

PROJETO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO: PoC E PROTOTIPAGEM DE MATERIAL VITRO-CERÂMICO DERIVADO DE RESÍDUO SÓLIDO PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO NA CONSTRUÇÃO CIVIL**CUNHA, J.M.^{1.}; FONSECA, M.V.A.^{1,2.}; MOTTA, C.F.M.^{1.}; GOMES, R.A.M.^{3.}; van Deursen C.M.^{3.}; Padula, F.³**¹Knowledge Direction do Brasil Ltda, Brasil²Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil³Nexa Resources, Brasil**RESUMO**

A demanda global por alternativas que atendam concomitantemente os níveis social, econômico e ambiental pressionou as organizações à ressignificarem a sua cadeia produtiva e assumirem um compromisso de governança socioambiental (GSA) – i.e. do inglês, *Environmental Social Governance* (ESG). Neste sentido, o empenho para fomentar um ambiente de inovação nas corporações em busca de alternativas tecnológicas para alcançar adequação a este *mindset* permite estruturar propostas em modelos de projeto. Por exemplo, um projeto de desenvolvimento tecnológico (PDT) é composto de três fases, em geral. A primeira fase é a prova de conceito (PoC), enquanto a segunda fase é composta pela prototipagem e cabeça-de-série e, por fim, a terceira fase corresponde ao desenvolvimento do lote pioneiro. Assumindo esta perspectiva, este trabalho apresenta a tecnologia *nextone* aplicada para implementar o conceito *upcycling* da economia circular em processos industriais, permitindo a validação técnica e econômica da reintrodução de resíduos sólidos a cadeia produtiva e sua conversão a materiais vítreos e/ou cerâmicos. Este trabalho tem como objetivo apresentar as fases PoC e prototipagem do PDT de imobilização e aproveitamento de um resíduo proveniente do processamento de minérios de zinco da unidade Três Marias (MG), da mineradora Nexa Resources.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo de mineração, Revestimento vítreo e vitro-cerâmico, Inovação**ABSTRACT**

Global pressure for redesigning industrial production chain and growing commitment to ESG (Environmental Social Governance) strategies have challenge organizations around the world. On this account, corporations have encouraged innovation behavior to reach entrepreneurial mindset in its facilities. For example, companies have embraced projects of technological development (PTD) which are based on three stages, in general. First stage is proof of concept (PoC), while second and third stages are respectively prototyping and first run. By this context, this work shares *nextone* technology based on circular economy concept of *upcycling* in industrial processes. It means restore mass flow by allowing by-products or solid waste to return to the same or another production chain by changing it to glass and/or ceramic materials. The objective of this paper is to display PoC and prototyping stages from PTD of immobilization of waste from zinc ore processing unit of Nexa Resources in Três Marias (MG), Brazil, and its use as circular feedstock.

KEYWORDS: Tailings, Glass and glass-ceramic coating, Innovation

1. INTRODUÇÃO

A implementação dos conceitos da economia circular (Weetman, 2016) permite mitigar a exploração de recursos naturais, reavaliar a responsabilidade sobre a alimentação de processos na cadeia produtiva e, particularmente, validar o conceito de resíduo segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)*. Um dos conceitos comumente considerados é o de sobreciclagem – i.e. *upcycling*, do inglês – o qual consiste em um processo de conversão de materiais em novos materiais ou produtos de melhor qualidade ou de maior funcionalidade (Weetman, 2016; Cunha, 2022). Sendo assim, um resíduo de processo, sem valor aparente para a unidade produtiva, pode tornar-se uma alternativa para setores à jusante, como a construção civil (Fonseca *et al.*, 2019).

