



USO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE MATERIAIS VITROCERÂMICOS

FONSECA, M.V.A.¹, MOTTA, C.F.C.², RODRIGUES, L.M.³,
SIQUEIRA, M.F.³, MONTEIRO, J.K.L.S.³, GOMES, R.A.M.³

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (Coppe), Laboratório de Inovação Tecnológica, Organizacional e em Serviços (LabrInTOS). e-mail: vfonseca@labrintos.coppe.ufrj.br

² Knowledge Direction do Brasil Ltda.

³ Nexa Resources S.A. Gerência Geral de Inovação

RESUMO

A solução proposta parte da utilização dos metais contidos no rejeito de Três Marias para nucleação de um material vítreo obtido após fusão a 1400°C de 100% do rejeito, apresentando grande potencial de redução de sua disposição em barragens na unidade da Nexa. O processo de cristalização que envolve um tratamento térmico a 850°C, gera um material vitro-cerâmico cuja fase cristalina majoritária é hedenbergita, passível de ser conformado em placas de dimensões e formas variadas e de aparência e propriedades similares aos materiais cerâmicos usados no setor de construção civil. A solução proposta foi testada através da produção de amostras e da posterior realização de ensaios de lixiviação e solubilização, atestando a completa imobilização dos metais contidos nos rejeitos. A tecnologia demonstra potencial de geração de receita através da venda de um novo produto, para uso em pisos e revestimentos constituindo-se o processo de transformação proposto na essência da Economia Circular.

PALAVRAS-CHAVE: Aproveitamento de rejeitos, Imobilização de metais, Vitro-cerâmicas, Economia Circular

ABSTRACT

The proposed solution uses the metals contained in the Três Marias tailings for nucleation of a vitreous material obtained from the fusion of 100% of the tailings at 1400°C, presenting great potential to reduce its disposal in dams at the Nexa unit. The crystallization process by annealing the material at 850°C, generates a glass-ceramic material whose majority crystalline phase is hedenbergite, capable of being conformed into plates of varying sizes and shapes, similar in appearance and properties to the ceramic materials used in building construction. Samples were produced and subsequently tested through leaching and solubilization tests, attesting the complete immobilization of the metals contained in the tailings. The technology presents potential for revenue generation through the sale of a new product to be used in floors and coverings, constituting the transformation process proposed in the essence of Circular Economy.

KEY WORDS: Tailings reuse, Metals immobilization, Glass ceramics, Circular economy.

1. INTRODUÇÃO

O impacto ambiental proveniente da geração de rejeitos nas operações de mineração vem se tornando um tema de importância vital para todas as empresas do setor, independentemente de onde estejam operando. Dentro de poucos anos, esse fator poderá ser condicionante para a continuidade das atividades de mineração.

Consciente da importância desse fato, decidiu-se investir na busca de soluções para reduzir ou eliminar a disposição de rejeitos em barragens, cujas alternativas de reaproveitamento propunham a mistura de cimento aos resíduos para formar tijolos e elementos construtivos; seu uso como material base para pavimentação; e como uma fração dos agregados utilizados na fabricação de concreto, todas com limitações de uso. Além disso, nenhuma dessas alternativas é capaz de imobilizar os metais contidos nos resíduos.

A transformação de resíduos industriais diversos em materiais vitro-cerâmicos é um processo produtivo que segue uma sequência de moagem, fusão a altas temperaturas e moldagem, seguido por tratamento térmico para obtenção de fases cristalinas do material vítreo. Diversos estudos (Fonseca *et al.*, 1993; Fonseca *et al.*, 1995; Fonseca *et al.*, 1996; Fonseca *et al.*, 2004a; Fonseca *et al.*, 2004b; Davies *et al.* 1970) comprovam que após esse processo, todos os elementos, inclusive metais pesados, são transformados em um material sólido inerte, assegurando sua imobilização. (Gillian & Wiles, 1982).

