



UFRJ | Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de pós-Graduação em Engenharia de  
Processos Químicos e Bioquímicos



Escola de Química

Valorização de Resíduo Sólido do Processamento de Minério de Zinco  
através da Produção de Materiais Vítreos no contexto da Economia  
Circular

**Jorge Menezes da Cunha**

Rio de Janeiro

2022

Jorge Menezes da Cunha

**Valorização de Resíduo Sólido do Processamento de Minério de Zinco  
através da Produção de Materiais Vítreos no contexto da Economia  
Circular**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores

Jo Dweck, DEng.

Marcus Vinícius de Araujo Fonseca, DEng.

Rio de Janeiro

Fevereiro, 2022

## CIP - Catalogação na Publicação

CC972v Cunha, Jorge Menezes  
Valorização de Resíduo Sólido do Processamento de  
Minério de Zinco através da Produção de Materiais  
Vitreos no contexto da Economia Circular / Jorge  
Menezes Cunha. -- Rio de Janeiro, 2022.  
130 f.

Orientador: Jo Dweck.  
Coorientador: Marcus Vinicius de Araujo Fonseca.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de  
Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.

1. Resíduo Sólido. 2. Vidro e Vitro-cerâmica. 3.  
Cinética de Cristalização. 4. Upcycling. 5. Economia  
Circular. I. Dweck, Jo, orient. II. Fonseca, Marcus  
Vinicius de Araujo, coorient. III. Título.

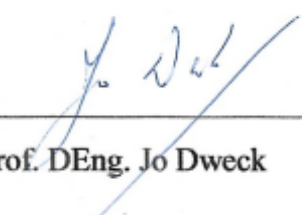
Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

# **Valorização de Resíduo Sólido do Processamento de Minério de Zinco através da Produção de Materiais Vítreos no contexto da Economia Circular**

Jorge Menezes da Cunha

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientada e aprovada por



---

Prof. DEng. Jo Dweck

---

Prof. DEng. Marcus Vinícius de Araujo Fonseca

Aprovada por

---

Prof. DEng. Marcelo Mendes Viana

---

Prof. DSc. Suzana Borschiver

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro, 2022

À memória de Antônio André da Branca, ceramista luso-brasileiro cuja biografia foi detalhadamente descrita com muita alegria por sua filha Jorgelina, minha querida avó.

## AGRADECIMENTOS

Reconhecer que o desenvolvimento de um trabalho é uma atividade coletiva e os resultados alcançados são consequentes da dinâmica entre as iniciativas individuais e as finalidades comuns à cada membro desta coletividade impele-me a agradecer às pessoas que participaram direta e indiretamente da elaboração desta dissertação de Mestrado.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Jorge Pereira e Josette Maria, pelo apoio incondicional, pelos estímulos à busca pelo conhecimento e pelo amadurecimento de valores sociais, os quais busco manifestar em minhas atitudes diariamente. Agradecer ao meu irmão Julio Menezes pela parceria e confiança, demonstradas através do amor fraterno que compartilhamos. Agradeço à família por contribuir à minha trajetória pessoal, participando na comunhão dos meus valores.

Agradeço à Clara Maia por somar à minha história e participar das minhas superações e conquistas, por sua paciência nos momentos dedicados à leitura e à redação de resenhas, buscando motivar-me sempre. A sua família, pelo apoio demonstrado nos proveitosos diálogos conduzidos à luz de experiências pessoais, permitindo o compartilhamento de ideias e a reflexão sobre convicções internalizadas em função dos diferentes convívios em nosso cotidiano.

Ao Professor Jo Dweck por acompanhar e orientar o meu trabalho, permitindo o estímulo a *insights* para compreensão dos assuntos comuns à Engenharia Química. Estímulo este igualmente fomentado pelo Professor Marcus Vinícius, especialmente pela seleção assertiva de vocábulos de seu rico glossário. Ao Carlos Fernando por contribuir no meu amadurecimento profissional. Agradeço o compartilhamento de suas experiências e domínio do conhecimento sobre o tema desta dissertação, dentre outros assuntos.

