuir com o prolongamento da vida útil do plástico, a carga pode vir a reduzir o custo de produção. Considerando especificamente a absorção de ondas eletromagnéticas, uma tecnologia recente, existe uma vasta gama de aplicações passíveis de estudo.

Ainda que esteja longe de solucionar de forma definitiva a problemática desse novo rejeito, o trabalho abre um novo leque de possibilidades para o uso do rejeito produzido no beneficiamento de pó de pedra que vem atender uma demanda por areia manufaturada da sociedade. Um novo processo com caráter positivo que visa reduzir o impacto de exploração agressiva de areia em leito de rio.

7. SUGESTÃO DE ESTUDOS FUTUROS

Como sugestão de estudo futuro pode ser citada a continuidade nos testes agronômicos para validação do caráter remineralizador do rejeito em estudo. Cabe também sugerir o estudo de enquadramento como remineralizador da faixa -0,212 mm considerando o cenário onde 100% da faixa -0,425 + 0,300 mm seja aproveitada como carga mineral para compósito e com isso, removida do rejeito “tal qual”.

Em relação aos compósitos, pelos resultados alcançados no presente trabalho, sugere-se a continuidade destes estudos. Essa continuidade pode ser focada na melhoria do desempenho absorvedor de ondas eletromagnéticas dos compósitos gerados. Para essas melhorias podem ser estudadas modificações na quantidade de carga, na forma de processamento dos compósitos, na matriz polimérica utilizada, dentre outras. Podem ser feitas variações simultâneas dos diferentes parâmetros mencionados, ou ainda, adicionar outros parâmetros. No caso do compósito PE01A (carga composta pelo rejeito “tal qual”), a influência dos diferentes minerais não ficou evidente e pode ser parte de investigações futuras. Em relação ao material com a faixa rica em biotita (Poli02B e C), sugere-se o estudo da quantidade de carga, em busca de um valor ótimo, além do estudo com uso de compatibilizante ou de tratamento superficial. Sugere-se também investigar se existe influência da estrutura mineral das micas no desempenho dos compósitos voltados a absorção de ondas eletromagnéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, 2005. Associação Brasileira de Normas Técnicas. "7211 - Agregados para concreto - Especificação". 2005. Brasil: ABNT. Acessado em: 16 outubro 2018. Disponível em: <www.abnt.org.br>.
- AHN, N.; FOWLER, D. W., 2001. An experimental study on the guidelines for using higher contents of aggregate microfines in portland cement concrete. Austin, Texas, EUA. Acessado em: 5 de novembro 2018. Disponível em: <<https://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/35392/102-1F.pdf?sequence=2&isAllowed=y>>.
- ALLARD, R. C.; VU-KHANH, T.; CHALIFOUX, J.-P., 1989, "Fatigue crack propagation in mica-filled polyolefins". *Polymer Composites*, v. 10, pp. 62–68.
- ALMEIDA, S. L. M.; LUZ, A. B. (EDS), 2012, Manual de agregados para construção civil. 2ª edição. CETEM/MCTI.
- ANDRÉ, F. P., 2017, Dosagem científica de concretos usando areia de brita com BétonlabPro® 3. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ANDRÉ, F. P.; MICELI, H.; MOURA, L. C.; NEUMANN, R.; TAVARES, L. M., 2019, "Upgrading a manufactured fine aggregate for use in concrete using dry rare-earth magnetic separation". *Minerals Engineering*, v. 143, pp. 105942.
- ANEPAC, 2015. "O mercado de agregados no Brasil". 2015. São Paulo, SP. Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção - ANEPAC. Disponível em: <<http://www.anepac.org.br/agregados/mercado/item/8-mercado-de-agregados-no-brasil>>.
- ARJMAND, M.; APPERLEY, T.; OKONIEWSKI, M.; SUNDARARAJ, U., 2012, "Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites". *Carbon*, v. 50, pp. 5126–5134.
- ASTM, 2014. American Society for Testing and Materials. "D638 – 14: Standard test method for tensile properties of plastics". 2014. United States: Acessado em: 27 agosto 2019. Disponível em: <<http://www.ansi.org>>.
- BAILEY, S. W., 1988, *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*. Mineralogical Society of America.

- BALAMURUGAN, G.; PERUMAL, P.; 2013, "Use of Quarry Dust to Replace Sand in Concrete-An Experimental Study". International Journal of Scientific and Research Publications, v. 3, pp. 4.
- BAMBERG, A. L.; SILVEIRA, C. A. P.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M.; TONIOLO, J. A.; GRECCO, M. F.; POTES, M. L..2013, Desempenho agrônômico de fontes minerais e orgânicas de nutrientes para as culturas de milho e trigo In: THEODORO, S. M. DE C. H.; MARTINS, É. DE S.; FERNANDES, M. M.; CARVALHO, A. M. X. de. 2013, Anais do II Congresso Brasileiro de Rochagem. Visconde do Rio Branco: Suprema.
- BAMBERG, A. L.; SILVEIRA, C. A. P.; MARTINS, É. DE S.; BERGMANN, M; MARTINAZZO, R.; THEODORO, S. H., 2016. Anais do III Congresso Brasileiro de Rochagem. Embrapa Solos - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. pp. 455. 8 a 11 de novembro. Pelotas: EMBAPA Clima Temperado; Brasília: EMBRAPA Cerrados. Assis: Triunfal Gráfica e Editora.
- BEISER, V., 2018, The world in a grain: the story of sand and how it transformed civilization. Riverhead books.
- BERGMANN, M.; HOFF, R.; SILVEIRA, C. A. P.; CRUZ, M. T. P., 2016, "Rochas com potencial para remineralização e correção de acidez de solos na parte oeste da região vitivinícola Campanha, RS, Brasil". In: FAUTH, G.; SILVEIRA, A. S. DA; BRUNO, M. D. R.; BUENO, G. V.; JUNIOR, F. C.; JELINEK, A. R.; WAICHEL, B. L. (eds.) Anais do 48º Congresso de Geologia: As geotécnicas e o século XXI, pp. 725, Porto Alegre, RS.
- BRASKEM, 2019. FOLHA DE DADOS. Disponível em: <file:///C:/Users/lukaf/Downloads/SHA7260-ptBR-ASTM.pdf>. Acessado em: 1 agosto 2018.
- CARVALHO, A. M. X. DE; DELIBERALI, D. DE C.; COSTA, M. D.; CARDOSO, I. M., Plantas, micorrizas e microbiota do solo na disponibilização de nutrientes de pós de rocha. Pp. 13–23. In: THEODORO, S. M. DE C. H.; MARTINS, É. DE S.; FERNANDES, M. M.; CARVALHO, A. M. X. de. 2013, Anais do II Congresso Brasileiro de Rochagem. Visconde do Rio Branco: Suprema.
- CASTILHOS, R. M. V.; MEURER, E. J., 2001, "Cinética de liberação de potássio em planossolo do estado do Rio Grande do Sul". Ciência Rural, v. 31, pp. 979–983.

