

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL EM CARBONATO GERADO NA MINERAÇÃO DE NIÓBIO

Rafaella M. Ayllon, Jefferson K. Torrecilha e Paulo Sérgio Cardoso Silva

Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP
rafaellayllon@gmail.com

RESUMO

O armazenamento de rejeitos provenientes de atividades antrópicas é uma preocupação devido a possíveis problemáticas ambientais. A CNEN define indústrias NORM, como aquelas que lidam com materiais radioativos de origem natural, incluindo os processos de transformação de matérias-primas que podem ocasionar um aumento na concentração não intencional dos radionuclídeos naturais. A obtenção de nióbio é proveniente da mineração de rochas sendo um metal de importância econômica devido a sua utilização em ligas para melhorar as propriedades físicas de aços. O resíduo da mineração do nióbio contém traços de radionuclídeos que devem ser armazenados cumprindo as normas estabelecidas enquanto as indústrias NORM, responsáveis pela mineração, buscam alternativas para sua utilização. O resíduo de interesse deste trabalho é um carbonato obtido

por meio da extração de nióbio e o Brasil não possui normas sobre os limites que possibilitem o uso deste material. O estudo busca apresentar a concentração dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Yb e Zn presentes no carbonato, que foram obtidas por análise instrumental de ativação de nêutrons, utilizando o reator IEA-R1. As amostras foram bombardeadas com nêutrons térmicos, sob um fluxo da ordem de 10^{12} n $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ por oito horas. A técnica apresenta alta sensibilidade para detecção de quantidades traço e não necessita de grandes quantidades de amostras.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande patrimônio mineral e sua exploração tem alta importância na matriz econômica do país. A indústria extrativa mineral foi impulsionada por altos investimentos desde o início do século XX e o Brasil é o principal produtor mundial de nióbio (Nb) e tântalo (Ta), o segundo na produção de magnesita, o terceiro na extração de minério de ferro (Fe), bauxita, grafita e crisotila, tendo também destaque na produção de rochas ornamentais e revestimentos [1].

A atividade mineradora faz parte do PIB nacional e fornece insumos para diversos setores industriais. Historicamente, a mineração faz parte da biografia nacional e a ocupação territorial tem se amplificado em virtude da ampla variedade de recursos naturais existentes desde a década de 1970 [2].

Contudo, a extração de um mineral provoca vulnerabilidade socioambiental, a qual se diferencia de outras atividades antrópicas [3], devido à geração de resíduos que devem ser armazenados adequadamente para mitigar problemáticas socioambientais. Portanto, a questão ambiental é um importante desafio na área da mineração.

Nos últimos anos os resíduos provenientes de mineração aumentaram não apenas em quantidade, mas também em diversidade. A Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), traz em seu Capítulo II, Art. 3º, as definições para resíduos sólidos, que são:

Materiais, substâncias, objetos ou bens descartados resultantes de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (Brasil, 2010, p.11) [4].

Mundialmente, resíduos de mineração são utilizados na agricultura. A mineração de bauxita dá origem ao resíduo que é aplicado como condicionador de solo, no cultivo da cana-de-açúcar, para melhorar a disponibilidade de macronutrientes [5]. O resíduo da mineração de vermiculita, um mineral formado pela hidratação de minerais basálticos, tem sido aplicado como fertilizante alternativo ao potássio [6]. O fosfogesso, um rejeito resultante da fabricação de fertilizantes fosfatados, é usado na agricultura como condicionador de solo, devido à sua alta solubilidade, melhora a disponibilidade de nutrientes para a planta e reduz a erosão do solo [7-9].