À CAPES por investir recursos nacionais no desenvolvimento de um tema atual e de relevância global, demonstrando o reconhecimento da importância do setor de Pesquisa e Desenvolvimento para o progresso tecnológico do Brasil. À UFRJ, que representou uma conquista pessoal e profissional em minha trajetória, motivando o alcance da excelência no cumprimento de minhas atividades profissionais mediante a contribuição do seu corpo docente.

Ao Núcleo de Ensino e Pesquisa em Materiais e Tecnologias de Baixo Impacto Ambiental na Construção Civil – i.e. NUMATS | COPPE UFRJ –, ao Laboratório de Análises

Térmicas – i.e. LabAT | EQ UFRJ, ao Laboratório de Hidrogênio – i.e. LABH2 | COPPE UFRJ – por disponibilizarem os recursos para a realização de ensaios e análises. Ao LabrInTOS (COPPE | UFRJ). Aos colaboradores destas Instituições por tornarem o ambiente de desenvolvimento tecnológico assertivo e colaborativo. À Secretaria de Pós-Graduação da Escola de Química pela acessibilidade às informações administrativas com celeridade e gentileza.

*“Of all things in the world, people are the most precious. It is the people that propel social progress, create social wealth, develop science and technology and, through their hard work, continuously transform the human environment. Along with social progress and the advance of production, science and technology, the capability of man to improve the environment increases with each passing day”* – **Declaration of the United Nations Conference on the Human Environment, Stockholm Conference (1972)**

*“We now have the opportunity to turn science back to magic by unleashing capabilities that make our world cleaner, our lives healthier, our experiences richer, and our knowledge more expansive. Let us not waste it.”* – **David L. Morse e Jeffrey W. Evenson**

“Vamos ver agora a Ciência orientar a transformação de resultado analítico em Tecnologia” – **Professor DEng. Marcus Vinícius de Araujo Fonseca**

“Meça o que é mensurável e torna mensurável o que não o é” – **Galileo Galilei**



Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química | UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc.) em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

## **Valorização de Resíduo Sólido do Processamento de Minério de Zinco através da Produção de Materiais Vítreos no contexto da Economia Circular**

Jorge Menezes da Cunha

Rio de Janeiro, 2022

Orientadores: Jo Dweck, DEng. e Marcus Vinícius de Araujo Fonseca, DEng.

O setor de mineração é um setor de atividade econômica cujos impactos ambientais são inerentes a sua cadeia produtiva, tornando o desenvolvimento sustentável uma pressão de ressignificação sobre sua estrutura produtiva mediante o advento de regulações que limitam a atuação do setor. Nesta perspectiva, a incorporação de conceitos e métodos preconizados pela economia circular indica uma iniciativa para minimizar, e até zerar, a geração de resíduos e flexibilizar os impactos provenientes da depleção de recursos naturais, a qual representa o *core business* da atividade mineradora – i.e. extrativismo. Por isso, a avaliação dos potenciais científico e tecnológico de resíduos sólidos assume protagonismo nas organizações do setor produtivo. A análise da viabilidade do processamento de resíduos como materiais substituintes às matérias-primas utilizadas na fabricação de materiais vítreos representa uma alternativa à destinação desses efluentes indesejáveis de processo às barragens, pilhas de rejeitos secos e estéreis de mina. Esta reintrodução de resíduos à cadeia produtiva permite o desenvolvimento de processos *upcycling* e, portanto, a valorização do resíduo. Este trabalho contempla a caracterização de um resíduo sólido para identificar substâncias formadoras de rede vítrea e a determinação de parâmetros operacionais para fabricar provas de conceito. Além disso, descreve duas rotas de produção de materiais vitro-cerâmicos para aplicação destes materiais como alternativas sustentáveis aos revestimentos e pisos na construção civil. Por fim, apresenta uma metodologia sequencial para a predição de parâmetros cinéticos – e.g. ordem de reação e energia de ativação – e mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, a partir de métodos descritos na literatura.

