



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



**ECONOMIA CIRCULAR: ESTUDO PARA UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO
BENEFICIAMENTO DE ZINCO PARA FINS INDUSTRIAIS – ESTUDO DE
CASO**

RAFAEL NONATO DE OLIVEIRA LEITE

Ouro Preto, 2022

RAFAEL NONATO DE OLIVEIRA LEITE

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Profa. Érica Linhares Reis

Ouro Preto, 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L533e Leite, Rafael Nonato de Oliveira.
Economia circular [manuscrito]: estudo para utilização do resíduo do beneficiamento de zinco para fins industriais - Estudo de caso. / Rafael Nonato de Oliveira Leite. - 2022.
31 f.: il.: color., gráf..

Orientadora: Profa. Dra. Érica Linhares Reis.
Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Graduação em Engenharia de Minas .

1. Beneficiamento de minério. 2. Minérios de zinco. 3. Flotação. 4. Resíduos industriais. I. Reis, Érica Linhares. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 622.765

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



FOLHA DE APROVAÇÃO

Rafael Nonato de Oliveira Leite

ECONOMIA CIRCULAR: ESTUDO PARA UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DE ZINCO PARA FINS INDUSTRIAIS – ESTUDO DE CASO

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Minas

Aprovada em 27 de Outubro de 2022

Membros da banca

Dra. Érica Linhares Reis - Orientador(a) - UFOP
M. Sc. Letícia Maria de Melo Silva Cheloni- IFMG/Campus Ouro Branco
M. Sc. Mariana Caroline Andrade Silva - UFOP

Érica Linhares Reis, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 07/11/2022



Documento assinado eletronicamente por **Erica Linhares Reis, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 07/11/2022, às 16:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0423359** e o código CRC **5F4B2246**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde, força e proteção para que eu pudesse finalizar este ciclo.

Aos meus pais, Miguel e Zeneide, por todo o apoio, incentivo e auxílio durante esta caminhada.

Aos meus avós, Luiz (*in memoriam*), Lica, Benício (*in memoriam*), e Tuzinha (*in memoriam*), por serem a minha base, exemplo de perseverança, garra e amor.

Aos meus irmãos, Gabriel e Marília, por nunca medirem esforços para que eu realizasse meus sonhos.

À UFOP, Fundação Gorceix e aos professores do DEMIN, pelo ensino público e de qualidade. Principalmente à Profa. Érica Linhares Reis que me orientou neste trabalho.

À República Senzala, todos seus moradores e ex-alunos por me acolherem e serem minha casa durante estes 5 anos.

Aos meus amigos do New Age que fizeram com que cada volta para casa fosse única e ao 17.1 pelo companheirismo em Ouro Preto. Com certeza estes 5 anos não seriam os mesmos sem vocês.

À Nexa Resources pela oportunidade única de crescimento profissional e pessoal.

“Ninguém sonha sozinho” - EMICIDA

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo de caso quanto à utilização do resíduo do beneficiamento do minério de zinco, mais especificamente o underflow da flotação W e C, como matéria prima para fins industriais. O objetivo deste estudo foi realizar uma análise comparativa a partir de dados da caracterização do rejeito da flotação, como umidade, densidade, análise granulométrica (série de peneiras com abertura de 0,5 a 0,038mm) e química (difração de raios-x e ICP-OES), com os requisitos técnicos de mercado exigidos para que o rejeito atenda as especificações necessárias a fim de ser utilizado como corretivo de acidez, clínquer ou escorificante.

As hipóteses priorizadas foram as que utilizam dolomita como principal componente ou fonte para óxido de cálcio e magnésio, já que este carbonato representa 73,9% em massa da amostra em estudo.

A partir das comparações entre as características do resíduo e as especificações dos três materiais citados anteriormente, confirmou-se que apesar da necessidade de adequações, principalmente quanto a umidade, concentração de metais pesados e outros compostos e granulometria, tais aplicações podem ser interessantes para uso nas hipóteses levantadas, sendo elas nas indústrias agrícola, cimenteira e metalúrgica. O uso deste resíduo como insumo visa diminuir ou até eliminar o passivo ambiental da mineradora atualmente.

Palavras-chave: Economia circular, minério de zinco, dolomita, resíduo.

ABSTRACT

This paper presents a case study of the use of zinc ore beneficiation waste, more specifically the W and C flotation underflow, as a raw material for industrial purposes. The objective of this study was to perform a comparative analysis based on data from the characterization of the flotation waste, such as moisture, density, particle size analysis (series of sieves with apertures from 0.5 to 0.038mm) and chemistry (X-ray diffraction and ICP-OES), with the technical market requirements for the waste to achieve the required specifications to be used as an acidity corrective, clinker or scorer.

The prioritized hypotheses were those that use dolomite as the main component or source for calcium and magnesium oxide, considering that this carbonate represents 73.9% by mass of the sample under study.

From the comparisons between the characteristics of the waste and the specifications of the three materials mentioned before, it was confirmed that despite the need for adjustments, especially with regard to moisture, concentration of heavy metals and other compounds and particle size, such applications may be interesting for use in the hypotheses raised, which are in the agricultural, cement, and metallurgical industries. The use of this waste as an input aims to reduce or even eliminate the environmental liabilities of the mining company today.

Keywords: Circular economy, zinc ore, dolomite, waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma Economia Linear. Fonte: Ideia Circular	9
Figura 2 - Fluxograma Economia Circular. Fonte: Apcer Group	10
Figura 3 - Fluxograma típico do Tratamento de Minérios (Adaptada de Luz, Sampaio e França 2010).....	13
Figura 4 - Fluxograma de beneficiamento da unidade mineradora de Zinco.....	15
Figura 5 - Análise granulométrica do rejeito da Flotação W e C.....	16
Figura 6 - Difratoograma do rejeito da Flotação W e C.....	17
Figura 7 - Calcário Filler utilizado para correção de acidez.....	21
Figura 8 - Clínquer de cimento Portland (KOMATSU, 2004).....	22
Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTA) para dolomita (Adaptado de BOKADE et al., 2014)	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas por difração de raios-x	16
Tabela 2 – Composição elementar em porcentagem do rejeito da flotação por meio da técnica de ICP/OES.	17
Tabela 3 - Tabela de reatividade para corretivo de acidez de acordo com a ABNT	19
Tabela 4 – Especificações Mínimas para os Corretivos de Acidez. Fonte: SDA.....	20
Tabela 5 - Limites Máximos de Metais Pesados Tóxicos Admitidos em Corretivos de Acidez. Fonte: SDA.....	20
Tabela 6 - Composição mineralógica do clínquer	22
Tabela 7 - Composição química do clínquer de cimento Portland. Fonte: COSTA (2020).	23
Tabela 8 – Especificação química típica de fundentes siderúrgicos. Fonte: SUSAKI (2008).	25