O rejeito da Unidade de Três Marias em Minas Gerais, objeto de estudo desse trabalho, é composto principalmente por minerais que contêm elementos metálicos como Zn e Pb. Elementos como esses podem ser utilizados como nucleantes na fabricação de vidros, com vistas à produção de vitro-cerâmicas (Navarro, 1985), o que orientou a pesquisa para transformar os rejeitos em materiais cristalinos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

O rejeito industrial a partir do qual se desenvolveu o presente estudo é denominado “Torta dos Filtros Belt”, que se constitui em um resíduo de lixiviação das etapas do circuito sulfetado e silicatado da Unidade de Produção de Zinco Metálico, localizada em Três Marias, MG, pertencente à empresa NEXA Resources.

2.2. Métodos

Uma amostra de 20kg de rejeito foi seca à temperatura ambiente e classificada através de peneiras de abertura de 1mm. A fração grossa foi cominuída em britador de impacto até atingir a especificação granulométrica de forma que não restasse material retido na peneira. A massa foi homogeneizada em pilhas, quarteada, ensacada e armazenada em tambores de 200L. O rejeito foi caracterizado por análise química (gravimetria, ICP-Plasma, absorção atômica, volumetria e potenciometria) e por difratometria de raios-X (DRX).

Utilizou-se a Microscopia com Aquecimento (MAq) a partir de 800°C para avaliar a fusibilidade do rejeito, permitindo que suas temperaturas características fossem determinadas, assim como a temperatura de fusão a ser empregada.

O rejeito foi fundido durante um ciclo de 6h em forno elétrico (resistências de carbetto de silício) utilizando cadinhos ZAS (zircônia, alumina e sílica) com capacidade de 60g,

resistentes à corrosão severa do fundido. As peças vítreas foram obtidas vertendo-se o vidro fundido em molde metálico, após recozimento em forno elétrico por 2h. As temperaturas características do vidro obtido a partir da fusão do rejeito – temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c) – foram determinadas por Análise Térmica Diferencial (ATD) do vidro moído, empregando velocidade de aquecimento de 10°C/min a partir da temperatura ambiente até 1000°C.

A perda de massa na fusão do rejeito foi determinada por Análise Termo-Gravimétrica (ATG/DTG) realizada entre a temperatura ambiente e 1500°C com velocidade de aquecimento de 10°C/min. A caracterização do material cristalizado (vitro-cerâmica) obtido a partir da devitrificação controlada do vidro foi feita por DRX.

Ensaio de lixiviação e solubilização foram realizados por empresa tradicional do setor segundo os procedimentos estabelecidos na norma ABNT NBR 10004 (2004) Anexo F – Lixiviação, e Anexo G – Solubilização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar a utilização do rejeito como matéria-prima na produção de materiais vitro-cerâmicos, a existência de elementos formadores de rede vítrea em sua composição é um dos fatores a serem considerados. Segundo Navarro (1985), alguns óxidos possuem a função em estruturas vítreas de serem formadores de rede vítrea, como é o caso do SiO_2 .

A partir da caracterização química – Tabela 1 – e mineralógica – Figura 1 – realizadas, o teor de SiO_2 (27,9%) presente no rejeito indicou, em princípio, que se poderia necessitar de adições para consolidar uma estrutura vítrea após fusão. Entretanto, segundo as análises de MAq, a fusibilidade demonstrada pelo rejeito é compatível com seu processamento industrial, gerando uma massa vítrea à temperatura condizente com a economicidade do processo.

Supõe-se que os elementos Fe (8,96%), Ca (8,48%), Zn (2,5%) e Pb (1,6%), quando oxidados, atuam como modificadores de rede vítrea (Navarro, 1985), contribuindo para a geração de um vidro a partir do rejeito. Outros elementos, quando oxidados e dependendo do tipo de coordenação atômica desenvolvida na formação da rede vítrea, também favoreceram a boa fusibilidade do rejeito.

Tabela 1. Análise química do rejeito “Torta dos Filtros Belt”.