Neste contexto, resíduos sólidos de mineração representam uma ameaça de inviabilização de minas por onerar o custo da atividade mineradora, representando um passivo para o setor, segundo a Comissão Brasileira dos Sítios Geológicos e Paleobiológicos (SIGEP). Por outro lado, os impactos negativos sobre os níveis social, econômico e ambiental, provenientes da ruptura de barragens de rejeitos, demonstram os sérios riscos provenientes da solução atual para estes passivos. Dito isto, a apresentação de alternativas tem sido estimulada por empresas, a fim de alinhar inovação e soluções tecnológicas à governança socioambiental – e.g. *Mining Lab Challenge*, da mineradora Nexa Resources (IBRAM, 2021).

Uma maneira de aproveitar estes resíduos consiste na sua conversão a materiais cerâmicos e vítreos. Esta tecnologia está disponível há, pelo menos, cinco décadas (Strnad, 1986; Rawling *et al.*, 2006). No entanto, a sua limitação era comumente atribuída à demanda por adições cuja finalidade era ajustar a composição química da matéria-prima e que, ocasionalmente, representava a inviabilidade econômica do produto final. Desta forma, a tecnologia *nextone* apresentada neste trabalho, por não necessitar de nenhuma adição aos resíduos, oferece a sua reintrodução a cadeia produtiva e sua conversão a pisos e revestimentos para atender a construção civil, em contrapartida aos produtos tradicionais, como porcelanatos e granitos.

Vale ressaltar que esta iniciativa oferece também benefícios às comunidades locais, estimulando a prestação de serviços e a comercialização de bens, a partir da instalação de uma unidade produtora de pisos e revestimentos derivados de resíduos sólidos próxima às minas ou unidades de processamento de minérios. A implementação do processo produtivo não representa uma condição limitante, porque é comum às linhas de produção de pisos e revestimentos usuais (Fonseca *et al.*, 2019). Portanto, os custos da produção e as especificações técnicas são comparáveis àqueles dos produtos tradicionais, apresentando-se em particular como materiais sustentáveis e passíveis de serem oferecidos ao mercado com preços competitivos.

Do ponto de vista econômico, a tecnologia *nextone* oferece economia na redução da temperatura de serviço – i.e. cerca de 1100°C – durante o tratamento térmico do material em comparação com a produção usual de revestimentos cerâmicos – i.e. cerca de 1350°C. O excedente, por exemplo, pode ser empenhado na produção de fritas por resfriamento abrupto a partir de 1400°C. Além disso, como não há custos particulares de aquisição da matéria-prima (resíduo de processo) e não há demanda para a aplicação de esmaltes, visto que o material vitro-cerâmico apresenta-se em condições estéticas satisfatórias após o polimento, os custos de produção são reduzidos em cerca de 29%, assumindo que o custo

*A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) distingue rejeitos e resíduos sólidos em seu art.3º incisos XV e XVI. Com isso, atribui aos rejeitos a definição de “resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada”.

com aquisição de matéria-prima e esmaltes seja em torno de 6% e 23%, respectivamente (Junior *et al.*, 2010).

O objetivo deste trabalho é compartilhar o avanço da tecnologia *nextone* a partir dos resultados obtidos pelo projeto de desenvolvimento tecnológico, iniciado na etapa de prova de conceito (PoC) por Fonseca *et al.* (2019) e, agora, na prototipagem e cabeça-de-série, resultante da imobilização e do aproveitamento do resíduo sólido gerado pela unidade de Três Marias (MG), da Nexa Resources. Sendo assim, buscou-se identificar a viabilidade em utilizar um resíduo sólido do processamento de minérios de zinco como matéria-prima para a produção de pisos e revestimentos para a construção civil, a partir do conceito *upcycling* da economia circular.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

O material utilizado neste trabalho é um resíduo sólido inorgânico, submetido a um pré-tratamento e gerado no processamento de minérios de zinco na unidade Três Marias (MG) da mineradora Nexa Resources.

2.2. Métodos

2.2.1. Pré-tratamento

O pré-tratamento do resíduo consistiu na secagem a temperatura ambiente, cominuição em britador de impacto, classificação em peneira de abertura de 1 mm, homogeneização e quarteamento.