**Palavras-chaves:** Resíduo Sólido; Vidro e Vitro-cerâmica; Cinética de cristalização; Upcycling; Economia Circular.

Abstract of Master Thesis presented to Escola de Química | UFRJ as part of the requirements to obtain the degree of Master in Science (MSc.) in Engineering of Chemical and Biochemical Processes

## **Tailings Recycling from Zinc Ore Processing through the Production of Glass Materials based on Concepts from Circular Economy**

Jorge Menezes da Cunha

Rio de Janeiro, 2022

Advisors: Jo Dweck, DEng. and Marcus Vinícius de Araujo Fonseca, DEng.

Mining is an extraction process, and it is responsible thus for natural resource depletion which represents an environmental impact. On this account, the challenge to introduce sustainability in its *core business* and match regulation is redesign its production chain. Under these circumstances, the introduction of concepts and methods from circular economy signs as a will to minimize, and even eliminate, waste generation. Therefore, scientific and technological findings upon industrial and mining waste return valuable information for mining companies to develop strategies and sustainable actions to meet with Sustainable Development Goals (SDG). The evaluation of mining waste as raw-material to glass and glass-ceramic industry represents an alternative to tailings dam and sterile piles as current strategies of disposal. This work aims to evaluate the residue from a zinc ore processing unit through characterization and consecutive stages of operation based on ceramic and glass industry operations in order to produce monoliths of glass and glass-ceramic as means to develop proof of concept (PoC) on the use of these materials for tiles and coating. Furthermore, a methodology based on sequential methods from literature on crystallization is proposed to predict kinetic parameters – i.e., reaction order and apparent activation energy – and nucleation and crystal growth mechanisms.

**Keywords:** Tailings; Glass and Glass-ceramic; Crystallization Kinetics; Upcycling; Circular Economy

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração do crescimento demográfico, comparando o número de habitantes correspondente aos anos de 1994, 2007 e 2019. Fonte: Dados obtidos do World Population Prospects 2019 – Nações Unidas. ....	6
Figura 2. Ciclos biológicos e técnicos, característicos da economia circular. Ciclos biológicos promovem a restauração de materiais não-tóxicos à natureza, restabelecendo o capital natural após cascadeamento. Ciclos técnicos promovem a restauração de produtos, componentes e materiais ao mercado com o maior nível de qualidade e pelo maior tempo possíveis. Fonte: ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. ....	11
Figura 3. Distribuição das principais reservas minerais brasileiras. Fonte: ANM, 2020. ....	15
Figura 4. Resumo de dados do setor de mineração para o exercício 2019. Fonte: IBRAM, 2020. ....	19
Figura 5. Ilustração de termos representativos de propriedades contraditórias de materiais vítreos propostos por Chihuly & Bremser (1992). Fonte: CHIHULY & BREMSER (1992) apud ZANOTTO & MAURO (2017). ....	24
Figura 6. Representação artística da efemeridade da memória. Fonte: “A Persistência da Memória”, SALVADOR DALÍ. ....	25
Figura 7. Variação do volume de um material formador de vidros com a temperatura. Fonte: OLIVEIRA, 2000. ....	26
Figura 8. Classificação de óxidos segundo aspectos estruturais da rede vítrea. Fonte: OLIVEIRA (2000) apud FONSECA (1990) modificado. ....	27
Figura 9. Radiotelescópio, à esquerda. Radomes – i.e. estrutura protetiva de radiotelescópios a intempéries, à direita. Fonte: BRITANNICA ACADEMIC, 2020... 28	28
Figura 11. Composição do vidro do sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ e utilizado na fabricação de vitro-cerâmica. Fonte: HÖLLAND & BEAL, 2012. ....	29
Figura 10. Stanley Donald Stookey, pioneiro no desenvolvimento de processos de cristalização controlada de vidros, à esquerda. Fotoceram® à direita. Fonte: BEALL, 2016. ....	29
Figura 12. Diagrama ilustrativo do processo de fabricação de vidros por quenching e vitro-cerâmicas por dois estágios de aquecimento. Ilustra também o método de predição da taxa mínima de resfriamento. Fonte: DEUBENER et al., 2018 (modificado). ....	31