Na agricultura, o processo de calagem – adição de calcário ou cal virgem ao solo – aumenta o desempenho de culturas em solos ácidos, em regiões tropicais e subtropicais, devido ao aumento do pH, tornando o fósforo mais disponível, além de apoiar o desenvolvimento microbiano e diminuir ou extinguir a fitotoxicidade de outros elementos, como alumínio e manganês. A calagem é vantajosa para aumentar a capacidade da absorção de água pela planta, bem como absorção de nutrientes [10,11]. Considerando o uso do carbonato resultante da mineração de nióbio na agricultura e com investigações adicionais, o objeto de estudo deste artigo é caracterizar a composição elementar desse carbonato visando sua aplicação como insumo agrícola.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostras

Duas amostras de carbonato de cálcio resultante do processo de extração do nióbio, “CAPH1” e “CAPH2”, foram coletadas em novembro de 2012, e em dezembro de 2016 ocorreu uma nova coleta de seis amostras, “CABURF”, “CA0612”, “CA1212”, “CA1412”, “CA2112” e “CA2312”. Todas as amostras foram coletadas e fornecidas pela indústria NORM, CMOC International Brasil, localizada em Catalão – GO.

2.2. INAA para determinação de alguns macros e micronutrientes

A análise por INAA é uma técnica simples para detectar quantidades traço em amostras de diversas matrizes, por causa da sua alta sensibilidade para níveis de baixas concentrações, como $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1} , possuindo também alta seletividade e especificidade. É um método multielementar, não destrutivo, preciso e exato e não necessita de grandes quantidades de amostras. Foram determinadas as concentrações dos elementos As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Yb e Zn presentes no carbonato. As amostras foram

pesadas, empacotadas em embalagens de polietileno juntamente com materiais de referência certificados. Em seguida, foram enviadas ao reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP e bombardeadas com nêutrons térmicos, sob um fluxo da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} por 8 horas. A atividade induzida, nas amostras e padrões, foi determinada por espectrometria gama utilizando-se um detector de Ge-Hiperpuro para medida da radiação gama.

2.3. Difração de Raio-X (DRX)

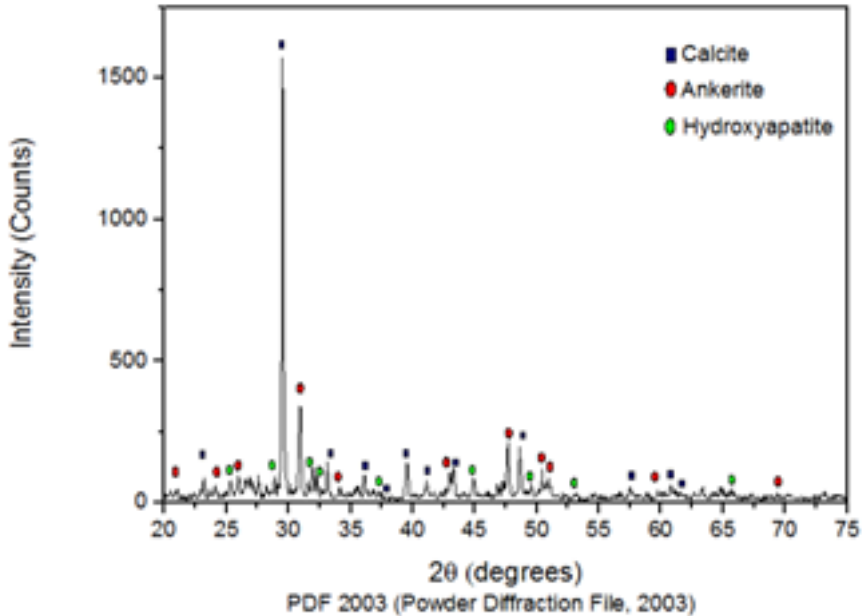
A difração de raio-X é uma técnica de aplicação direta para determinação e identificação de estruturas cristalinas presentes em amostras, em que um feixe de raios-X, que possui um comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra e é difratado pelo retículo dos átomos dos cristais presentes. O sinal do feixe difratado é recolhido por um detector que registra o ângulo (θ) entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado [12].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Difração de Raio-X (DRX)

No gráfico da Figura 1 está apresentado o difratograma obtido pela análise de difração de raio-X mostrando que os principais constituintes do carbonato são a calcita, a ankerita e a hidroxiapatita. O difratograma foi obtido da amostra “CAPH1” de carbonato de cálcio, a qual foi coletada em novembro de 2012. Nesta análise foi utilizado o método em pó e como resultado foi obtida uma representação gráfica do arranjo atômico no retículo cristalino [12].

Figura 1 – Difratoograma de uma amostra de carbonato analisada neste estudo.