2.2.2. Ensaio de lixiviação e solubilização

A classificação de um resíduo sólido foi avaliada a partir de ensaios de lixiviação e solubilização realizados segundo a norma ABNT NBR 10004:2004.

2.2.3. Técnicas de caracterização

2.2.3.1. Análise química

A análise química do material foi realizada pela Nexa Resources, a partir da reunião de diferentes técnicas de caracterização. Amostras foram analisadas por absorção atômica, gravimetria, plasma acoplado indutivamente (ICP), potenciometria e volumetria. Os resultados em base metálica foram convertidos para base de óxidos, a fim de reunir os dados sob a mesma base e admitir aquela mais adequada para a interpretação dos resultados.

Neste sentido, o método de conversão da base metálica para a base de óxidos consistiu na correção do teor a partir daquele previsto pela reação estequiométrica entre o metal e o gás oxigênio, admitindo as massas atômicas (ou moleculares) das espécies químicas envolvidas e o teor do metal fornecido pela análise química.

2.2.3.2. Análise mineralógica

A análise mineralógica foi realizada por Difractometria de Raios-X (DRX). Utilizou-se um espectrômetro de Raios-X da Rigaku, modelo Miniflex II, com tubo de Raios-X de cobre (Cu) e

monocromador. O ensaio foi realizado pelo método do pó, *Powder Diffraction*, operando nas seguintes condições: Raios-X 40 kV/20 mA; varredura de 5° a 90° 2 θ ; degrau (*step*) de 0,02°.

2.2.3.3. Microscopia com aquecimento

A microscopia com aquecimento permite analisar modificações dimensionais da amostra em função da variação controlada da temperatura, indicando as temperaturas características – e.g. ponto de deformação, semiesfera e escoamento da amostra. O ponto de deformação é o valor da temperatura onde uma peça conformada da amostra exibe deformação inicial de suas dimensões. Por sua vez, o ponto de semiesfera refere-se à transição entre o máximo de deformação e o início do escoamento. Por fim, o ponto de escoamento corresponde ao valor de temperatura para o qual a massa fundida do resíduo exibe escoamento fluido (Venturelli, 2011).

A amostra foi analisada em equipamento Hesse-Instruments EMI II com perfil de aquecimento definido entre a temperatura ambiente e 800°C sob razão de aquecimento igual a 12°C/min e entre 800°C e 1500°C sob razão de aquecimento igual a 10°C/min. As análises foram obtidas em colaboração com LASID/UFRGS Brasil, atendendo à normatização DIN 51730/ISO 540 (1995-03-15).

2.2.3.4. Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial foi realizada com o objetivo de determinar as temperaturas de transição-vítrea e de cristalização em equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600, sob razão de aquecimento igual a 10°C/min e atmosfera de nitrogênio à vazão de 100 mL/min. A referência utilizada foi um cadinho de alumina vazio. Para avaliar a temperatura de cristalização, repetiu-se o procedimento com a amostra cristalizada. Ao final, subtraiu-se esta curva da anterior a fim de eliminar os eventos térmicos estranhos à temperatura de transição-vítrea e à cristalização. No mesmo equipamento e submetida à mesma atmosfera, ensaios foram realizados sob diferentes razões de aquecimento – i.e. 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min.

2.2.4. Produção do material vítreo

O resíduo sólido submetido ao pré-tratamento foi acondicionado em um cadinho de zircônia, alumina e sílica (ZAS) e o conjunto foi submetido ao tratamento térmico em um forno elétrico. O sistema foi aquecido até 1400°C, com tempo de permanência igual a 1h nesta temperatura. Em seguida, a massa fundida foi vertida para um recipiente contendo água a temperatura ambiente a fim de produzir vidro na forma de frita – i.e. fragmentos de vidro – por resfriamento abrupto, ou *quenching*.