Figura 13. Comparação do processo de cristalização entre as rotas volumétrica (rota bulk) e de sinterização e cristalização concorrentes (rota frita). Fonte: Própria autoria.....	33
Figura 14. Diagrama ilustrativo da correspondência dos estágios de aquecimento às taxas de nucleação e de crescimento cristalino. Fonte: DEUBENER et al., 2018 e RAWLINGS et al., 2006 (adaptado). .....	34
Figura 15. A sequência das imagens ilustra o processo de nucleação e crescimento cristalino em matriz vítrea produzida a partir de mistura de resíduo de xisto betuminoso retornado de processo e de topo da camada intermediária da Formação Irati – São Mateus do Sul (PR). A sequência superior exhibe o crescimento cristalino na superfície, enquanto a sequência inferior exhibe o crescimento cristalino no interior da matriz vítrea. Fonte: FONSECA, 1990.....	41
Figura 16. Curvas referentes às taxas de nucleação $I$ e de crescimento cristalino $U$ . Fonte: HÖLLAND & BEAL, 2012 (modificado). .....	42
Figura 17. Comportamento das curvas de energia livre de Gibbs volumétrica e superficial e sua relação com o raio do núcleo de cristalização. Fonte: NAVARRO, 1968.....	43
Figura 18. Formação de uma nova fase $N$ sobre a interface de um agente externo $S$ no seio da matriz vítrea $V$ , seja uma bolha ou uma espécie química, por exemplo. Fonte: Própria autoria. ....	46
Figura 19. Ilustrações veiculadas por Kissinger (1957) referentes ao grau de assimetria da curva DTA segundo a variação da ordem de reação (à esquerda) e referente ao método para estimar o índice de forma $S$ para calcular a ordem de reação a partir do pico da curva DTA (à direita). Fonte: KISSINGER, 1957. ....	58
Figura 20. Tratamento prévio realizado no SENAI   FIEMG, contemplando os estágios de recebimento do resíduo, secagem, cominuição, classificação, homogeneização e quarteamento. ....	62
Figura 21. Diagrama de blocos do processo de produção de peças de vidro e vitrocerâmica a partir do resíduo de processamento de zinco.....	63
Figura 22. Picnômetro de 25 mL (centro) provido de um dispositivo dotado de rolha de vidro esmerilhado e de um capilar (à esquerda). Observa-se o picnômetro preenchido com água e a amostra do resíduo, cuja densidade almeja-se determinar. O registro foi realizado durante a decantação/sedimentação da amostra, necessária para evitar o risco de perda de material durante o acoplamento do capilar, bem como o seu eventual entupimento. ....	65
Figura 23. Ilustração do sistema considerado na metodologia, indicando, da esquerda para a direita, o picnômetro vazio, preenchido somente com água, preenchido somente com a	