3.2. INAA

A INAA fornece resultados referentes aos elementos maiores e traço presentes na amostra. Para insumos agrícolas, estes elementos podem ser divididos em essenciais (micro e macronutrientes), não essenciais e tóxicos.

Entre os micronutrientes essenciais determinados nas amostras de carbonato, verificou-se que Co e Cr estão na mesma ordem de grandeza da média desses elementos encontrados na crosta continental superior (UCC, do inglês Upper Continental Crust) [13] enquanto o Zn foi determinado em concentrações variando de 10 a 18 vezes às da média da crosta.

As amostras de carbonato apresentaram alta concentração de bário, superior ao valor permitido para esse elemento, para a utilização de lodo de esgoto na agricultura, conforme estabelecido pela resolução N° 375 do CONAMA [14], cujo valor máximo é de 1300 mg kg⁻¹. O acúmulo de Ba no solo devido ao uso de corretivos agrícolas e o seu risco potencial ainda não foram bem determinados.

Outro grupo de elementos que não apresentam função essencial, mas que podem trazer benefícios para o crescimento das plantas são os elementos terras raras (ETR). Os elementos terras raras (ETR) podem ocorrer naturalmente em

diferentes minerais ou de forma antrópica devido a diferentes atividades como a mineração, atividades industriais ou resíduos de esgoto.

A presença de ETR no solo consegue melhorar a produção e a qualidade das plantações, sendo seus benefícios observados em diferentes estágios de crescimento de plantas, contudo, não são conhecidos os seus possíveis riscos à saúde [15]. A presença de ETR no solo pode ainda alterar a disponibilidade de alguns nutrientes para plantas (milho e feijão verde), por exemplo a absorção de Ca, Na, Zn e Mn que podem ser diminuídas em uma concentração acentuada de La e Ce [15].

4. CONCLUSÕES

A utilização do reator IEA-R1 é de suma importância para realizar análises, como a INAA, sem a necessidade de perda de amostras ou utilização de grandes quantidades. O emprego desta técnica permitiu avaliar o teor de elementos traço em amostras de carbonato resultantes da mineração de nióbio com vistas à sua aplicação como corretivo de solo para uso agrícola.

Verificou-se que este material possui quantidades de cobalto e cromo, que são elementos essenciais às plantas, em quantidades equivalentes à média encontrada na crosta continental superior. Apresenta altas concentrações de zinco, bário e ETR. No entanto estes valores ainda devem ser mais bem estudados no sentido de determinar se podem representar algum risco à saúde humana pelo consumo de alimentos plantados com o uso deste carbonato.

Tabela 1 – Resultados da INAA para os elementos presentes no carbonato de cálcio (Catalão – GO) comparados com os valores de UCC – Wedepohl (1995) [13]