2.2.5. Sinterização e cristalização do material vítreo

A frita derivada do processo de resfriamento abrupto do material fundido foi cominuída, classificada por peneiramento, misturada a 10%_{p/p} de ligante derivado de amido, conformada em molde por prensagem e submetida a um tratamento térmico. O material foi transferido ao forno e aquecido até a temperatura de sinterização/cristalização (1080°C), com tempo total do tratamento térmico igual a 1h.

2.2.6. Ensaios para avaliação da aplicação do material como revestimento

2.2.6.1. Condição de máxima densificação

A condição de máxima densificação foi determinada pela variação da densidade aparente em função da temperatura. A técnica utilizada para a determinação da densidade aparente de diferentes corpos de prova do material processado foi a imersão em mercúrio.

2.2.6.2. Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão de corpos de prova do material processado foi realizado em flexímetro com apoio em três pontos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados da fase de concepção da PoC

Na fase de PoC, a avaliação da imobilização do resíduo foi verificada e análises químicas foram realizadas pela Nexa Resources com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica da conversão do resíduo em material vítreo (Fonseca *et al.*, 2019). Neste sentido, constatou-se a presença de óxidos formadores, intermediários e modificadores da rede vítrea. Inicialmente, o teor de sílica sugeria a eventual necessidade de adição, haja visto teor igual a 27,68%_{p/p}, o que não se verificou posteriormente.

A análise mineralógica, por sua vez, indicou a presença de fases cristalinas dotadas de enxofre em sua constituição. Esta indicação permitiu considerar uma instalação para recuperação desta espécie química como ácido sulfúrico. Finalmente, a microscopia com aquecimento (MAq) do resíduo permitiu identificar as temperaturas características do material, dentre as quais destaca-se a temperatura de escoamento. Os resultados da MAq foram reunidos na Figura 1.

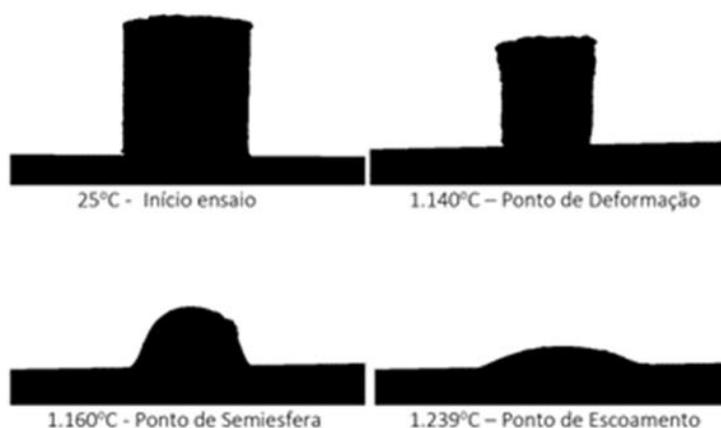


Figura 1. Resultado da microscopia com aquecimento indicando os pontos de temperaturas características de amostra do resíduo pré-tratado.

Apesar da temperatura de escoamento ter sido verificada em 1239°C, os recursos operacionais disponíveis para realizar o processo de *quenching* em escala laboratorial implicaram na presença de gradientes de temperatura que tendiam a favorecer efeitos viscosos e, portanto, resistência ao escoamento. Com isso, a temperatura *liquidus* foi definida

acima daquela indicada na MAq, para a qual o melhor valor observado experimentalmente foi o de 1400°C.

A amostra da frita proveniente do quenching foi cominuída em diferentes faixas granulométricas e cada fração foi analisada por DTA para identificar as temperaturas de transição-vítrea (T_g) e cristalização (T_c). As curvas DTA de amostras submetidas à razão de aquecimento igual a 10°C/min, como indicado na Figura 2(a). A partir dos resultados obtidos, os valores das temperaturas T_g e T_c foram admitidos iguais a, respectivamente, 675°C e 850°C. Por sua vez, a variação da retração linear em função da temperatura indicou a temperatura de sinterização em 1080°C. A PoC resultante é indicada na Figura 2(b), admitindo como rota tecnológica a rota de sinterização e cristalização concorrentes ou rota frita, onde o material parcialmente cristalizado sofre sinterização por mecanismo predominantemente difusional.