Elemento	Composição (%)	Metodologia
Zn	2,49	ICP – Plasma
SiO_2	27,68	Gravimetria
Fe	8,96	Absorção atômica
Ca	8,48	ICP – Plasma
Pb	1,56	ICP – Plasma

As fases cristalinas identificadas – gipsita [$\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], hematita [Fe_2O_3], jarosita [$\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$], quartzo [SiO_2], anglesita [PbSO_4] e esfalerita [ZnS] – certamente serão destruídas à temperatura de fusão. O conjunto dessas fases representa a principal origem dos elementos presentes no rejeito, entretanto, o perfil da linha base do DRX (Figura 1) indica que

outras fases (amorfas) estão presentes e podem contribuir com elementos modificadores de rede vítrea quando da fusão do rejeito, tais fases também serão destruídas na fusão. O elevado teor de gipsita (59% a 64%) indica que no processo de fusão serão geradas quantidades apreciáveis de SO_2 e/ou SO_3 , cujo aproveitamento na produção de ácido sulfúrico (H_2SO_4) contribui para o conceito circular do processo.

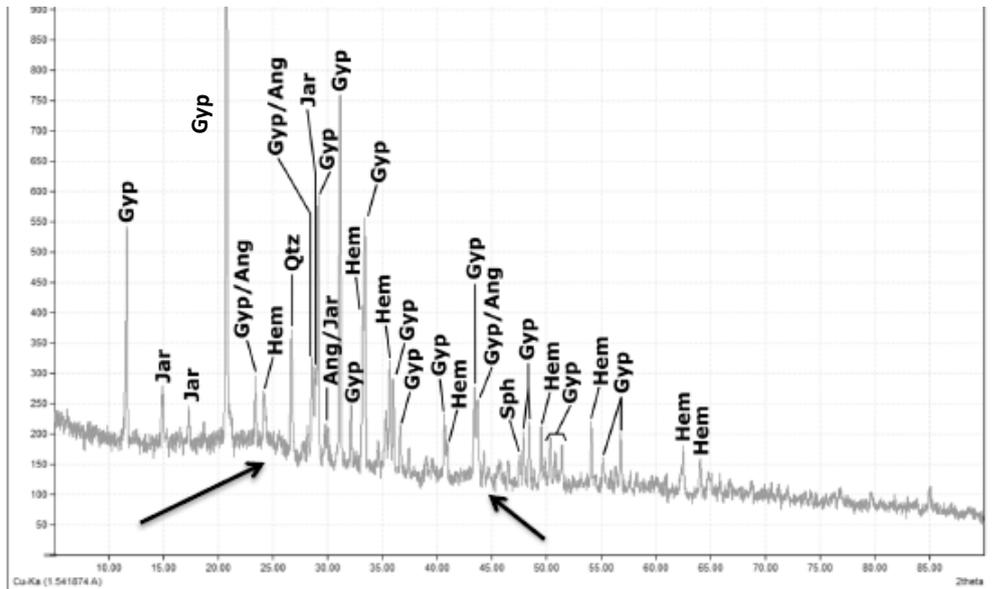


Figura 1. Difratoograma de Raios-X representativo do rejeito (Gyp - gipsita, Hem - hematita, Jar - jarosita, Qtz - quartzo, Ang - anglesita, Sph – esferita)

A análise por Microscopia com Aquecimento (Figura 2) revelou pontos característicos da fusibilidade do resíduo relativamente baixos, indicando, possivelmente, um menor consumo energético em uma futura unidade industrial, comparativamente à indústria vidreira em geral.

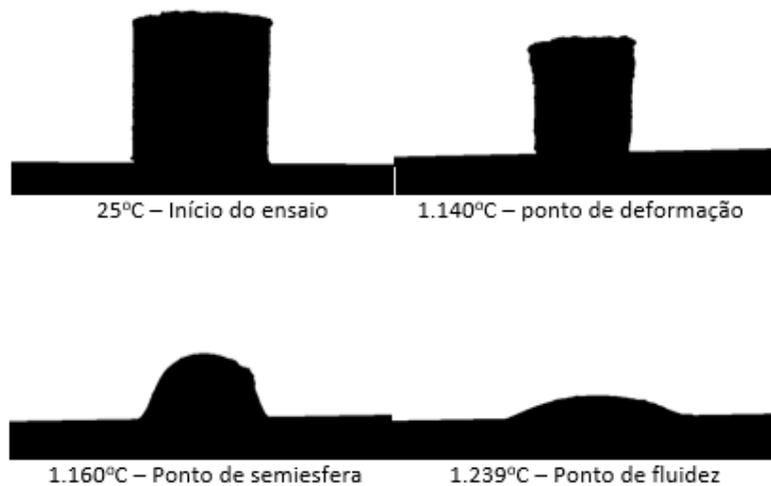


Figura 2. Ensaio por microscopia com aquecimento do rejeito

Em razão da temperatura de escoamento do vidro obtido a partir do rejeito (1239°C), iniciou-se os ensaios de fusão estabelecendo como limite a temperatura de 1400°C. O primeiro ensaio de fusão teve por objetivo produzir uma frita de forma a gerar material para realização do conjunto de análises térmicas – Figura 3.