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivos Gerais	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Beneficiamento Mineral	12
3.2 Beneficiamento de Minério de Zinco	13
3.3 Caracterização do Resíduo do Beneficiamento do Minério de Zinco	15
4. POSSÍVEIS USOS NA INDÚSTRIA	18
4.1 Corretivo de Acidez	18
4.2 Clínquer	21
4.3 Escorificante	25
5. CONCLUSÕES.....	27
REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Santos (2013), os resíduos industriais tornaram-se um problema cada vez maior para a sociedade à medida que a produção industrial aumenta, sendo em sua maioria descartados ou armazenados inadequadamente, afetando todo um ecossistema em sua volta.

Atualmente, com o tema ESG (*environmental, social, governance*), existe um ímpeto crescente das empresas em atenderem algumas exigências mercadológicas de forma mais eficiente, pois o respeito a este tema tem se tornado sinônimo de responsabilidade socioambiental, reputação e credibilidade para as instituições.

Segundo Azapagic (2004), apesar do setor mineral ser base para a economia mundial, a operação de recursos não renováveis leva a uma variedade de impactos ambientais. A crescente preocupação em diminuir tais impactos, estimulam o empenho das empresas no desenvolvimento de novos modelos de negócio, a fim de maximizar os recursos já lavrados, alguns dos quais inicialmente não apresentavam valor comercial.

Dentro desse novo conceito de trabalho, a tendência é que a economia linear (Figura 1) seja substituída pela economia circular, mostrada na Figura 2.



Figura 1 - Fluxograma Economia Linear. Fonte: Ideia Circular

A primeira é uma cadeia que já foi e ainda é muito utilizada pela indústria, consiste em simplificar apenas, extrair recursos, produzir bens e descartar os rejeitos. Com o passar do tempo, o modelo da Figura 1 mostra-se cada vez menos sustentável, visto que as matérias primas são em sua grande maioria recursos não renováveis, sendo que a geração de resíduos decorrentes desse modelo só aumentam à medida que a população demanda por mais produtos e a indústria busca suprir este consumo crescente.

Já a economia circular propõe uma quebra desse paradigma de extração, produção e descarte. Por ser pautada na reutilização da matéria prima, através de reciclagem e reaproveitamento inteligente dos resíduos, ao final do processo tem-se uma quantidade mínima de material a ser descartado para o meio ambiente. Além gerar poucos resíduos,

ela também reduz a extração de novas matérias primas para a produção de novos produtos, pois como visto na Figura 2, prioriza o aproveitamento ao máximo os recursos já disponíveis para indústria, a fim de manter o constante abastecimento da cadeia produtiva (LETT, 2014).



Figura 2 - Fluxograma Economia Circular. Fonte: Apcer Group

Portanto, considerando a finitude dos recursos minerais, impacto da atividade mineradora e a impossibilidade do licenciamento de novas barragens para descarte e armazenamento dos rejeitos, um dos maiores desafios do setor mineral atualmente é tratar seus resíduos de forma adequada, dando a eles um destino nobre, para além de benefícios ambientais, ainda possibilitar um retorno financeiro. A partir deste pressuposto, este trabalho terá como principal assunto desenvolvido maneiras de utilização do resíduo da flotação de zinco para fins industriais, sendo priorizadas as aplicações para corretivo de acidez, clínquer e escorificante. (CASTRO, 2011).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Realizar um estudo conceitual sobre as possibilidades de utilização de um resíduo do beneficiamento de minério de zinco willemítico, que atualmente é destinado ao empilhamento à seco, tornando-se um passivo ambiental para a mineradora.

2.2 Objetivos Específicos

- Descrever o beneficiamento do minério de zinco silicatado (willemítico);
- Levantar hipóteses com possíveis utilizações do resíduo a partir de caracterizações;
- Avaliar a viabilidade conceitual das hipóteses levantadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Beneficiamento Mineral

No momento em que o minério é lavrado, não é possível fazer a separação entre o mineral(is)-minério e mineral(is) de ganga, dessa forma o ROM (“*run-of-mine*”) precisa passar por algumas etapas de beneficiamento. Tais etapas possuem o objetivo de aumentar o teor do mineral de interesse, agregando valor ao material no final do processo.

A Figura 3 mostra um fluxograma simplificado do processo de beneficiamento mineral composto pelas seguintes etapas unitárias (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010):

- **Cominuição:** geralmente dividida entre britagem e moagem, essa é a operação de redução de tamanho por ação mecânica. Sua execução é essencial para garantir que os minerais estejam fisicamente liberados para as próximas etapas.
- **Peneiramento e Classificação:** é o primeiro momento em que o material está sujeito à algum tipo de separação, para o peneiramento a separação leva-se em conta o tamanho geométrico das partículas, enquanto a classificação acontece com base na velocidade que os grãos atravessam um fluido, normalmente a água. Nessa etapa, tem-se o uso de carga circulante, então caso o material não apresente a granulometria adequada, passa novamente pela fase de cominuição.
- **Concentração:** representa o final da fase de beneficiamento, após a liberação e classificação, tem-se a remoção da maior parte da ganga e aumento do teor do mineral de interesse. A diferenciação ocorre por meio de propriedades diferenciadoras, podendo ser naturais ou induzidas.
- **Desaguamento:** esta etapa tem o objetivo de reduzir a umidade do concentrado ou rejeito, como também recuperar a água de processo adicionada durante as etapas anteriores.