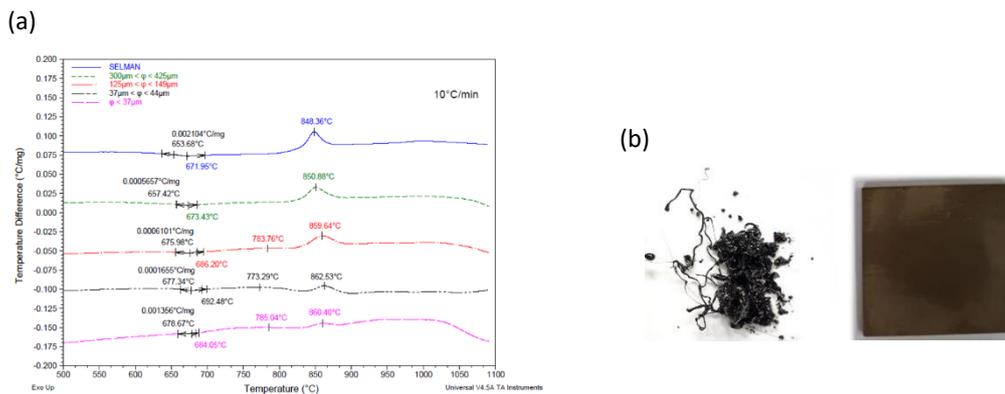


Figura 2. À esquerda, (a) análise térmica de amostra de frita, revelando as temperaturas de transição-vítrea e cristalização. À direita, (b) frita produzida a partir do resíduo e PoC (*Proof of Concept*) produzida a partir da cristalização da frita cominuída, classificada e conformada.

3.2. Resultados da fase de prototipagem

Na fase atual, buscou-se realizar a prototipagem do material vitro-cerâmico proveniente do resíduo sólido. Avaliou-se a sinterização do material submetido a um tratamento térmico sob diferentes valores de temperatura, a fim de que se obtivesse máxima densificação. Esta condição foi avaliada através da variação da retração linear dos corpos de prova tratados em função da temperatura, com limites inferior e superior iguais, respectivamente, a 1020°C e 1070°C.

Dessa forma, a condição de máxima densidade aparente foi identificada na faixa entre 1050°C e 1060°C, significativamente menor do que valores de sinterização usuais da indústria cerâmica. A densidade aparente (d_{ap}) correspondente à condição de máxima sinterização foi igual ao valor de 3,149 kg/m³. A d_{ap} foi registrada a partir da retração linear de corpos de prova circulares com 50 mm de diâmetro em função da temperatura, conforme indicado na Figura 3(a).

Por fim, foi possível avançar para a produção de placas cujas arestas apresentam a especificação 100 mm x 100 mm. Estas placas foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão e o resultado obtido foi uma resistência igual a 98,3 MPa, o que corresponde a um valor satisfatório para o uso como revestimento. As placas produzidas foram reunidas na Figura 3(b).



Figura 3. À esquerda, (a) disco de 50 mm de diâmetro usado para avaliação da condição de máxima densificação. À direita, (b) placas de 100 mm x 100 mm de aresta utilizadas para ensaio de resistência à flexão.

4. CONCLUSÕES

Verificou-se a evolução do projeto de desenvolvimento tecnológico de imobilização de um resíduo sólido proveniente do processamento de minérios de zinco, incluindo a evolução do estágio de prova de conceito (PoC) e a descrição da situação atual de prototipagem e cabeça-de-série. Os resultados promissores indicam potencial tecnológico para a introdução do conceito de *upcycling* na cadeia produtiva que inclui a mineração à montante e a construção civil à jusante. Com isso, o estágio final de produção de um lote pioneiro deve ser considerado futuramente para a conclusão da fase de projeto.