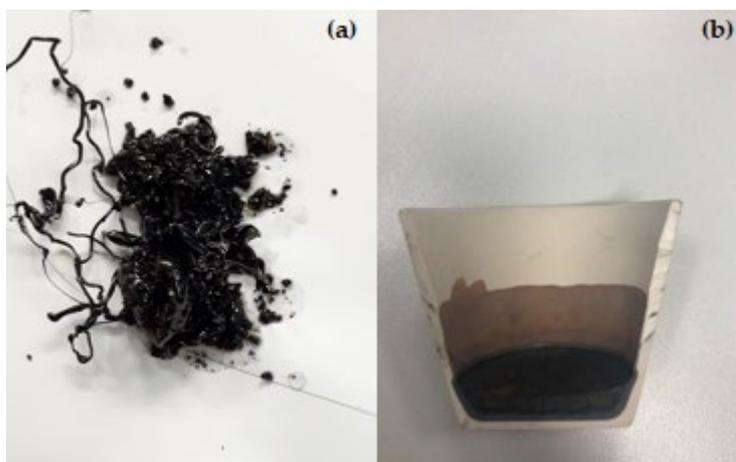


Figura 3. Ensaio de fusão (a) frita gerada pelo escoamento do vidro fundido em água; (b) corte do cadinho ZAS utilizado na fusão

Na análise termogravimétrica – Figura 4 – observa-se uma perda de água (umidade) em torno de 110°C, seguida de um conjunto de volatilizações que se intensificam a partir de 1150°C, provavelmente correspondente à decomposição do sulfato presente, associadas à geração de SO₂/SO₃. A perda de massa total registrada está na faixa de 50% a 60%.

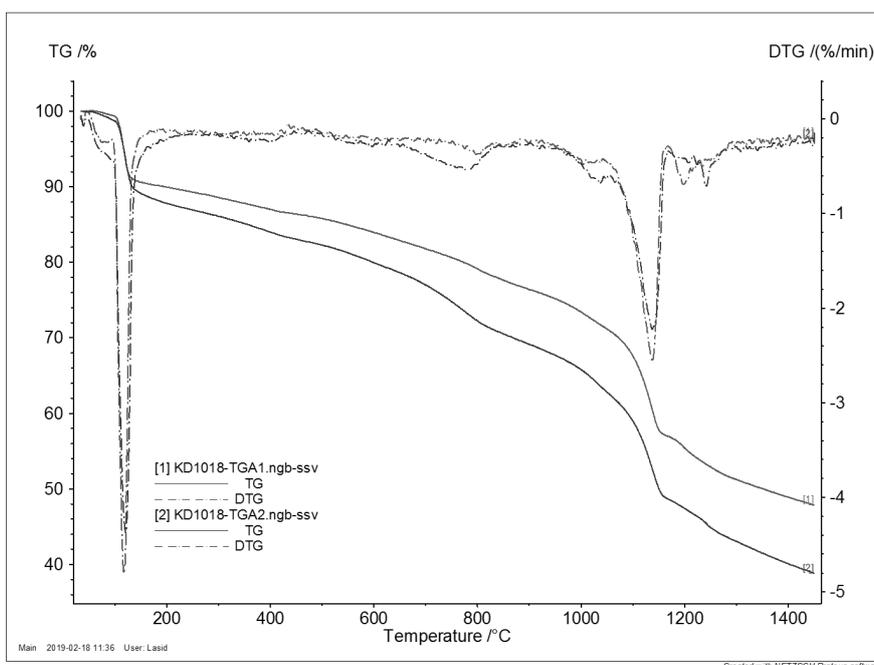


Figura 4. Análises termogravimétricas (TGA) do rejeito.