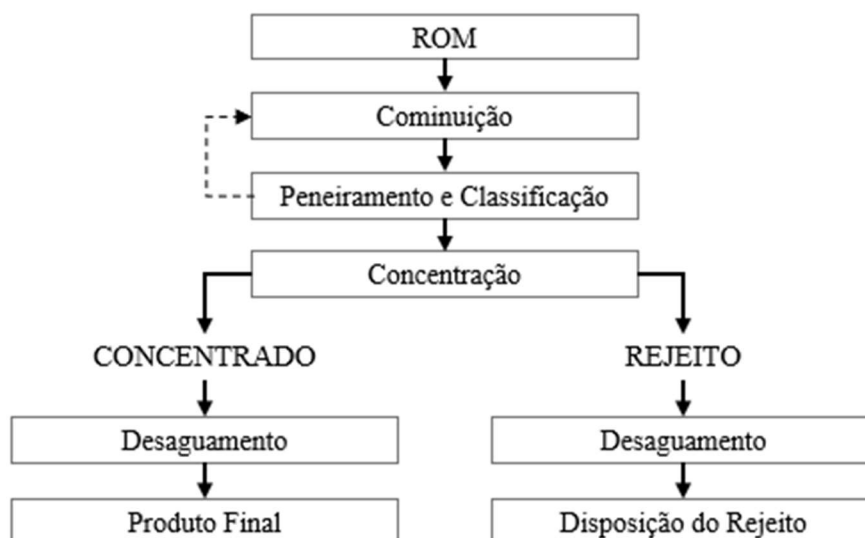


Figura 3 - Fluxograma típico do Tratamento de Minérios (Adaptada de Luz, Sampaio e França 2010)

3.2 Beneficiamento de Minério de Zinco

O resíduo do estudo em questão é obtido após o beneficiamento do minério de zinco silicatado de uma mina localizada no estado de Minas Gerais. Martins (2011) e Russo (2007) apontam que o zinco, atualmente extraído por operação subterrânea, está presente em um minério silicatado, tendo 23% em massa de willemita (Zn_2SiO_4) e pequena quantidade de calamina ($Zn_2SiO_4H_2O$) como principais minerais-minério. Já como principal mineral de ganga tem-se 49% em massa de dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Estão presentes na composição, porém em menores quantidades a hematita (Fe_2O_3), goethita (FeO), quartzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), esfalerita (ZnS), galena (PbS) e argilominerais.

O beneficiamento do minério de zinco em questão se divide em dois circuitos que funcionam de forma simultânea, são eles: o circuito W e o circuito C. Segundo Bechir (2019) a denominação ocorre devido ao tipo de material que a planta beneficiava até 2009, sendo na época o circuito W responsável por beneficiar apenas willemita e o circuito C responsável por beneficiar apenas minerais do grupo da calamina.

Atualmente, os circuitos são alimentados apenas por willemita e seus caminhos se diferenciam principalmente na quantidade de material da alimentação, para o primeiro a alimentação é de aproximadamente 80% do material processado na planta. Já para o segundo a alimentação é de cerca de 20% de todo o material processado (VIEIRA, 2016). A Figura 4 apresenta o detalhamento dos circuitos, bem como o fluxograma do processo.

Para o circuito W tem-se as seguintes etapas:

- Britagem
- Moagem
- Flotação *Bulk*
- Flotação
- Desaguamento

Para o circuito C tem-se as seguintes etapas:

- Britagem
- *Ore Sorter*
- Moagem
- Flotação *Bulk*
- Flotação
- Desaguamento

Portanto, após a fase de cominuição, o material resultante de ambos os circuitos, alimentam a Flotação *Bulk*, com recuperação de concentrado de chumbo com teor médio de 34% e prata com teor médio de 2.600ppm (VIEIRA, 2016).

O rejeito da Flotação Bulk é direcionado para a Flotação W e Flotação C, nas quais ocorrem a recuperação de zinco, que ao final deste processo apresenta teor médio de 40% (VIEIRA, 2016). O concentrado dos dois circuitos de flotação W e C juntam-se para a etapa de espessamento e filtragem do concentrado. Analogamente, o rejeito de ambos os circuitos é direcionado para o espessamento e filtragem do rejeito, que é disposto à seco (VIEIRA, 2016).

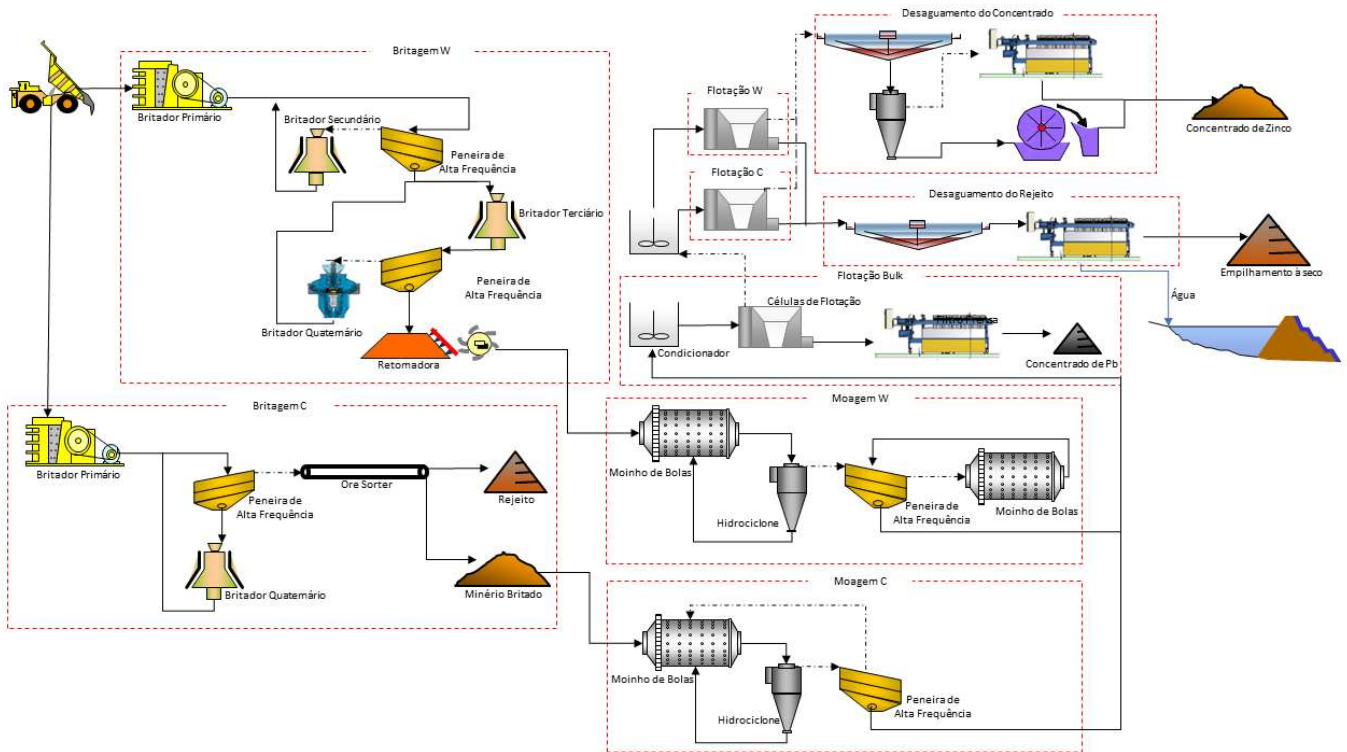


Figura 4 - Fluxograma de beneficiamento da unidade mineradora de Zinco

3.3 Caracterização do Resíduo do Beneficiamento do Minério de Zinco

O resíduo em estudo é o rejeito da flotação W e C, do processo apresentado na Figura 4. Atualmente o rejeito é submetido pelo processo de desaguamento antes do sólido ser empilhado à seco e a água ser enviada para a barragem, na qual decanta alguns sólidos remanescentes e é direcionada para a estação de tratamento de água (ETA) da unidade, para assim após tratamento, ser recirculada para uso no processo e áreas administrativas.