A imobilização do resíduo, a sua composição química e mineralógica e a definição do tratamento térmico, incluindo as temperaturas de cristalização e sinterização, bem como os pontos de deformação e escoamento, foram objetos de estudo na PoC. Por sua vez, a confirmação de resultados favoráveis permitiu avançar para a etapa de prototipagem e cabeça-de-série, na qual foram avaliadas especificações pertinentes à aplicação tecnológica proposta – i.e. pisos e revestimentos. Neste trabalho, foram consideradas a condição de máxima densificação e ensaio mecânico de resistência à flexão.

Os ensaios realizados permitiram constatar o valor de máxima densificação ($3,149 \text{ kg/m}^3$), a partir de uma faixa de temperatura cuja sinterização é mais atraente à indústria cerâmica do que a faixa usual. Além disso, o resultado de resistência à flexão (98,3 MPa) demonstrou que a introdução de resíduos sólidos provenientes do processamento de minérios de zinco é promissora à cadeia produtiva, indicando um valor satisfatório e um meio de mitigar a depleção de recursos naturais para atender a construção civil à jusante.

Para trabalhos futuros, pretende-se discutir os resultados dos ensaios e propriedades oriundos do desenvolvimento da cabeça-de-série e, finalmente, do lote pioneiro. Com isso, consolidar-se-á a disponibilidade de uma tecnologia alternativa para estimular processos industriais sustentáveis e a conclusão do projeto de desenvolvimento tecnológico proposto.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à mineradora Nexa Resources por fornecer o resíduo sólido e lançar o desafio motivador deste trabalho e aos colaboradores do LASID/UFRGS e DMG por contribuírem no desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Cunha, J. M. Valorização de resíduo sólido do processamento de minério de zinco através da produção de materiais vítreos no contexto da economia circular. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2022.

Fonseca, M. V. A.; Motta, C.; Rodrigues, L.; Siqueira, M.; Monteiro, J.; Gomes, R.; Pereira, D.; Nishiyamamoto, E.; Bissacot, T.; Mello, L. Minimizing environmental impacts through the elimination of tailings from mining operations. In: 6th International Congress on Environment and Social Responsibility in Mining. Sustainable Mining; 2019 p. 1-8.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração [<https://ibram.org.br/>]. Belo Horizonte: IBRAM, 2021 [cited 2022 Mar 20]. Available from: <<https://ibram.org.br/noticia/mining-lab-challenge-busca-por-solucoes-inovadoras-para-a-nexa-resources/>>

Junior, M. C.; Boschi, A. O.; Motta, J. F. M.; Tanno, L. C.; Sintoni, A.; Coelho, J. M.; Caridade, M. Panorama e Perspectivas da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. *Cerâmica Industrial*, v. 15 (3); 2010. pp. 7–18.

PNRS. Política nacional de resíduos sólidos. (2010) LEI 12305, 02 de agosto de 2010. [Internet] 2021; Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>

Rawlings, R. D.; Wu, J. P.; Boccaccini, A. R. Glass-ceramics: their production from wastes – a Review. *J Mater Sci* 41; 2006. p.733-761.

SIGEP. Comissão brasileira dos sítios geológicos e paleobiológicos. [Internet] 2022; Disponível em: <[estéril \(cprm.gov.br\)](http://estéril(cprm.gov.br))>

Strnad, Z. Glass-Ceramic materials: liquid phase separation, nucleation and crystallization in glasses. *Glass Science and Technology* 8. Elsevier; 1986.

Weetman, C. A circular economy handbook for business and supply chains: repair, remake, redesign, rethink. First edition: Kogan Page Ltd; 2016.