- CEPURITIS, R.; JACOBSEN, S.; ONNELA, T., 2015, "Sand production with VSI crushing and air classification: Optimising fines grading for concrete production with micro-proportioning". *Minerals Engineering*, v. 78, pp. 1–14.
- CEPURITIS, R.; JACOBSEN, S.; PEDERSEN, B.; MØRTSELL, E., 2016, "Crushed sand in concrete – Effect of particle shape in different fractions and filler properties on rheology". *Cement and Concrete Composites*, v. 71, pp. 26–41.
- CHEARY, R. W.; COELHO, A., 1992, "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting". *Journal of Applied Crystallography*, v. 25, pp. 109–121.
- CUNHA, E. R.; TAVARES, L.M.M.; FILHO, R.D.T.; GONÇALVES, J.P.; ALMEIDA, S.L. 2005. Produção de Areia Manufaturada em Usina Piloto. In: II SUFFIB - Seminário: O Uso da Fração Fina da Britagem, v. 1. p. 1-9, São Paulo. Acessado em: 14 dezembro 2018. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2005/CAC00210005.pdf>>.
- CUNHA, E. R. da, 2014, Modelagem Mecanicista de Britadores de Impacto de Eixo Vertical. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- CURI, N.; KAMPF, N.; MARQUES, J. J., 2005, "Mineralogia e formas de potássio em solos do Brasil". *Potássio na agricultura brasileira*, pp. 71–92.
- DANA, J. D., 1944, *Manual of Mineralogy*. 15ª edição.
- DANIELSEN, S. W.; RUESLÄTTEN, H. G., 1984, "Feldspar and mica. Key minerals for fine aggregate quality". *Bulletin of the International Association of Engineering Geology*, v. 30, pp. 215–219.
- DAVIDOVITS, J., 1991, "Geopolymers: Inorganic polymeric new materials". *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, pp. 1633–1656.
- DE, P. L.; JAIN, V. K., 1977, "Use of micaceous sand for concrete and mortar". *Indian Concrete Journal*, v. 51, pp. 56–58. *Apud*: WAKIZAKA, Y., 2001, "Deterioration of concrete due to specific minerals". *Aggregates 2001 - Environment and Economy*, pp. 1–8.
- DEARMITT, C.; HANCOCK, M., 2003. "Filled thermoplastics". ROTHON, R.N. (ed.), *Particulate-Filled Polymer Composites*. Second Edi. Rapra Technology Limited. pp. 544.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J., 1992, *An introduction to the rock-forming minerals*. 2ª edição. Pearson Prentice Hall.

- DUARTE, I. N.; DE SOUSA, R. T. X.; KORNDORFER, G. H.; FONTOURA, P. R.; SOARES, R. A. B., 2012, "Biotita: Fonte de potássio para agricultura". *Bioscience Journal*, v. 28, suplemento 1, pp. 98–103.
- FIGUEIREDO, L. N., 2019, Estudo de incubação e avaliação dos basaltos alcalinos da Formação Paredão Grande, Cretáceo Superior, Mato Grosso, como remineralizadores de solos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso.
- GIANG, D. T. H.; PHENG, L. S., 2011, "Role of construction in economic development: Review of key concepts in the past 40 years". *Habitat International*, v. 35, pp. 118–125.
- GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D., 2007, "New inorganic polymeric materials from industrial solid wastes". *Proceedings of EMC*, pp. 16.
- GONÇALVES, J. P.; TAVARES, L. M.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M.R.; CUNHA, E. R., 2007, "Comparison of natural and manufactured fine aggregates in cement mortars". *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 924–932.
- GRECCO, M. F.; BAMBERG, L. A.; SILVEIRA, C. A. P.; MARTINAZZO, R.; BERGMANN, M.; PINTO, L. F. S., 2015, "Efeito Residual de Agrominerais Sobre a Concentração e Acumulados de Nutrientes K, Ca e Mg na Parte Aérea de Plantas de Aveia Preta (*Avena strigosa*)". In: XXXV Congresso brasileiro de ciência do solo, pp. 5, Natal, RN.
- GUTT, W.; NIXON, P. J., 1979, "Use of waste materials in the construction industry". *Matériaux et Constructions*, v. 12, pp. 255–306.
- HABELITZ, S.; CARL, G.; RÜSSEL, C.; THIEL, S.; GERTH, U.; SCHNAPP, J.-D.; JORDANOV, A.; KNAKE, H., 1997, "Mechanical properties of oriented mica glass ceramic". *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 220, pp. 291–298.
- HAWTHORNE, F. C.; OBERTI, R.; HARLOW, G. E.; MARESCH, W. V.; MARTIN, R. F.; SCHUMACHER, J. C.; WELCH, M. D., 2012, "Nomenclature of the amphibole supergroup". *American Mineralogist*, v. 97, pp. 2031–2048.
- HEILBRON, M.; EIRADO, L. G.; ALMEIDA, J., 2016. Geologia e recursos minerais do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais. Rio de Janeiro. Disponível em: <www.cprm.gov.br/geologiabasica>.
- HENIEGAL, A. M. A., 2016, "Effect of fine quarry waste on the mechanical and microstructures of green cement and geopolymer concrete". *Civil Engineering*, v. 97, pp. 42005–42014.