Para que seja possível definir aplicações econômicas para o material, é necessário caracterizá-lo e entender quais características irão potencializar a reinserção do mesmo como insumo para algum segmento industrial.

De acordo com Mesquita (2019), o resíduo em questão possui cerca de 12,02% de umidade base úmida, densidade de $3,13\text{g/cm}^3$ obtida através do método de picnometria manual e distribuição granulométrica foi feita utilizando peneiras com abertura de 0,5 a 0,038mm e se deu acordo com a Figura 5, adaptada de Mesquita (2019).

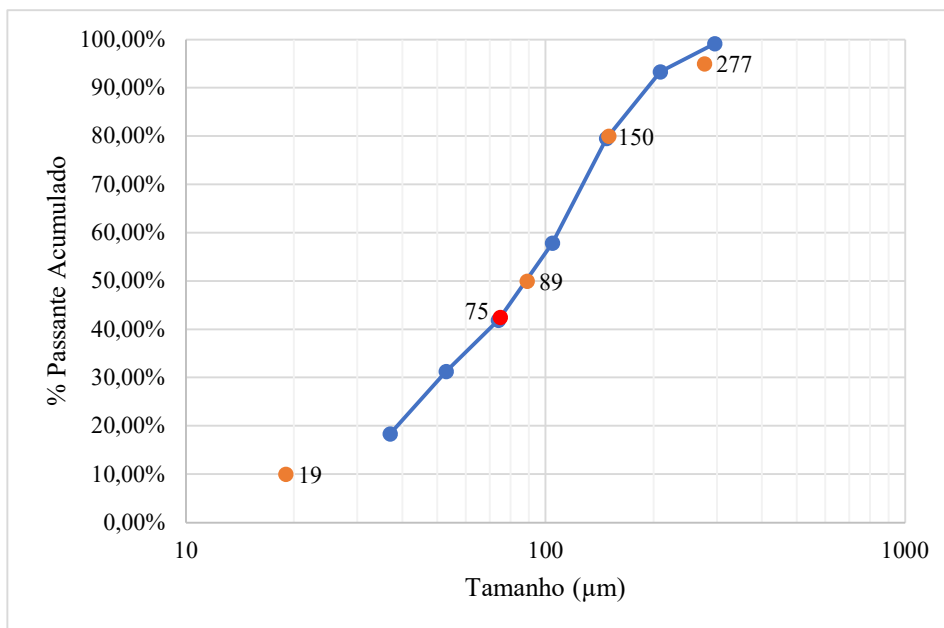


Figura 5 - Análise granulométrica do rejeito da Flotação W e C.

Com base na Figura 5, constata-se que cerca de 80% das partículas têm diâmetro inferior a 150 µm. Os pontos em laranja na figura destacam ainda o d10, d50, d80 e d95 do material. Portanto, seguindo as especificações descritas por Luz, Sampaio e França (2010), o material pode ser definido como uma areia, devido a possuir granulometria 100% inferior a 2mm e aproximadamente 57,5% superior a 0,075mm (ponto vermelho). Mais precisamente é possível defini-lo como areia fina, já que possui d95 de 0,2mm e, portanto, tendo mais da metade do material com granulometria inferior a 0,42 e superior a 0,075mm.

Para identificação dos minerais, executou-se a análise de difração de raios X, através do método do pó total utilizando o difratômetro MiniFlex 300 da rigaku, sendo considerados os seguintes parâmetros: ângulo de 10-80°, com o passo de 0,02° a uma velocidade de 1,5°/min no modo *continuous*. A partir da densidade dos picos observados no difratograma e aplicação do método de refinamento de Rietveld foi possível estimar o teor global de minerais constituintes do rejeito, sendo os seguintes como principais componentes da amostra: dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hematita (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2), willemita (Zn_2SiO_4) e caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nas concentrações indicadas na Tabela 1. O difratograma pode ser observado na Figura 6 (MESQUITA, 2019).

Amostra	Dolomita	Hematita	Quartzo	Willemita	Caulinita
Global	73,9%	20,6%	3,0%	1,5%	1,0%

Tabela 1 - Porcentagem em massa das fases cristalinas identificadas por difração de raios-x

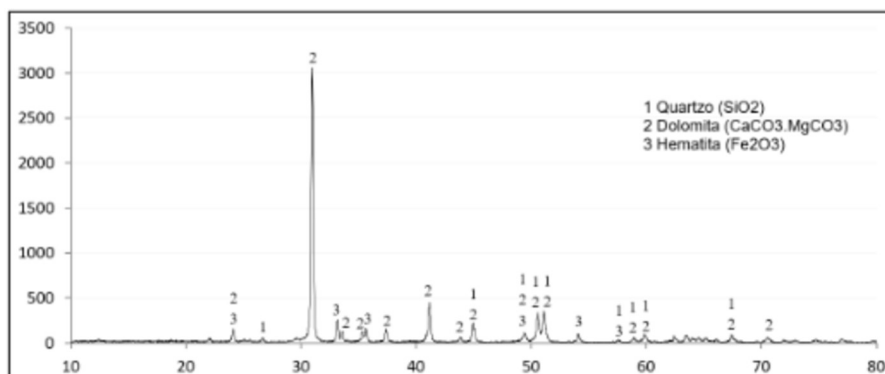


Figura 6 - Difratoograma do rejeito da Flotação W e C

Por fim, através da técnica ICP-OES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente), comumente utilizada para análise química dos elementos da amostra, foi possível definir os principais elementos que compõe o rejeito da flotação dos circuitos W e C.

Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Elemento	Ca	Fe	Zn	Mg	Si	Al	Cd	Pb
Concentração	17,8%	11,1%	1,4%	9,9%	9,5%	0,64%	0,04%	0,17%

Tabela 2 – Composição elementar em porcentagem do rejeito da flotação por meio da técnica de ICP/OES.

4. POSSÍVEIS USOS NA INDÚSTRIA

Seguindo o conceito de economia circular apresentado na introdução do trabalho, a principal ideia a ser desenvolvida neste estudo é analisar hipóteses de potenciais aplicações para o resíduo caracterizado anteriormente, de forma que este tenha valor no ciclo produtivo de outras cadeias, eliminando o que hoje é um passivo para a mineradora.

4.1 Corretivo de Acidez

A correção da acidez dos solos é uma prática comumente utilizada no Brasil, já que de acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária os solos brasileiros, majoritariamente, apresentam acidez natural e baixa fertilidade, o que de certa forma prejudica o desenvolvimento e produtividade de algumas culturas (EMBRAPA *et al.*, 2013).

O processo mais utilizado para a correção da acidez é a calagem, no qual ocorre a aplicação de calcário no solo com o objetivo de corrigir o pH e elevar os teores de cálcio e magnésio (WIETHÖLTER, 2000).

Considerando que o resíduo em questão é composto predominantemente por dolomita, sendo essa rica em cálcio e magnésio, e o grande potencial de mercado consumidor que o corretivo tem no Brasil, um país com forte indústria agropecuária, a primeira hipótese para a aplicação do material é como corretivo de acidez.

Primeiramente, é importante entender como são classificados os insumos utilizados na calagem, para então definir se o material se enquadra para esta finalidade. A instrução normativa nº35, publicada em 2006 pela SDA (Secretaria de Defesa Agropecuária), define normas e especificações buscando normatizar garantias mínimas para os corretivos destinados à agricultura. Dessa forma existem cinco pontos a serem definidos:

O primeiro é a granulometria, considerando os padrões definidos pelas normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), além de apresentar-se em pó, o produto deve ser:

- 100% passante na peneira de 2mm (ABNT nº10);
- No mínimo 70% passante na peneira de 0,84mm (ABNT nº 20);
- No mínimo 50% passante na peneira de 0,3mm (ABNT nº50).

O segundo ponto relaciona a qualidade dos corretivos agrícolas, sendo assim utiliza-se o PRNT (Poder Relativo de Neutralização Total), calculado utilizando a expressão (1):

$$PRNT (\%) = \frac{PN \times RE}{100} (1)$$

Sendo:

- PN o poder de neutralização, calculado na expressão (2);
- RE a reatividade das partículas, apresentada na Tabela 3.

O calcário que apresentar PRNT menor que 45% não pode ser comercializado;
O terceiro ponto, definido na Tabela 3, é essencial para a definição da reatividade, portanto também de acordo com a ABNT, tem-se os seguintes parâmetros:

Reatividade	Granulometria
0%	Retido em 2mm
20%	Passante em 2mm e retido em 0,84mm
60%	Passante em 0,84mm e retido em 0,3mm
100%	Passante em 3mm

Tabela 3 - Tabela de reatividade para corretivo de acidez de acordo com a ABNT

O quarto ponto define que a umidade do material deve ser de no máximo de 10%.;
O último ponto é exclusivo para a classificação específica de calcários agrícolas, portanto deve-se analisar o teor de magnésio:

- Menor que 5% - Calcíticos;
- Entre 5% e 12% - Magnesianos;
- Maior que 13% - Dolomíticos

A partir dos parâmetros definidos pela SDA, obtém-se a Tabela 4 como resumo das especificações mínimas definidas pelas instruções normativas para os corretivos de acidez.

Corretivo de Acidez	PN (%E CaCO ₃) Mínimo	Soma %CaO + %MgO Mínimo	PRNT Mínimo
Calcário Agrícola	67	38	45
Calcário Calcinado Agrícola	80	43	54
Cal Hidratada Agrícola	94	50	90
Cal Virgem Agrícola	125	68	120

Tabela 4 – Especificações Mínimas para os Corretivos de Acidez. Fonte: SDA

De acordo ainda com o anexo 3 da instrução normativa nº25, publicada em 2006 pela SDA, existe um limite máximo de concentrações de metais pesados admitidos nos corretivos de acidez, seguem na Tabela 5.

Metal Pesado	Valor máximo admitido em mg/kg
Cádmio	20,00
Chumbo	1.000,00

Tabela 5 - Limites Máximos de Metais Pesados Tóxicos Admitidos em Corretivos de Acidez. Fonte: SDA

Portanto, a utilização do resíduo proveniente do beneficiamento do minério de zinco silicatado em estudo como matéria prima para correção da acidez, depende das características do material respeitarem os padrões explanados, os quais encontram-se nas instruções normativas.

Quanto a granulometria, tem-se 100% passante em 0,3mm, definindo-o como um calcário *Filler*, principalmente utilizado para correção em plantio direto, devido a sua reatividade instantânea não fazendo necessária o revolvimento do solo.

Para o cálculo do PRNT, é necessário calcular o PN. De acordo com Maeda *et. al.* (1996) esse cálculo pode ser feito por meio da fórmula (2):

$$PN = \%CaO \times 1,79 + \%MgO \times 2,48. (2)$$

Portanto considerando as composições elementares obtidas anteriormente, é possível definir que o resíduo é composto por 24,9% de CaO e 16,5% de MgO. Dessa forma, o material apresenta um PN de aproximadamente 85,5%, conseqüentemente considerando reatividade de 100%, tem-se $PRNT = 85,5\%$.

Comparando os resultados com os requisitos da Tabela 4, o material poderia ser um calcário agrícola ou um calcário calcinado agrícola, porém a soma de %CaO + %MgO mínima (41,4%) exclui a segunda possibilidade. Considerando o material um calcário

agrícola, é necessário analisar a porcentagem de magnésio presente no resíduo, característica que o enquadra como um calcário agrícola magnésiano.

Já para a análise da concentração máxima de metais pesados. De acordo com a composição elementar feita, o material apresenta 0,04% de cádmio e 0,17% de chumbo, comparativamente à Tabela 5, o limite de cádmio é de 20mg/kg e para chumbo é de 1000mg/kg. Posto isso, o cádmio excede o limite em duas vezes e o chumbo excede o limite em aproximadamente duas vezes.