A partir da frita produzida pela fusão do rejeito, um conjunto de análises termodiferenciais (ATDs) foram realizadas com objetivos diversos. O primeiro foi a determinação das temperaturas características do vidro obtido, T_g (temperatura de transição vítrea) e T_c (temperatura de cristalização). A T_g tem significativa relevância no processo em desenvolvimento, uma vez que é a partir dessa temperatura que os átomos que integram a estrutura vítrea adquirem mobilidade para estabelecer interações estáveis e promover ligações químicas com outros átomos cujas afinidades eletrônicas possam favorecer a germinação de núcleos (nucleação) necessários à cristalização do vidro.

Com base nesses resultados, foi realizado um novo conjunto de ensaios de fusão para obtenção de materiais cristalizados (submetidos à T_c) – Figura 5 – a partir de peças de vidro conformadas e recozidas (submetidas à T_g).



Figura 5. Peça vitro-cerâmica cristalizada a 850°C, obtida através de fusão do rejeito a 1400°C e recozimento a 675°C.

Uma série de ensaios foram realizados para otimizar preliminarmente as condições de fusão e cristalização de peças vítreas com base nas ATDs realizadas, utilizando velocidades de aquecimento diferentes (5°C/min, 10°C/min e 20°C/min), bem como granulações distintas do material vítreo ($425\mu\text{m} < \phi < 300\mu\text{m}$; $149\mu\text{m} < \phi < 125\mu\text{m}$; $44\mu\text{m} < \phi < 37\mu\text{m}$; $\phi < 37\mu\text{m}$).

Constatou-se que a T_c de 850°C não é reduzida com a diminuição da granulação do material vítreo em análise, confirmando que o fenômeno tem, majoritariamente, características BULK – cristalização volumétrica. No caso da ocorrência de cristalização superficial, a T_c de 850°C seria significativamente reduzida, uma vez que a força motriz do fenômeno é a área superficial.

Com o conjunto de ATDs realizado, foi possível conhecer em detalhe as temperaturas características de cristalização do vidro obtido a partir do rejeito, possibilitando a obtenção de peças – vítrea e cristalizada – que demonstram a viabilidade técnica de obtenção de um produto a partir do rejeito.



Figura 6. Peças de vidro (esquerda) e vitro-cerâmica (direita) obtidas a partir do rejeito.

A hedenbergita – $(Ca(Fe)Si_2O_6)$, um clinopiroxênio – foi caracterizada como a fase majoritariamente presente na vitro-cerâmica obtida a partir do rejeito – Figura 7.