- INDEX MUNDI. 2019. Gráfico de Cloreto de potássio - Preço Mensal - Real brasileiro por Tonelada, período de dezembro de 2018 a novembro de 2019. Acessado Disponível em: <https://www.indexmundi.com/pt/pre%C3%A7os-de-mercado/?mercadoria=cloreto-de-pot%C3%A1ssio&meses=12&moeda=brl>
- IPNI, 2017. Consumo aparente de fertilizantes e matérias-primas em 2017. International Plant Nutrition Institute. São Paulo. Disponível em: <<http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#evolucao>>.
- KHANAM, P. N.; ALMAADEED, M. A. A., 2015, "Processing and characterization of polyethylene-based composites". *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, v. 1, pp. 63–79.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D., 2007, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry". *Minerals Engineering*, v. 20, pp. 1261–1277.
- KONDOLF, G. M., 1994, "Geomorphic and environmental effects of instream gravel mining". *Landscape and Urban Planning*, v. 28, pp. 225–243.
- KRUPA, I.; NOVÁK, I.; CHODÁK, I., 2004, "Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties". *Synthetic Metals*, v. 145, pp. 245–252.
- KULAIF, Y., 2014. "Areia para construção". LIMA, Thiers Muniz & NEVES, Carlos Augusto Ramos (eds.), *Sumário Mineral 2014*. 1ª edição. Brasília, DF: DNPM. pp. 32–33.
- LAGERBLAD, B.; GRAM, H.-E.; WESTERHOLM, M., 2014, "Evaluation of the quality of fine materials and filler from crushed rocks in concrete production". *Construction and Building Materials*, v. 67, pp. 121–126.
- LAPČÍK, L.; MAÑAS, D.; LAPČÍKOVÁ, B.; VAŠINA, M.; STANĚK, M.; ČÉPE, K.; VLČEK, J.; WATERS, K. E.; GREENWOOD, R. W.; ROWSON, N. A., 2018, "Effect of filler particle shape on plastic-elastic mechanical behavior of high density poly(ethylene)/mica and poly(ethylene)/wollastonite composites". *Composites Part B: Engineering*, v. 141, pp. 92–99.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; MELAMED, R.; NETO, J. F., 2009, *Fertilizantes: Agroindústria e sustentabilidade*. 1ª edição. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCT. Acessado em: 22 de outubro 2018.
- LIANG, J.-Z.; YANG, Q.-Q., 2007, "Mechanical, thermal, and flow properties of HDPE–mica composites". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 20, pp. 225–236.

- LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R., 2018. Sumário Mineral - 2016. Brasília, DF. Acessado em: 22 outubro 2018. Disponível em: <<http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016>>.
- LOPES, J.; RUDDOCK, L.; RIBEIRO, F. L., 2002, "Investment in construction and economic growth in developing countries". Building Research & Information, v. 30, pp. 152–159.
- LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JR., H., 2016, "Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos". Scientia cum Industria, v. 4, pp. 48.
- LUMEX, 2001. Manual: Pyro-915+ Attachment for Mercury Analyzer RA-915+. Acessado em: 4 de novembro 2019. Disponível em: <<https://www.ohiolumex.com/pyro-915-attachment>>.
- LUZ, A. B.; SILVA, D. D. S., 2008, "Aplicação do flogopitito como fertilizante de liberação lenta de potássio". XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, pp. 535–541.
- MALCOM, F.; GEORGE, H., 1982, "Properties and economics of mica-reinforced plastics related to processing conditions". Polymer Composites, v. 3, pp. 218–229.
- MALIK, T. M., 1991. Polymer bulletin morphological and mechanical studies of surface treated mica reinforced high density polyethylene. Acessado em: 2 maio 2019. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF00313228.pdf>>.
- MANNING, D. A. C., 1995, Introduction to industrial minerals. 1ª edição. SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.
- MANSUR, K. L.; CARVALHO, I. S.; DELPHIM, C. F. M.; BARROSO, E. V., 2008, "O gnaïsse facoidal: A mais carioca das rochas". Anuário do Instituto de Geociências, v. 31, pp. 9–22.
- MAPA, 2016. "Instrução Normativa nº 05". 2016. Brasil: Acessado em: 25 outubro 2018. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>>.

- MARTINS, E. D. S.; OLIVEIRA, C. G. DE; RESENDE, A. V. DE; MATOS, M. S. F. DE, 2008, "Agrominerais – Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura". Rochas e Minerais Industriais, pp. 205–223.
- MARTINS, E. D. S.; THEODORO, S. H., 2010. "I Congresso Brasileiro de Rochagem". 2010. 21 a 24 de setembro de 2009. Distrito Federal: Embrapa Cerrados.
- MARTINS, V.; GONÇALVES, A. S. F.; MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; MARTINS, É. de S., 2015, "Solubilização de potássio em misturas de verdete e calcário tratadas termoquimicamente". Pesquisa Agropecuária Tropical, v. 45, pp. 66–72.
- MDIC, 2019. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Sítio da internet. Balança comercial. Acesso em 14 de outubro de 2019. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/index.php/comercio-exterior>>.
- MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B., 2009, Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, INC.
- MICELI, H.; ROSSI, M. G.; NEUMANN, R.; TAVARES, L. M., 2017, "Contaminant removal from manufactured fine aggregates by dry rare-earth magnetic separation". Minerals Engineering, v. 113, pp. 15–22.
- MME, 2009. Relatório Técnico 31 – Perfil de Areia para a Construção Civil, Brasília, Brasil. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P22_RT31_Perfil_de_areia_para_construcao_civil.pdf/9745127c-6fdc-4b9f-9eda-13fa0146d27d>.
- MONTE, M.; Bernardo, A.; Paiva, P.; Souza-Barros, F. de, 2010. Caracterização e propriedades de liberação lenta de nutrientes de um concentrado zeolítico brasileiro. Pp. 121–127 In: MARTINS, E. D. S.; THEODORO, S. H., 2010. "I Congresso Brasileiro de Rochagem". 2010. Distrito Federal: Embrapa Cerrados.
- MUKAI, H.; TAMURA, K.; KIKUCHI, R.; TAKAHASHI, Y.; YAITA, T.; KOGURE, T., 2018, "Cesium desorption behavior of weathered biotite in Fukushima considering the actual radioactive contamination level of soils". Journal of Environmental Radioactivity, v. 190–191, pp. 81–88.
- MUNEMASSA, Y., 2015. Processo para obtenção de cloreto de potássio a partir de biotita e uso do cloreto de potássio assim obtido como fertilizante. BR 102015025388-5 A2. 2015. Brasil.