amostra sólida e preenchido com a amostra sólida e água. Todos os sistemas foram considerados sob temperatura igual a 23°C.....	66
Figura 24. À esquerda, grau e pistilo metálicos em condição anterior ao jateamento de areia, indicando pontos de corrosão que foram eliminados anteriormente ao início do processo de cominuição da amostra. À direita, coluna de peneiramento ordenada da abertura de malha igual a 600 µm até 37 µm, incluindo o fundo para receber o passante da peneira de menor abertura.....	68
Figura 25. Etapas da preparação de ligante PVA. ....	69
Figura 26. À esquerda, molde metálico utilizado para conformação da amostra. À direita, amostra conformada a frio por prensagem. ....	70
Figura 27. Técnicas de análise química utilizadas para avaliação dos elementos majoritários na constituição da amostra do resíduo. Há também a indicação da perda ao fogo – i.e. LOI – Loss on Ignition. ....	72
Figura 28. Difratoograma de Raios-X do resíduo, indicando a presença de múltiplas fases cristalinas. A seguir, indica-se a nomenclatura das fases exibidas: Gyp = gipsita; Jar = jarosita; Ang = anglesita; Hem = hematita; Qtz = quartzo. ....	73
Figura 29. Temperaturas características resultantes da microscopia com aquecimento do resíduo. ....	74
Figura 30. Análise termogravimétrica do resíduo, indicando duas regiões de perda significativa de massa. A curva termogravimétrica derivada (DTG) resulta de um procedimento matemático que orienta a identificação do início e fim da variação de massa de uma amostra submetida ao aquecimento controlado em função do tempo. ....	75
Figura 31. Análise térmica diferencial de amostras SELMAN provenientes da frita em diferentes razões de aquecimento. ....	78
Figura 32. Exibição do cadinho ZAS preenchido com a amostra de resíduo, a qual é dotada de um orifício, cuja finalidade é evitar (ou mitigar) a aspersão do material por liberação de gases. Exibe-se também o corte transversal do cadinho após o processamento térmico, indicando baixo impacto corrosivo sobre a superfície do acondicionador, justificando o seu uso. Por fim, a frita (fragmentos de vidro) resultante do quenching é exibida. ....	81
Figura 33. Aspecto de diferentes faixas granulométricas da amostra do vidro obtido da frita. Percebe-se a variação de cor à medida que se reduz o tamanho de grão, indicando uma transição do preto para o marrom. ....	81

Figura 34. À esquerda, distribuição de frequências simples de tamanhos de partícula. À direita, distribuição de frequências acumuladas de tamanho de partículas. As distribuições superiores correspondem à amostra destinada à conformação a quente, enquanto as distribuições inferiores correspondem à amostra destinada à conformação a frio. ....	83
Figura 35. Resultado da análise de microscopia com aquecimento do vidro, indicando as temperaturas características do material. ....	84
Figura 36. Curva de sinterização do vidro obtido do resíduo. Ao lado, prova de conceito de peça vitro-cerâmica produzida pela rota de sinterização e cristalização concorrentes após o polimento sequencial com lixas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiC e de abrasividades iguais a 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. ....	84
Figura 37. À esquerda, prova de conceito de peça de vidro. À direita, prova de conceito de peça vitro-cerâmica. ....	85
Figura 38. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual a 5°C · min <sup>-1</sup> . ....	87
Figura 39. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual a 10°C · min <sup>-1</sup> . ....	87
Figura 40. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual 20°C · min <sup>-1</sup> . ....	88
Figura 41. DRX da amostra de vitro-cerâmica, indicando presença de hedenbergita dentre as fases cristalinas presentes. ....	89
Figura 42. Ilustração do arranjo espacial da hedenbergita, um inossilicato, exibindo a cadeia unidirecional de sílica tetraédrica em zig-zag, os sítios octaédricos M1 ocupados por íons Fe <sup>2+</sup> e os sítios M2 ocupados por íons Ca <sup>2+</sup> . Atribui-se à estrutura espacial dos inossilicatos a causa para melhores propriedades mecânicas exibidas por vitro-cerâmicas dotadas desta classe de cristais (COEY & GHOSE, 1985; GUILLERMO et al., 2017). ....	90
Figura 43. Cadeias unidirecionais de sílica tetraédrica comuns aos inossilicatos. Da esquerda para a direita, ilustrações das cadeias características da enstatita, wollastonita e diopsídio, indicando os grupos aniônicos tetraédricos (SiO <sub>4</sub> ) e os cátions naturais de cada um destes cristais. Fonte: HÖLLAND & BEALL, 2012. ....	91
Figura 44. Exemplos de aplicação de materiais vitro-cerâmicos cujas fases cristalinas majoritárias são a wollastonita e a enstatita, dois inossilicatos. À esquerda e ao centro, uso de vitro-cerâmicas Neopariés® como revestimentos e bancadas para a Construção Civil. Estas vitro-cerâmicas são dotadas de wollastonita como fase cristalina majoritária. À direita, disco de gravação magnética dotado de um disco de vitro-cerâmica cuja fase	