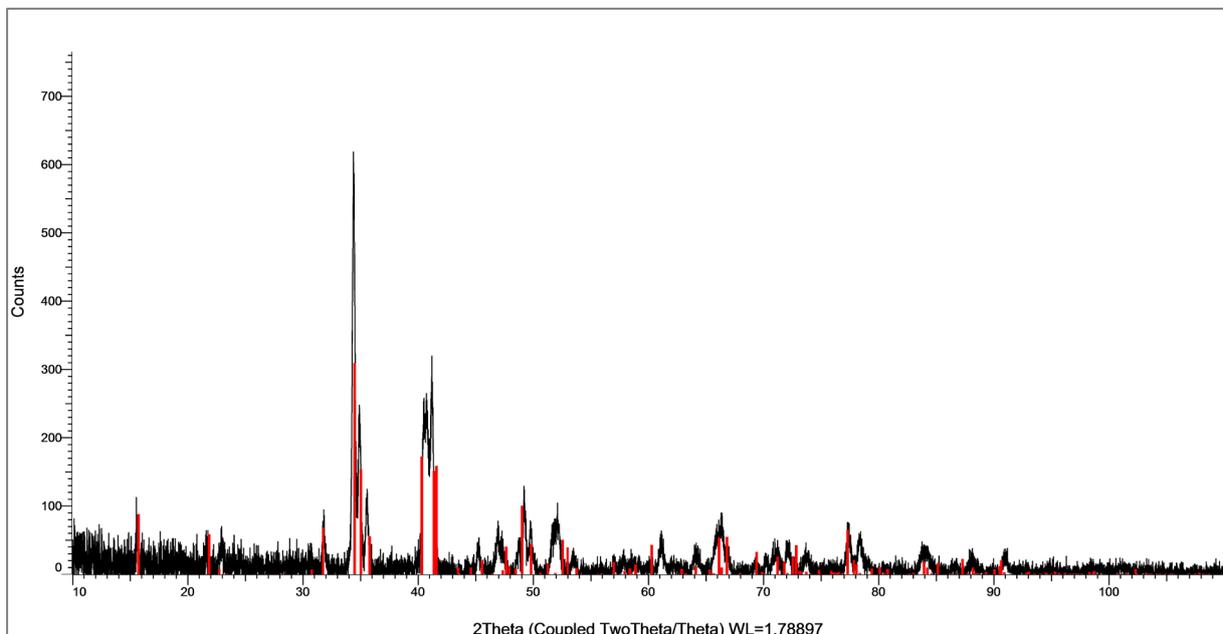


Figura 7. Difratograma de Raios-X da vitro-cerâmica obtida a partir do rejeito – os picos característicos da hedenbergita estão assinalados em vermelho

Para avaliar a imobilização dos metais na rede vítrea, foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização para o rejeito bruto e para a vitro-cerâmica desenvolvida, com base na norma ABNT NBR 10004 – Anexos F e G. Os resultados obtidos atendem às especificações e demonstraram que o processo aplicado ao rejeito possibilita efetivamente a sua imobilização, com potencial de aproveitamento extremamente elevado do material vitro-cerâmico obtido.

4. CONCLUSÕES

A constituição química do rejeito estudado contribuiu no desenvolvimento de um material vitro-cerâmico que tanto pode ser obtido pela cristalização volumétrica de placas de vidro já conformadas, como pela cristalização de painéis obtidos a partir da frita gerada pela fusão do rejeito a 1400°C.

Tendo em vista que esse material será produzido utilizando-se as mesmas linhas de produção e equipamentos da indústria de pisos e revestimentos cerâmicos, e com parâmetros similares de operação, e ainda considerando-se que a matéria-prima principal é um rejeito, é perfeitamente plausível admitir que os custos de produção serão competitivos com os dos pisos hoje ofertados no mercado.

5. REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro 2004; p77.
- Davies MW, Kerrison B, Gross WE, Robson MJ, Wichall DF. Slagceram - A glass ceramic from blast furnace slag. *Journal of the Iron and Steel Institute* 1970; 208; 348–370.
- Fonseca MVA, Oliveira CH, Neumann R. Application of image and thermal analysis on the study of the behavior of crystallization of blast furnace slag glasses. In: *International Symposium on Glass Crystallization*; 1996; Florianópolis, Brasil.
- Fonseca MVA, Oliveira CH, Neumann R, Alcover Neto A. Blast-Furnace Slag and Exhaust Cracking Catalyst: Raw Materials for Porcelain Stoneware Tiles of the 21st Century. *Proceedings of the 2nd International Meeting on Ironmaking, International Meeting on Ironmaking and 1st International Symposium on Iron Ore, in parallel with 5th Japan-Brazil Symposium on Dust Processing-Energy-Environment in Metallurgical Industries, 2004a; Vitória, Brazil. p. 75–81.*
- Fonseca MVA, Oliveira CH, Neumann R, Alcover Neto A. Sintering and Crystallization Studies of Industrial Waste Glasses. *Proceedings of the 8th International Congress on Applied Mineralogy, International Congress on Applied Mineralogy; 2004b; Águas de Lindóia, Brasil, p.285–288.*
- Fonseca MVA, Souza JJF, Tapia ECT, Vugman N. On the nature of the reflecting coating in glass ceramic produced from industrial waste. *Journal of Materials Science Letters* 1995; 14;799–801.
- Fonseca MVA, Santos PS. Caracterização e desempenho de vidro e vitro-cerâmica obtidos a partir da reciclagem de rejeitos sólidos da industrialização do xisto. *Cerâmica* 1993, 39(259);1–6.
- Gillian MT, Wiles CC, eds. *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes. 3rd Volume*, Philadelphia: ASTM International; 1992.
- Navarro JMF. *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades. 1^a ed.* Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio; 1985.