| Amostra | La | | Ce | | Nd | | Sm | | Eu | | Tb | | Yb | | Lu | |
|--------------|-------------|-----------|-------------|------------|-------------|------------|------------|----------|-----------|-------------|-------------|------------|-----------|------------|----------|------------|
| | 4424 | 81 | 6345 | 225 | 2176 | 117 | 232 | 10 | 51 | 179 | 13.8 | 0.3 | 9.9 | 0.8 | 1.06 | 0.09 |
| CAPLH1 | 4424 | 81 | 6345 | 225 | 2176 | 117 | 232 | 10 | 51 | 1.79 | 13.8 | 0.3 | 9.9 | 0.8 | 1.06 | 0.09 |
| CAPLH2 | 3982 | 70 | 5917 | 197 | 2102 | 75 | 189 | 8 | 45 | 1.48 | 13.8 | 0.9 | 13.5 | 1.2 | 0.91 | 0.06 |
| CABUFR | 2314 | 44 | 3630 | 128 | 1514 | 114 | 144 | 6 | 35 | 1.19 | 13.1 | 0.4 | 4.5 | 0.4 | 0.83 | 0.06 |
| CA0612 | 4260 | 74 | 6398 | 213 | 2253 | 80 | 190 | 8 | 48 | 1.57 | 14.9 | 1.0 | 11.7 | 1.1 | 0.88 | 0.06 |
| CA1212 | 2616 | 50 | 4257 | 150 | 1616 | 124 | 165 | 7 | 39 | 1.35 | 13.6 | 0.5 | 8.8 | 0.7 | 0.89 | 0.06 |
| CA1412 | 3071 | 53 | 4586 | 156 | 1527 | 79 | 181 | 7 | 43 | 1.36 | 16.6 | 0.5 | 9.3 | 0.7 | 1.03 | 0.06 |
| CA1912 | 2548 | 44 | 4142 | 138 | 1565 | 55 | 145 | 6 | 36 | 1.19 | 11.9 | 0.8 | 11.0 | 1.1 | 0.98 | 0.06 |
| CA2112 | 2704 | 51 | 4445 | 157 | 1609 | 126 | 169 | 7 | 41 | 1.40 | 14.4 | 0.5 | 9.7 | 0.7 | 0.81 | 0.06 |
| CA2312 | 2503 | 47 | 4116 | 145 | 1450 | 111 | 155 | 7 | 38 | 1.30 | 13.0 | 0.4 | 8.3 | 0.6 | 0.76 | 0.04 |
| CA2712 | 3024 | 57 | 4687 | 165 | 1799 | 136 | 179 | 8 | 42 | 1.44 | 14.2 | 0.5 | 9.0 | 0.6 | 0.80 | 0.04 |
| Média | 3145 | 57 | 4852 | 167 | 1761 | 102 | 175 | 7 | 42 | 1.41 | 13.9 | 0.6 | 10 | 0.8 | 1 | 0.1 |
| UCC (ppm) | 32.3 | | 65.7 | | 25.9 | | 4.7 | | 0.95 | | 0.50 | | 1.5 | | 0.27 | |

| Amostra | As | | Ba | | Co | | Cr | | Hf | | Rb | | Sb | | Sc | | Ta | | Zn | |
|-----------|-----|---|-------|------|------|-----|-----|---|------|-----|----|----|---------|-----|------|--|-----------------------------|-----------------|------|--|
| | 34 | 4 | 39356 | 6083 | 24.1 | 0.5 | 107 | 6 | 11.1 | 0.4 | 18 | 5 | 2.0 | 0.7 | 21.5 | 0.1 <th>ND <th>ND <th>ND </th></th></th> | ND <th>ND <th>ND </th></th> | ND <th>ND </th> | ND | |
| CAPLH1 | 34 | 4 | 39356 | 6083 | 24.1 | 0.5 | 107 | 6 | 11.1 | 0.4 | 18 | 5 | 2.0 | 0.7 | 21.5 | 0.1 | ND | ND | ND | |
| CAPLH2 | ND | | 28009 | 3046 | 26.4 | 0.6 | 108 | 5 | 6.5 | 0.2 | 70 | 6 | ND | | 21.8 | 0.2 | 1.6 | | | |
| CABUFR | 20 | 2 | 24694 | 1988 | 26.5 | 0.4 | 70 | 4 | 6.2 | 0.1 | 53 | 5 | 1.2 | 0.2 | 20.2 | 0.1 | 1.2 | 0.1 | 2471 | |
| CA0612 | 32 | 5 | 31591 | 3438 | 28.8 | 0.6 | 111 | 6 | 5.7 | 0.3 | 27 | 5 | 0.9 | 1.3 | 23.6 | 0.2 | 1.1 | 0.1 | 3112 | |
| CA1212 | 19 | 2 | 26707 | 2149 | 24.3 | 0.4 | 78 | 4 | 7.6 | 0.2 | 45 | 3 | 1.6 | 0.2 | 16.4 | 0.1 | 1.3 | 0.1 | 2600 | |
| CA1412 | 37 | 2 | 26933 | 1640 | 39.8 | 0.9 | 78 | 4 | 7.4 | 0.1 | 37 | 4 | 2.2 | 0.2 | 17.5 | 0.1 | 1.2 | 0.3 | 3511 | |
| CA1912 | 52 | 5 | 26151 | 2846 | 27.9 | 0.6 | 70 | 4 | 6.3 | 0.1 | ND | ND | 2.5 | 0.5 | 14.3 | 0.1 | 1.8 | 0.3 | 1970 | |
| CA2112 | 29 | 2 | 25467 | 2049 | 33.9 | 0.5 | 77 | 4 | 6.7 | 0.2 | 27 | 4 | 1.8 | 0.3 | 15.4 | 0.1 | 1.7 | 0.1 | 3623 | |
| CA2312 | 27 | 2 | 28531 | 2296 | 29.4 | 0.5 | 74 | 4 | 8.4 | 0.2 | 47 | 5 | 2.6 | 0.3 | 19.4 | 0.1 | 1.4 | 0.1 | 3331 | |
| CA2712 | 8 | 5 | 29349 | 2361 | 25.7 | 0.5 | 93 | 5 | 8.7 | 0.2 | 32 | 5 | 0.6 | 0.3 | 19.9 | 0.1 | 1.0 | 0.1 | 3742 | |
| média | 29 | 3 | 28679 | 2790 | 29 | 1 | 87 | 5 | 7 | 0.2 | 39 | 5 | 2 | 0.2 | 19 | 0.1 | 1 | 0.2 | 2966 | |
| UCC (ppm) | 1.7 | | 584 | | 24 | | 126 | | 4.9 | | 78 | | 300 ppb | | 16 | | 1.1 | | 203 | |