Sendo assim, chega-se à conclusão de que o resíduo respeita parte dos requisitos para ser um corretivo de acidez do tipo calcário agrícola de reatividade instantânea, de nome *Filler* (Figura 7), com foco na utilização para plantio direto. Porém, a alta concentração de metais pesados não permite que o mesmo seja utilizado diretamente para esta finalidade.

Recomenda-se então que seja desenvolvido processo de tratamento para remoção dos metais pesados ou *blend* com material que possa ser utilizado como calcário agrícola, mas não possua metais pesados, dessa forma é possível chegar na concentração definida na norma. Também é necessário fazer a secagem, para que a umidade de aproximadamente 12% reduza para no máximo 10%.



Figura 7 - Calcário *Filler* utilizado para correção de acidez

4.2 Clínquer

De acordo com Ferreira (2005) o processo atual para obtenção do cimento Portland consiste na mistura de rocha calcária britada e argila, mistura esta que após

moída origina uma farinha com característica granulométrica menor que 75 μm , a qual fornece ao processo CaCO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Quando aquecida, em forno rotativo, atingindo temperatura entre 1350 – 1500 $^\circ\text{C}$, a farinha forma como produto o clínquer de cimento Portland.

O clínquer, é um material cerâmico composto de nódulos acinzentados (Figura 8) que possuem cerca de 3mm a 25mm de diâmetro, principal item do cimento Portland, sendo de extrema importância para a resistência mecânica final do cimento, além de composto essencialmente em termos mineralógicos das seguintes fases, definidas na Tabela 6 (SOUZA *et al.*, 2015):

Representação	Nome do Composto	Fórmula Química	Porcentagem no Clínquer
C_3S	Silicato tricálcico (Alita)	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	50 – 70%
C_2S	Silicato dicálcico (Belita)	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	15 – 30%
C_3A	Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	5 – 10%
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico (Celita)	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	5 – 15%

Tabela 6 - Composição mineralógica do clínquer

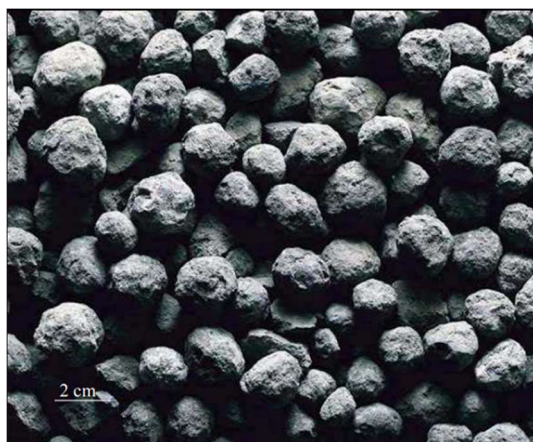


Figura 8 - Clínquer de cimento Portland (KOMATSU, 2004)

A mistura final para ter como produto o cimento consiste em clínquer, gesso e algumas adições, que podem ser principalmente:

- Cinza Volante;
- *Filler* de calcário;

- Escória de alto-forno;
- Argila calcinada;
- Pozolanas naturais.

O CaSO_4 (sulfato de cálcio ou gesso) atua na extensão do tempo de endurecimento do cimento, caso não adicionado, o tempo de pega seria de poucos minutos. Já o uso de adições acontece por dois principais motivos, o primeiro é a substituição de parte do clínquer, dessa forma é possível ter um processo mais sustentável de manufatura do cimento, emitindo menos CO_2 e consumindo menos energia. Já que a matéria prima calcária entra em menor quantidade no forno rotativo (CAPONERO, 1999 *apud* FERREIRA 2005).

A outra importância para o uso de adições é conferir algumas características particulares ao material final que acabam resultando em termos gerais numa maior durabilidade, por exemplo, aumentar a resistência a compressão e flexão, redução da porosidade e permeabilidade, aumento da resistência a sulfatos e íons cloreto, mitigação da reação alcali-agregado e redução da ocorrência de eflorescência (MUNHOZ, 2020).

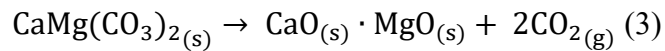
Para definir se o resíduo do beneficiamento do zinco pode ser utilizado como fonte de óxido de cálcio do clínquer, torna-se necessário analisar com mais critério as características físicas, químicas e granulométricas deste composto. De acordo com Costa (2020), a composição química do clínquer pode ser representada por alguns óxidos, conforme Tabela 7:

Elemento	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Outros Componentes
Concentração	67%	22%	5%	3%	3%

Tabela 7 - Composição química do clínquer de cimento Portland. Fonte: COSTA (2020).

Dessa forma, considerando que o resíduo é composto majoritariamente por dolomita, é necessário um processo de calcinação capaz de transformar o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ em óxidos básicos dos respectivos metais do composto.

A calcinação para Luz, Sampaio e França (2010) é definida como um processo endotérmico a qual comumente carbonatos são submetidos para remoção de CO_2 e outros gases, com o objetivo de se obter óxidos ao final do processo. As temperaturas de calcinação são variáveis a depender dos elementos envolvidos na composição, para a calcinação da dolomita a temperatura fica na faixa de 720°C a 1200°C, seguindo a reação (3):



Portanto, tem-se antes da calcinação 73,9% de dolomita, que fornece ao processo 24,9% de CaO e 16,5% de MgO. Porém através do termograma da Figura 9, que mostra a curva de decomposição térmica da dolomita, observa-se que devido a massa residual restante e reação em uma única fase, o processo não gera, para este caso especificamente, uma separação eficaz entre o CaO e MgO durante a calcinação. Sendo necessário um novo processo para separação dos dois óxidos com o objetivo de que o material possa ser utilizado como clínquer, já que de acordo com a Tabela 7 não há MgO na composição do mesmo.