- NASCIMENTO, M., 2004, Desenvolvimento de método para extração de potássio a partir de feldspato potássico. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- NETO, F. K.; GRONCHI, C. C.; SAAD, I. F. S. D.; CUNHA, I. A.; POSSEBON, J.; TEIXEIRA, M. M.; AMARAL, N. C., 2010, Sílica manual do trabalhador. 2ª edição. Fundacentro.
- NEWMAN, S.; MEYER, F. J., 1980, "Mica composites of improved strength". *Polymer Composites*, v. 1, pp. 37–43.
- NOHARA, E. L., 2003, Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica.
- PADMALAL, D.; MAYA, K., 2014, Sand mining: Environmental impacts and selected case studies. Springer Netherlands. *Environmental Science and Engineering*.
- PARREIRA, H. M. T. B., 2016, Remoção de biotita em areias de brita utilizando separador magnético de alta intensidade a seco. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- PEREIRA, J. J., 2007, Caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de microondas via medidas de permissividade e permeabilidade complexas na banda X. Dissertação de Mestrado. Universidade de Taubaté.
- PEREIRA, C. G.; CASTRO-GOMES, J.; OLIVEIRA, L. P. DE, 2008, "Influence of natural coarse aggregate size, mineralogy and water content on the permeability of structural concrete". *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 602–608.
- PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; WIEWIÓRA, A.; DRAPAA, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A., 2006, "The effect of sonication on dioctahedral and trioctahedral micas". *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, pp. 61–67.
- PIZZA, P. D`A. DE T.; FRANÇA, S. C. A.; BERTOLINO, L. C., 2010, "Caracterização mineralógica de fontes alternativas para potássio". In: *Anais da Jornada De Iniciação Científica*, pp. 7, Rio de Janeiro,
- PUKÁNSZKY, B., 2016, "Mineral Filled Polymers". *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, pp. 1–6.
- QUARESMA, L. F., 2009. Relatório Técnico 30 – Perfil de Brita para a Construção Civil. Brasília, Brasil. Acessado em: 7 novembro 2018. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P22_RT30_Perfil_de_brita_para_construcao_civil.pdf/01c75ac7-ecd2-4d85-a127-3ecddecb2a31>.

- RAMOA, S. D. A. S.; BARRA, G. M. O.; MERLINI, C.; LIVI, S.; SOARES, B. G.; PEGORETTI, A., 2018, "Electromagnetic interference shielding effectiveness and microwave absorption properties of thermoplastic polyurethane/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites". *Polymers for Advanced Technologies*, v. 29, pp. 1377–1384.
- RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SCHMIDT, B.; RIO, J.; SOUSA-COUTINHO, J., 2013, "Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability". *Construction and Building Materials*, v. 47, pp. 1001–1009.
- RESENDE, Á. V. DE; NETO, A. E. F.; MARTINS, É. DE S.; HURTADO, S. M.L C.; OLIVEIRA, C. G. DE; SENA, M. C. DE, 2012. *Protocolo de Avaliação Agronômica de Rochas e Produtos Derivados como Fontes de Nutrientes às Plantas ou Condicionadores de Solo*. Sete Lagoas, MG. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/70059/1/doc-143.pdf>>.
- RIEDER, M.; CAVAZZINI, G.; D'YAKONOV, Y. S.; FRANK-KAMENETSKII, V. A.; GOTTARDI, G.; GUGGENHEIM, S.; KOVAL', P. V.; MÜLLER, G.; NEIVA, A. M. R.; RADOSLOVICH, E. W.; ROBERT, J. L.; SASSI, F. P.; TAKEDA, H.; WEISS, Z.; WONES, D. R., 1998, "Nomenclature of the micas". *The Canadian Mineralogist*, v. 36, pp. 905–912.
- ROTHON, R.; DEARMITT, C., 2017. "Fillers (Including Fiber Reinforcements)". Oxford, Reino Unido. GILBERT, Marianne (ed.), *Brydson's Plastics Materials*. 8ª edição.: Butterworth-Heinemann. pp. 169–204.
- SAKTHIVEL, P. B.; RAMYA, C.; RAJA, M., 2013, "An innovative method of replacing river sand by quarry dust waste in concrete for sustainability". *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 4, pp. 246–249.
- SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A., 2007, *Tratamento de Minérios - Práticas Laboratoriais*. CETEM/MCT.
- SÁNCHEZ-SOTO, M.; ROSSA, A.; SÁNCHEZ, A. J.; GÁMEZ-PÉREZ, J., 2008, "Blends of HDPE wastes: Study of the properties". *Waste Management*, v. 28, pp. 2565–2573.
- SANTOS, L. S. DOS; ALMEIDA, S. L. M. DE, 2007, "Areia artificial para uso em construção civil". In: *I Jornada do Programa de Capacitação Interna*, pp. 6, Rio de Janeiro. CETEM.

- SANTOS, S. F., 2009, Síntese de pigmentos perolizados a base de mica muscovita do Seridó. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SANTOS, T. F. DOS, 2017, Substituição da areia natural por areia de britagem de rochas basálticas para argamassas de assentamento. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Centro Universitário Univates.
- SANTOS, W. O.; MATTIOLLO, E. M.; COSTA, L. M. DA; ABRAHÃO, W. A. P., 2015a, "Characterization of verdete rock as a potential source of potassium". *Revista Ceres*, v. 62, pp. 392–400.
- SANTOS, W. O.; MATTIOLLO, E. M.; DA COSTA, L. M.; ABRAHÃO, W. A. P.; DE NOVAIS, R. F., CANTARUTTI, R. B., 2015b, "Thermal and chemical solubilization of verdete for use as potassium fertilizer". *International Journal of Mineral Processing*, v. 140, pp. 72–78.
- SERNA, H. A. DE LA; REZENDE, M. M., 2009. "Agregados para a Construção Civil". RODRIGUES, Antônio Fernando da Silva (ed.), *Sumário Mineral do Brasil*. 1ª edição. Brasília, DF: DNPM/MME. pp. 602–635.
- DA SILVA, A. D. A. S.; SAMPAIO, J. A.; DA LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C.A.; RONCONI, C. M., 2013, "Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: Exploring the viability of using crushed phlogopite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, pp. 1366–1372.
- SILVA, J. F. DA; NETO, J. P. S. N.; GOMES, J. C. M.; LIMA, W. A.; SILVA, L. C. A.; CONCEIÇÃO, H., 2006, "Avaliação do Flogopitito como Fonte Alternativa de Potássio na Cultura do Feijão em Latossolo do Cerrado Baiano". *Revista Espaço & Geografia*, v. 9, pp. 293–310.
- SILVA, L. S.; DEMETRIO, J. C. C.; DEMETRIO, F. J. C., 2015. "Concreto sustentável: substituição da areia natural por pó de brita para confecção de concreto simples". 2015. São Paulo: Acessado em: 15 outubro 2018. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/fifth/files/sessoes/5A/1/silva_Is_et_al_academic.pdf>.
- SILVA, V. A.; MARCHI, G.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. DE; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G., 2008, "Kinetics of K release from soils of Brazilian coffee regions: effect of organic acids". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, pp. 533–540.

- SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V., 2016, "A review on properties of sustainable concrete using granite dust as replacement for river sand". *Journal of Cleaner Production*, v. 126, pp. 74–87.
- SOARES, B. G., 2018, "Ionic liquid: A smart approach for developing conducting polymer composites". *Journal of Molecular Liquids*, v. 262, pp. 8–18.
- SONG, S. K.; HUANG, P. M., 1988, "Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids". *Soil Science Society of America Journal*, v. 52, pp. 383.
- SOUSA, L. D. A. DE S., 2012, *Cinética de liberação do potássio em rejeito de mineração de vermiculita para o fortalecimento do solo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.*
- SREEKANTH, M. S.; BAMBOLE, V. A.; MHASKE, S. T.; MAHANWAR, P. A., 2009, "Effect of concentration of mica on properties of polyester thermoplastic elastomer composites". *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 08, pp. 271–282.
- STRAATEN P.V. Farming with rocks and minerals: challenges and opportunities. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 2006; 78(4);731-747
- TCHADJIÉ, L. N.; DJOBO, J. N. Y.; RANJBAR, N.; TCHAKOUTÉ, H.K.; KENNE, B.B.D.; ELIMBI, A.; NJOPWOUO, D., 2016, "Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis". *Ceramics International*, v. 42, pp. 3046–3055.
- THEODORO, S. M. DE C. H.; MARTINS, É. DE S.; FERNANDES, M. M.; CARVALHO, A. M. X. de, 2013. "Anais do II Congresso Brasileiro de Rochagem". pp. 399. 12 a 17 de maio de 2013. Visconde do Rio Branco: Suprema. Poços de Caldas, Minas Gerais.
- TROTIGNON, J. P.; SANSCHAGRIN, B.; PIPERAUD, M.; VERDU, J., 1982, "Mechanical properties of mica-reinforced polypropylene composites". *Polymer Composites*, v. 3, pp. 230–238.
- UNEP, 2014. "Sand, rare than one thinks". 2014. United Nations Environment Programme (UNEP). Acessado em: 7 novembro 2018. Disponível em: <https://na.unep.net/geas/archive/pdfs/GEAS_Mar2014_Sand_Mining.pdf>.
- VALVERDE, F. M.; KIYOTANI, M. A., 1986, "Mineração em áreas urbanas". *Área Livre - Brasil Mineral*, pp. 31–36.

- VARADACHARI, C., 1997, "Potash fertilizer from biotite". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 4768–4773.
- VASSALO, É. A. DE S., 2013, Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado. *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.*
- VENANCIO, J.; MANSUR, H.; MANSUR, A., 2009, "Aproveitamento de resíduo de sedimentação de barragem de indústria mineradora na produção de geopolímeros". In: CONGRESSO, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. (ed.) 64º Congresso da ABM anais: 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG. Brasil,
- VERBEEK, J.; CHRISTOPHER, M., 2012, "Mica-reinforced polymer composites". *Polymer Composites*, v. 1, pp. 673–713.
- VOLA, G.; MARCHI, M., 2009, "Mineralogical and petrographic quantitative analysis of a recycled aggregate from quarry wastes. The Luserna stone case-study". In: 12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials (EMABM 2009), Alemanha, August.
- WAKIZAKA, Y., 2001, "Deterioration of concrete due to specific minerals". *Aggregates 2001 - Environment and Economy*, pp. 1–8.
- WEBMINERAL, 2019. 1997-2014 by David Barthelmy. Search Mineralogy Database. Acesso em 10 de fevereiro de 2019. Disponível em: <<http://www.webmineral.com/cgi-bin/search/search.pl>>.
- WELZ, B.; SPERLING, M., 1999, Atomic absorption spectrometry. 3ª edição. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W., 2010, "Abbreviations for names of rock-forming minerals". *American Mineralogist*, v. 95, pp. 185–187.
- WINTER, O. D., 2001, An introduction to metamorphic igneous and petrology. 1ª edição. Prentice-Hall Inc.
- XANTHOS, M., 2010, Functional Fillers for Plastics. 2ª edição. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- XIA, L.; WU, H.; GUO, S.; SUN, X.; LIANG, W., 2016, "Enhanced sound insulation and mechanical properties of LDPE/mica composites through multilayered distribution and orientation of the mica". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 81, pp. 225–233.

- XU, X.; LIU, W.; LI, Y.; WANG, Y.; YUAN, Q.; CHEN, J.; MA, R.; XIANG, F.; WANG, H., 2018, "Flexible mica films for high-temperature energy storage". *Journal of Materiomics*, v. 4, pp. 173–178.
- YANG, R.; YU, J.; LIU, Y.; WANG, K., 2005, "Effects of inorganic fillers on the natural photo-oxidation of high-density polyethylene". *Polymer Degradation and Stability*.
- YATES, S. F.; DEFILIPPI, I.; GAITA, R.; CLEARFIELD, A.; BORTUN, L.; BORTUN, A., 2000. Process for preparing chemically modified micas for removal of cesium salts from aqueous solution. Número da patente: 6.114.269. 2000. Estados Unidos da América.