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico (CRPq) pela bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS

1. ARAÚJO, E. R.; OLIVIERI, R. D.; FERNANDES, F. R. C. Atividade mineradora gera riqueza e impactos negativos nas comunidades e no meio ambiente. *In: Recursos minerais e sociedade: impactos humanos – socioambientais – econômicos*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.
2. FERNANDES, P. A.; PESSÔA, V. L. S. O cerrado e suas atividades impactantes: uma leitura sobre o garimpo, a mineração e a agricultura mecanizada. *Observatorium: Revista Eletrônica de Geografia*, Uberlândia, v. 3, n. 7, p. 19-37, 2011.
3. BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM). Relatório Técnico 82: Análise e avaliação da sustentabilidade na indústria mineral. 173 p. 2009. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/450079/P56_RT82_Sustentabilidade.pdf/1f2e51d4-22fb-557f-f2ae-aaec075650d8?version=1.0
4. BRASIL. Casa Civil. Poder Legislativo. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 3 ago. 2010.
5. NOBILE, F. O. *et al.* Quantificação de macronutrientes no solo e em folhas de cana-de-açúcar em função de doses de resíduo da mineração de bauxita. *Engenharia Agrícola*, v. 30, n. 1, p. 168-178, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-69162010000100018>.
6. FRANÇA, S.C.A. *et al.* Estudo da aplicação de resíduos de vermiculita como fertilizante alternativo de potássio. *In: II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE*, 17-20 nov. 2010, Campina Grande. *Anais* [...], Campina Grande (PB): CETEM/UFPE, 2010. p. 125-131.
7. MAZZILLI, C. H. S. Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção. *Ambiente Construído*, v. 1, n. 2, p. 17-22, 1997.
8. BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Resolução nº 179, de 27 de novembro de 2014. Dispõe sobre o nível de dispensa para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria

cimenteira. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 10 dez. 2014. Disponível em: <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm488.pdf>.

9. ABRIL, J.-M.; GARCÍA-TENORIO, R.; MANJÓN, G. Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: 226 Ra, 238 U, 210 Po concentrations and 222 Rn exhalation rate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2-3, p. 790-797, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.078

10. ALBUQUERQUE, J. A.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTANA, E. C. Propriedades físicas e eletroquímicas de um Latossolo Bruno afetadas pela calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 24, n. 2, 2000. DOI: 10.1590/S0100-06832000000200006.

11. MORELLI, M.; FERREIRA, E. B. Efeito do carbonato de cálcio e do fosfato diamônico em propriedades eletroquímicas e físicas de um Latossolo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 11, n. 1-6, 1987.

12. TORRECILHA, J. K. *Extração sequencial aplicada à lama negra de Peruíbe*. 2014. 141 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/D.85.2014.tde-18122014-112107.

13. WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

14. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 30 ago. 2006.

15. OLIVEIRA, J. S. B. *et al.* Uso de elementos Terras Raras na agricultura. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 13, n. 3, p. 171-185.