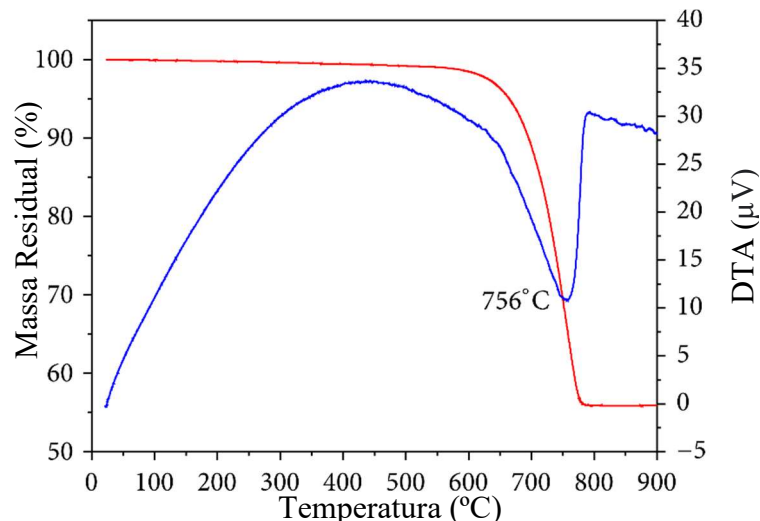


Figura 9 - Curvas de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTA) para dolomita (Adaptado de BOKADE et al., 2014)

Quanto aos outros minerais, as porcentagens encontram-se em conformidade com a Tabela 7 para sílica, caulinita e willemita. Quanto a sílica, tem-se 20,3% no rejeito em comparação com os 22% esperados, para caulinita 1% no rejeito em comparação com 5% esperados e para a willemita 1,5% no rejeito em comparação aos 3% de outros componentes esperados.

Para a hematita a composição característica não é atendida, já que o resíduo é composto por 20,6% enquanto o esperado deste mineral para a composição do clínquer é de apenas 3%.

Segundo Sampaio e Almeida (2008), o calcário para forno vertical e rotativo deve possuir granulometria menor que 6,4cm e maior que 0,6cm. Considerando que o d95 do resíduo é igual a 0,277mm, é necessário um processo de granulação do material caso a calcinação seja efetuada em fornos verticais ou rotativos, a fim de garantir o bom funcionamento do forno, evitando entupimentos, e eficiência na remoção do CO₂.

Outra possibilidade é que seja feita a calcinação *flash*. A calcinação de queima rápida ou do tipo flash é um processo inovador que consiste em um aquecimento rápido, calcinação e resfriamento dos materiais em pó que se encontram em suspensão. Devido a este processo, há uma contribuição mais eficiente para a reatividade do material, e em questão de segundos é possível calcinar materiais em granulometrias mais finas que 0,6cm. Produzindo cerca de dez vezes menos gases de efeito estufa durante a operação (SEERIG, 2019).

4.3 Escorificante

De acordo com Takano (2007), Susaki (2008) e Silva (2011) os escorificantes ou fundentes são materiais utilizados em geral nas operações de fusão, fato este que os torna compostos imprescindíveis no processo da indústria siderúrgica. A principal função do fundente, especialmente na manufatura do ferro gusa é diminuir o ponto de fusão para formação da escória, sendo esta comumente composta por ganga do minério de ferro, fundentes e cinza do coque ou carvão.

Suas características específicas como, insolubilidade e menor densidade em comparação ao ferro gusa favorecem a retirada de alguns contaminantes, principalmente fósforo e enxofre, os quais em grande quantidade podem ser prejudiciais a resistência mecânica das ligas, podendo levar a formação de trincas no produto final.

Susaki (2008) ressalta que os fundentes mais utilizados na metalurgia são o CaO, MgO e SiO₂, seguindo as respectivas concentrações típicas apresentadas na Tabela 8.

Item	Calcário	Dolomito	Quartzito	Cal Calcítica	Cal Dolomítica	Fluorita
CaO (%)	> 52	30 – 40	< 1,5	> 90	55 – 65	-
MgO (%)	< 3	15 – 20	< 1	< 6	32 – 37	-
SiO ₂ (%)	< 2	< 2	> 95	< 3	< 3	< 7

Tabela 8 – Especificação química típica de fundentes siderúrgicos. Fonte: SUSAKI (2008).

A dolomita compõe parte majoritária do resíduo, sendo 73,9% do total da amostra em estudo, podendo ser usada como fonte de CaO e MgO para composição do fundente. Considerando ainda as composições elementares, tem-se 17,8%; 9,9%; 9,5% de Ca, Mg e Si, respectivamente. Dessa forma, é possível determinar que o resíduo é composto por 24,9% de CaO, 16,5% de MgO e 20,3% SiO₂.

Portanto, analisando comparativamente a amostra de resíduo com a especificação da tabela 6, percebe-se que as concentrações de CaO e SiO₂ não se encontram em conformidade com os padrões dos fundentes siderúrgicos, ainda que para o MgO a concentração esteja de acordo com o esperado.

Dessa forma é necessário que existam adequações tanto na concentração de CaO, quanto na concentração de SiO₂. Para o primeiro um *blend* com um outro material que tenha um teor de óxido de cálcio mais elevado já seria suficiente para atingir a faixa de 30 – 40%. Para o segundo recomenda-se um processo de lixiviação, o qual visa a recuperação da sílica, dessa forma o resíduo usado como fundente apresentaria concentração de sílica dentro dos padrões e existe também a possibilidade de que a sílica recuperada possa ser utilizada como areia para construção civil.

Quanto às questões granulométricas, é importante avaliar qual material é utilizado na composição da carga do forno, para que dessa forma o escorificante siga a granulometria da carga metálica e do combustível (PEREIRA, 2004))

A partir disso, como definido por Pereira (2004), a granulometria do minério granulado permanece na faixa de 6,3mm a 31,7mm; do sínter 0,15mm a 6,3mm e da pelota menor que 0,15mm. Logo, considerando a distribuição granulométrica do resíduo, a aplicação mais viável seria para fundentes junto a carga de pelotas. Caso o material seja utilizado como fundente para o minério granulado ou acompanhando a carga do sínter feed, é necessário que passe por um processo de granulação, para que assim respeite as especificações técnicas do processo.

5. CONCLUSÕES

A partir das análises feitas durante o trabalho é possível concluir que o material apresenta potencial para ser utilizado como matéria prima de algumas indústrias que podem no futuro consumir grande quantidade do mesmo.

Porém são necessárias adequações que viabilizem as aplicações levantadas. Para corretivo de acidez a concentração de metais pesados e a umidade são um desafio. Para a utilização como clínquer deve ser testada uma alternativa que possibilite a separação do CaO e MgO, pois ambos não se separam durante a calcinação, outro ponto de atenção é a quantidade de hematita presente no rejeito em comparação à composição característica do clínquer. Para o escorificante deve-se ter atenção para que a granulometria seja a mesma da carga do forno, é necessário também diminuir o teor de SiO₂. Além disso seria interessante executar testes em laboratório para comprovar se os resultados práticos seguirão os indícios teóricos.