ANEXO I

Cálculo usado para determinação de massa a ser adicionada na mistura para geração dos compósitos (Grupo 1)

<i>Fator de preenchimento</i>	0,7		Células a serem preenchidas
Vol. ROLLER (cm ³)	69		Células associadas pelo solver
V utilizado (cm ³)	48,3		Massas a serem pesadas

OBS: Densidades estimadas, obtidas em datasheets

PE-01A				Rotor	ROLLER
Temperatura (°C)	160	rpm	90	Tempo (min)	10
Componente	Descrição	%wt	Massa (g)	ρ (g/cm ³)	Volume (cm ³)
Resina	PE	0,95	36,10	0,941	38,37
Carga	Poli 01 A	0,05	1,90	2,7	0,70
			38,00	TOTAL	39,07
PE-02A				Rotor	ROLLER
Temperatura (°C)	160	rpm	90	Tempo (min)	10
Componente	Descrição	%wt	Massa (g)	ρ (g/cm ³)	Volume (cm ³)
Resina	PE	0,95	36,10	0,941	38,37
Carga	Poli 01 A	0,05	1,90	3	0,63
			38,00	TOTAL	39,00
PE-02B				Rotor	ROLLER
Temperatura (°C)	160	rpm	90	Tempo (min)	10
Componente	Descrição	%wt	Massa (g)	ρ (g/cm ³)	Volume (cm ³)
Resina	PE	0,95	36,10	0,941	38,37
Carga	Poli 01 A	0,05	1,90	3	0,63
			38,00	TOTAL	39,00

ANEXO II

Dados extraídos das curvas dos corpos-de-prova do grupo 1

Amostra	Corpo-de-prova	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)
PEAD Puro	3	95,18	14,28	24,1	10,49
	4	126,16	15,56	24,48	10,71
	5	129,17	15,34	24,74	10,45
PE01A	3	75,48	13,47	25,31	9,91
	4	88,33	14,43	24,24	10,48
	5	81,92	14,01	24,15	10,31
	6	131,47	14,33	22,65	10,13
PE02A	7	144,5	13,82	22,93	10,15
	8	181,35	15,26	23,52	9,91
	9	120,07	13,08	24,06	10,67
	10	201,52	15,48	23,9	9,98
	11	116,13	14,74	24,1	10,64
	12	62,74	14,93	23,64	10,41
PE02B	13	124,49	14,78	26,36	10,12
	14	171,7	16,17	24,37	9,71
	15	225,37	15,99	24,33	10,07
	16	149,31	13,86	24,34	10,02
	17	120,45	15,84	24,24	9,56

ANEXO III

Dados extraídos das curvas dos corpos-de-prova do grupo 2

Amostra	Corpo-de-prova	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)
PEAD Puro 2	2	147,01	16,32	26,09	10,08
	3	157,22	16,24	25,7	9,65
	4	68,95	13,3	27,49	9,8
	5	88,43	15,03	25,2	9,85
	6	71,16	13,88	26,92	10,08
Poli02B-5	7	304,01	14,55	24,97	10,09
	8	271,36	14,54	24,39	9,74
	9	225,87	14,95	24,47	11,87
	10	73,46	14,4	22,82	9,82
	11	320,84	14,98	24,82	11,16
Poli02C-5	31	248,74	17,24	26,91	8,98
	32	235,74	17,46	27,07	8,92
	33	241,97	17,8	26,6	8,94
	34	235,88	17,12	26,02	8,89
	35	194,74	15,92	26,54	9,35

ANEXO IV

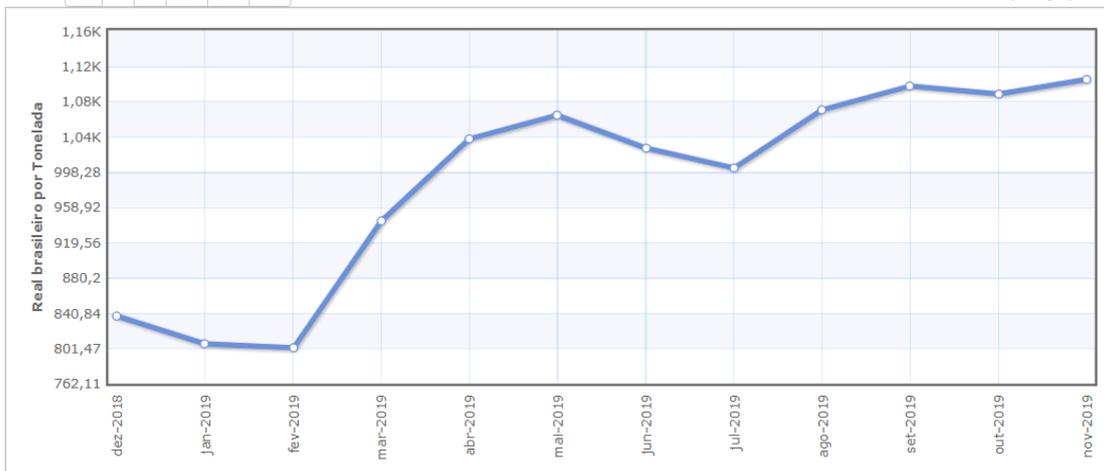
Dados obtidos no site INDEX MUNDI

Início > Preços das Mercadorias > Cloreto de potássio

Cloreto de potássio Preço Mensal - Real brasileiro por Tonelada

Gama 6m 1a 5a 10a 15a 20a

dez 2018 - nov 2019: 263,108 (31,41%)



Descrição: Cloreto de potássio, grado standard, spot, f.o.b. Vancouver

Unidade: Real brasileiro por Tonelada

Moeda: Real brasileiro

Compare to: Nothing

Fonte: Fertilizer Week; Fertilizer International; World Bank.

Veja também: [Agricultural production statistics](#)

Mês	Preço	Taxa de variação
dez 2018	837,59	-
jan 2019	805,90	-3,78%
fev 2019	802,22	-0,46%
mar 2019	944,16	17,69%
abr 2019	1.034,27	9,54%
mai 2019	1.062,00	2,68%
jun 2019	1.024,36	-3,54%
jul 2019	1.002,91	-2,09%
ago 2019	1.067,15	6,41%
set 2019	1.093,61	2,48%
out 2019	1.085,52	-0,74%
nov 2019	1.100,70	1,40%

[Exportar tabela para o Excel](#)

ANEXO V

Fórmulas químicas e composição teórica obtidas no site webmineral.com

Principais micas que compõe o rejeito em estudo:

Flogopita

General Phlogopite Information																																														
<input checked="" type="checkbox"/> Chemical Formula:	KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (F,OH) ₂																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Composition:	Molecular Weight = 419.25 gm <table border="1"> <tr><td>Potassium</td><td>9.33 %</td><td>K</td><td>11.23 %</td><td>K₂O</td></tr> <tr><td>Magnesium</td><td>17.39 %</td><td>Mg</td><td>28.84 %</td><td>MgO</td></tr> <tr><td>Aluminum</td><td>6.44 %</td><td>Al</td><td>12.16 %</td><td>Al₂O₃</td></tr> <tr><td>Silicon</td><td>20.10 %</td><td>Si</td><td>42.99 %</td><td>SiO₂</td></tr> <tr><td>Hydrogen</td><td>0.24 %</td><td>H</td><td>2.15 %</td><td>H₂O</td></tr> <tr><td>Oxygen</td><td>41.98 %</td><td>O</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Fluorine</td><td>4.53 %</td><td>F</td><td>4.53 %</td><td>F</td></tr> <tr><td>-</td><td>- %</td><td>F</td><td>-1.91 %</td><td>-O=F₂</td></tr> <tr><td colspan="2">100.00 %</td><td colspan="2">100.00 %</td><td>= TOTAL OXIDE</td></tr> </table>	Potassium	9.33 %	K	11.23 %	K ₂ O	Magnesium	17.39 %	Mg	28.84 %	MgO	Aluminum	6.44 %	Al	12.16 %	Al ₂ O ₃	Silicon	20.10 %	Si	42.99 %	SiO ₂	Hydrogen	0.24 %	H	2.15 %	H ₂ O	Oxygen	41.98 %	O			Fluorine	4.53 %	F	4.53 %	F	-	- %	F	-1.91 %	-O=F ₂	100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE
Potassium	9.33 %	K	11.23 %	K ₂ O																																										
Magnesium	17.39 %	Mg	28.84 %	MgO																																										
Aluminum	6.44 %	Al	12.16 %	Al ₂ O ₃																																										
Silicon	20.10 %	Si	42.99 %	SiO ₂																																										
Hydrogen	0.24 %	H	2.15 %	H ₂ O																																										
Oxygen	41.98 %	O																																												
Fluorine	4.53 %	F	4.53 %	F																																										
-	- %	F	-1.91 %	-O=F ₂																																										
100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE																																										
<input checked="" type="checkbox"/> Empirical Formula:	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F(OH)																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Environment:	Contact and regional metamorphic limestones and dolomites. Ultramafic igneous rocks.																																													
<input checked="" type="checkbox"/> IMA Status:	Valid Species (Pre-IMA) 1841																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Locality:	St. Lawrence Co., at Edwards, New York, USA. Link to MinDat.org Location Data.																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Name Origin:	From the Greek flogopos - "resembling fire."																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Name Pronunciation:	Phlogopite + Pronunciation																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Synonym:	Magnesium Mica																																													

Annita

General Annite Information																																														
<input checked="" type="checkbox"/> Chemical Formula:	KFe ²⁺ ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Composition:	Molecular Weight = 512.88 gm <table border="1"> <tr><td>Potassium</td><td>7.62 %</td><td>K</td><td>9.18 %</td><td>K₂O</td></tr> <tr><td>Aluminum</td><td>5.26 %</td><td>Al</td><td>9.94 %</td><td>Al₂O₃</td></tr> <tr><td>Iron</td><td>32.67 %</td><td>Fe</td><td>42.03 %</td><td>FeO</td></tr> <tr><td>Silicon</td><td>16.43 %</td><td>Si</td><td>35.15 %</td><td>SiO₂</td></tr> <tr><td>Hydrogen</td><td>0.29 %</td><td>H</td><td>2.63 %</td><td>H₂O</td></tr> <tr><td>Oxygen</td><td>35.87 %</td><td>O</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Fluorine</td><td>1.85 %</td><td>F</td><td>1.85 %</td><td>F</td></tr> <tr><td>-</td><td>- %</td><td>F</td><td>-0.78 %</td><td>-O=F₂</td></tr> <tr><td colspan="2">100.00 %</td><td colspan="2">100.00 %</td><td>= TOTAL OXIDE</td></tr> </table>	Potassium	7.62 %	K	9.18 %	K ₂ O	Aluminum	5.26 %	Al	9.94 %	Al ₂ O ₃	Iron	32.67 %	Fe	42.03 %	FeO	Silicon	16.43 %	Si	35.15 %	SiO ₂	Hydrogen	0.29 %	H	2.63 %	H ₂ O	Oxygen	35.87 %	O			Fluorine	1.85 %	F	1.85 %	F	-	- %	F	-0.78 %	-O=F ₂	100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE
Potassium	7.62 %	K	9.18 %	K ₂ O																																										
Aluminum	5.26 %	Al	9.94 %	Al ₂ O ₃																																										
Iron	32.67 %	Fe	42.03 %	FeO																																										
Silicon	16.43 %	Si	35.15 %	SiO ₂																																										
Hydrogen	0.29 %	H	2.63 %	H ₂ O																																										
Oxygen	35.87 %	O																																												
Fluorine	1.85 %	F	1.85 %	F																																										
-	- %	F	-0.78 %	-O=F ₂																																										
100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE																																										
<input checked="" type="checkbox"/> Empirical Formula:	KFe ²⁺ ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) _{1.5} F _{0.5}																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Environment:	In magnesium-poor igneous and metamorphic rocks.																																													
<input checked="" type="checkbox"/> IMA Status:	Valid Species (Pre-IMA) 1863																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Locality:	In the USA, from Cape Ann, east of Rockport, Essex Co., Massachusetts, and on Pikes Peak, El Paso Co., Colorado. From Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. Link to MinDat.org Location Data.																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Name Origin:	For the first noted occurrence at Cape Ann, Massachusetts, USA.																																													
<input checked="" type="checkbox"/> Name Pronunciation:	Annite																																													