Apesar das ressalvas, as aplicações levantadas apresentam um futuro promissor para o resíduo. Uma vez que viáveis, as hipóteses apresentarão grande consumo de um material, podendo ser fundamental no descomissionamento das barragens, como também na diminuição da quantidade de resíduo disposto à seco.

A depender do modelo de negócio desenvolvido, tais aplicações podem passar de passivo para geradores de receita para a empresa.

REFERÊNCIAS

AZAPAGIC, Adisa. Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 12, n. 6, p. 639–662, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652603000751>>. Acesso em: 15 mai. 2022.

BECHIR, Jorge Lucas Carvalho. *Avaliação do Impacto da Granulometria e da Liberação na Flotação do Minério de Zinco da Mina de Vazante*. 2019. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral – Universidade de São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/D.3.2019.tde-26112019-084552>>. Acesso em: 18 ago. 2022.

BOKADE, Vijay *et al.* Optimization Study in Biodiesel Production via Response Surface Methodology Using Dolomite as a Heterogeneous Catalyst. *Journal of Catalysts*, v. 2014, p. 213607, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1155/2014/213607>>. Acesso em: 12 set. 2022.

CASTRO, Camila Gonçalves. *Estudo do aproveitamento de rejeitos do beneficiamento do manganês pela indústria cerâmica*. 2011. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Ouro Preto, 2011. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2482>>. Acesso em: 9 mai. 2022.

COSTA, Rayara Pinto. *Hidratação e reologia de clínquer Portland com diferentes fontes brasileiras de sulfato de cálcio (gipsita e fosfogesso)*. 2020. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/232693>>. Acesso em: 4 set. 2022.

EMBRAPA *et al.* *Manual da Calagem e Adubação do Estado do Rio de Janeiro*. 1. ed. Brasília, DF: Editora Universidade Rural, 2013. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/177352/1/Manual-de-calagem-e-adubacao-RJ-2013.pdf>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

FERREIRA, Andréa Vidal. *Efeitos de adições de Cr₂O₃, NiO e ZnO sobre a formação do clínquer Portland e de adições de Al₂O₃ e Fe₂O₃ sobre a decomposição de seu composto majoritário*. 2005. Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais –

Universidade Federal de Ouro Preto, 2005. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2670>>. Acesso em: 3 set. 2022.

KOMATSU, C.E. Co-processamento de Resíduos Industriais em Fornos de Clínter. In: VI SIMAI – Seminário Internacional de Meio Ambiente Industrial, 03-05 de novembro, São Paulo, 2004. Disponível em: <www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/noticias/fimai.shtml>. Acesso em: 04 nov. 2022

LETT, Lina A. Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. *Revista Argentina de Microbiología*, v. 46, n. 1, p. 1–2, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0325754114700392>>. Acesso em: 15 mai. 2022.

LUZ, Adão Benvindo; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves. *Tratamento de minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/476>>. Acesso em: 15 mai. 2022.

MAEDA, Shizuo *et al.* *Estudo dos materiais calcários usados como corretivos da acidez do solo em Mato Grosso do Sul. embrapa.br*. [S.l.]: Dourados: EMBRAPA-CPAO, 1996., 1996. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/240703/1/BP196.pdf>>.

MARTINS, Lemyr. *Produção de concentrado de zinco a partir de minério silicatado com redução no teor de carbonatos*. 2011. Dissertação de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8R9Q9U>>. Acesso em: 28 jun. 2022.

MESQUITA, Ricardo Teixeira de Paiva. *Caracterização do rejeito de zinco da mina de Vazante*. 2019. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas – Universidade Federal de Ouro Preto, 2019. Disponível em: <<http://www.monografias.ufop.br/handle/35400000/1995>>. Acesso em: 3 ago. 2022.

MUNHOZ, Flávio André Da Cunha. *Introdução à Fabricação de Cimento*. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2020/07/Cimento_Portland_ABCPonLINE.pdf>. Acesso em: 3 set. 2022., 30 jun. 2020

PEREIRA, Helio Cardoso. *Avaliação em escala piloto do comportamento dos produtos pellet feed, pellet screenings e micro pellet em substituição ao sinter feed em uma mistura de sinterização*. 2004. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8DGFK2>>. Acesso em: 16 set. 2022.

RUSSO, Mário Luís Cabello. *Beneficiamento de rejeito de minério de zinco*. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto, 2007. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/3277>>. Acesso em: 29 jun. 2022.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos. *Calcário e dolomito*. IN: *Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 363–387. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1105>>. Acesso em: 19 out. 2022.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos De. *Calcário e dolomito*. In: *Rochas & minerais industriais: usos e especificação*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI. Parte II. Cap. 15, 2005. p. 327–350. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1051>>. Acesso em: 19 set. 2022.

SANTOS, Olívia de Souza Heleno. *Reciclagem de um resíduo proveniente do beneficiamento de minério de manganês*. 2013. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto, 2013. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2976>>. Acesso em: 9 mai. 2022.

SEERIG, Tamiris. *Estéreis em Minas de Minério de Ferro: Sua Caracterização como Material Pozolânico após Calcinação em Forno Flash*. 2019. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal de Minas Gerais, 2019. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1843/RAOA-BCMHZU>>. Acesso em: 14 set. 2022.

SILVA, José Nazareno Santos. *Siderurgia. Rede e-tec Brasil*. [S.l: s.n.], 2011. Disponível em: <http://redeetec.mec.gov.br/images/stories/pdf/eixo_ctrl_proc_indust/tec_metal/siderurgia/161012_siderurgia.pdf>. Acesso em: 15 set. 2022.

SOUZA, H. M. *et al.* Predição da composição do clínquer industrial utilizando minimização da energia livre de Gibbs. *Cerâmica*, v. 61, n. 357, p. 23–30, mar. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0366-69132015613571845>>. Acesso em: 18 out. 2022.

SUSAKI, K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico-NT Fundentes e escorificantes– situação atual com tendências 2025. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)/ABM, 2008. Disponível em: <https://doceru.com/doc/n0e8eeec>. Acesso em: 15 set. 2022

TAKANO, Cyro. Processos de preparação de matérias-primas siderúrgicas. *Introdução à siderurgia*. São Paulo: ABM, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.usp.br/item/001584570>>. Acesso em: 15 set. 2022.

VIEIRA, Mara Cássia. *Metodologia para Prever Recuperação de Zinco em Planta de Beneficiamento*. 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/150558/001008177.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 29 jun. 2022.

WIETHÖLTER, S. *Calagem no Brasil*. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2000. p. 104 Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/820412>>. Acesso em: 14 out. 2022.