Muscovita

General Muscovite Information																																									
<input checked="" type="checkbox"/> Chemical Formula:	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Composition:	Molecular Weight = 398.71 gm <table border="1"> <tr><td>Potassium</td><td>9.81 %</td><td>K</td><td>11.81 %</td><td>K₂O</td></tr> <tr><td>Aluminum</td><td>20.30 %</td><td>Al</td><td>38.36 %</td><td>Al₂O₃</td></tr> <tr><td>Silicon</td><td>21.13 %</td><td>Si</td><td>45.21 %</td><td>SiO₂</td></tr> <tr><td>Hydrogen</td><td>0.46 %</td><td>H</td><td>4.07 %</td><td>H₂O</td></tr> <tr><td>Oxygen</td><td>47.35 %</td><td>O</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>Fluorine</td><td>0.95 %</td><td>F</td><td>0.95 %</td><td>F</td></tr> <tr><td>-</td><td>- %</td><td>F</td><td>-0.40 %</td><td>-O=F₂</td></tr> <tr><td colspan="2">100.00 %</td><td colspan="2">100.00 %</td><td>= TOTAL OXIDE</td></tr> </table>	Potassium	9.81 %	K	11.81 %	K ₂ O	Aluminum	20.30 %	Al	38.36 %	Al ₂ O ₃	Silicon	21.13 %	Si	45.21 %	SiO ₂	Hydrogen	0.46 %	H	4.07 %	H ₂ O	Oxygen	47.35 %	O			Fluorine	0.95 %	F	0.95 %	F	-	- %	F	-0.40 %	-O=F ₂	100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE
Potassium	9.81 %	K	11.81 %	K ₂ O																																					
Aluminum	20.30 %	Al	38.36 %	Al ₂ O ₃																																					
Silicon	21.13 %	Si	45.21 %	SiO ₂																																					
Hydrogen	0.46 %	H	4.07 %	H ₂ O																																					
Oxygen	47.35 %	O																																							
Fluorine	0.95 %	F	0.95 %	F																																					
-	- %	F	-0.40 %	-O=F ₂																																					
100.00 %		100.00 %		= TOTAL OXIDE																																					
<input checked="" type="checkbox"/> Empirical Formula:	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1.8} F _{0.2}																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Environment:	Granites and pegmatites.																																								
<input checked="" type="checkbox"/> IMA Status:	Valid Species (Pre-IMA) 1850																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Locality:	Common world wide. Link to MinDat.org Location Data.																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Name Origin:	From Muscovy glass, alluding to the Russian province of Muscovy.																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Name Pronunciation:	Muscovite + Pronunciation																																								
<input checked="" type="checkbox"/> Synonym:	Binnite (Ba) Fuchsite (Cr) Isinglass Potash Mica																																								

Feldspatos potássicos mais comuns, que possivelmente predominam no rejeito em estudo.

Ortoclásio

General Orthoclase Information																										
<input checked="" type="checkbox"/> Chemical Formula:	KAlSi ₃ O ₈																									
<input checked="" type="checkbox"/> Composition:	Molecular Weight = 278.33 gm <table border="0"> <tr> <td>Potassium</td> <td>14.05 %</td> <td>K</td> <td>16.92 %</td> <td>K₂O</td> </tr> <tr> <td>Aluminum</td> <td>9.69 %</td> <td>Al</td> <td>18.32 %</td> <td>Al₂O₃</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>30.27 %</td> <td>Si</td> <td>64.76 %</td> <td>SiO₂</td> </tr> <tr> <td>Oxygen</td> <td>45.99 %</td> <td>O</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>100.00 %</td> <td></td> <td>100.00 %</td> <td>= TOTAL OXIDE</td> </tr> </table>	Potassium	14.05 %	K	16.92 %	K ₂ O	Aluminum	9.69 %	Al	18.32 %	Al ₂ O ₃	Silicon	30.27 %	Si	64.76 %	SiO ₂	Oxygen	45.99 %	O				100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE
Potassium	14.05 %	K	16.92 %	K ₂ O																						
Aluminum	9.69 %	Al	18.32 %	Al ₂ O ₃																						
Silicon	30.27 %	Si	64.76 %	SiO ₂																						
Oxygen	45.99 %	O																								
	100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE																						
<input checked="" type="checkbox"/> Empirical Formula:	KAlSi ₃ O ₈																									
<input checked="" type="checkbox"/> Environment:	Intrusive and extrusive igneous, and metamorphic rocks.																									
<input checked="" type="checkbox"/> IMA Status:	Valid Species (Pre-IMA) 1823																									
<input checked="" type="checkbox"/> Locality:	Common world wide occurrences. Link to MinDat.org Location Data.																									
<input checked="" type="checkbox"/> Name Origin:	From the Greek orthos - "right" and kalo - "I cleave" in allusion to the mineral's right angle of good cleavage.																									
<input checked="" type="checkbox"/> Name Pronunciation:	Orthoclase + Pronunciation <input type="text" value=""/>																									
<input checked="" type="checkbox"/> Synonym:	Adularia Orthose																									

Micoclínio

General Microcline Information																										
<input checked="" type="checkbox"/> Chemical Formula:	KAlSi ₃ O ₈																									
<input checked="" type="checkbox"/> Composition:	Molecular Weight = 278.33 gm <table border="0"> <tr> <td>Potassium</td> <td>14.05 %</td> <td>K</td> <td>16.92 %</td> <td>K₂O</td> </tr> <tr> <td>Aluminum</td> <td>9.69 %</td> <td>Al</td> <td>18.32 %</td> <td>Al₂O₃</td> </tr> <tr> <td>Silicon</td> <td>30.27 %</td> <td>Si</td> <td>64.76 %</td> <td>SiO₂</td> </tr> <tr> <td>Oxygen</td> <td>45.99 %</td> <td>O</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>100.00 %</td> <td></td> <td>100.00 %</td> <td>= TOTAL OXIDE</td> </tr> </table>	Potassium	14.05 %	K	16.92 %	K ₂ O	Aluminum	9.69 %	Al	18.32 %	Al ₂ O ₃	Silicon	30.27 %	Si	64.76 %	SiO ₂	Oxygen	45.99 %	O				100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE
Potassium	14.05 %	K	16.92 %	K ₂ O																						
Aluminum	9.69 %	Al	18.32 %	Al ₂ O ₃																						
Silicon	30.27 %	Si	64.76 %	SiO ₂																						
Oxygen	45.99 %	O																								
	100.00 %		100.00 %	= TOTAL OXIDE																						
<input checked="" type="checkbox"/> Empirical Formula:	KAlSi ₃ O ₈																									
<input checked="" type="checkbox"/> Environment:	Granitic pegmatites, hydrothermal and metamorphic rocks.																									
<input checked="" type="checkbox"/> IMA Status:	Valid Species (Pre-IMA) 1830																									
<input checked="" type="checkbox"/> Locality:	Common world wide occurrences. Link to MinDat.org Location Data.																									
<input checked="" type="checkbox"/> Name Origin:	From the Greek mikron - "little" and klinein - "to stoop."																									
<input checked="" type="checkbox"/> Name Pronunciation:	Microcline + Pronunciation <input type="text" value=""/>																									
<input checked="" type="checkbox"/> Synonym:	Amazonstone - green																									