cristalina majoritária é a enstatita. Fonte: NIPPON ELECTRIC GLASS, 2021; TGP, 2021.....	91
Figura 45. Picos de cristalização identificados no DTA de amostras SELMAN de vidro submetidas a diferentes razões de aquecimento para aplicação do método de Kissinger, cuja validade é identificada pela verificação da equação 36. ....	93
Figura 46. Gráfico entre $\ln \beta T_p^2 \times 1/T_p$ para estimar a energia aparente de cristalização. ....	94
Figura 47. Gráfico entre $\ln \beta T_p - T_0 \times 1/T_p$ para estimar a energia aparente de cristalização. ....	95
Figura 48. Picos de cristalização identificados no DTA de amostras SELMAN de vidro submetidas à diferentes razões de aquecimento para aplicação do método proposto por Augis & Bennett. ....	96
Figura 49. Gráfico entre $\ln \beta m T_p^2 \times 1/T_p$ para estimar a energia de cristalização real. ....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Lista de tributos e encargos que incidem recorrentemente sobre o setor de mineração. Fonte: IBRAM, 2020. ....	19
Tabela 2. Produção e reserva global de alguns produtos da mineração brasileira no exercício 2019. Fonte: IBRAM, 2020. ....	20
Tabela 3. Resíduos sólidos industriais e da mineração destinados à produção de vitrocerâmicas para aplicação como pisos e revestimentos na Construção Civil. ....	40
Tabela 4. Modelos de crescimento cristalino. Fonte: ZANOTTO, 1992 .....	49
Tabela 5. Parâmetro (ou expoente) de Avrami segundo o tipo de crescimento de cristais e de nucleação. STRNAD, 1986 apud OLIVEIRA, 2000. ....	50
Tabela 6. Mecanismo de cristalização com base nos valores referentes aos fatores numéricos propostos no método de Matusita & Sakka (1980). Fonte: MATUSITA E SAKKA (1980) apud OLIVEIRA (2000). ....	60
Tabela 7. Valores de temperatura de transição-vítrea e cristalização para amostras de mesmo tamanho, porém submetidas a diferentes razões de aquecimento. ....	80
Tabela 8. Análise granulométrica da amostra preparada para a conformação a quente. ....	82
Tabela 9. Análise granulométrica da amostra preparada para a conformação a frio. ....	82
Tabela 10. Dados referentes às análises térmicas das diferentes distribuições granulométricas submetidas a diferentes razões de aquecimento .....	86
Tabela 11. Razão entre área e volume do material particulado e ordem de grandeza desta razão para cada faixa de tamanho considerada. ....	88
Tabela 12. Dados obtidos do tratamento das curvas DTA referentes à cristalização da amostra vítrea SELMAN sob diferentes razões de aquecimento. ....	93
Tabela 13. Dados calculados a partir da aplicação do método proposto por Augis & Bennett às curvas DTA referentes à cristalização da amostra vítrea SELMAN sob diferentes razões de aquecimento. ....	96
Tabela 14. Temperatura de transição-vítrea reduzida para análises da amostra vítrea SELMAN. ....	98
Tabela 15. Resultados da picnometria do resíduo, do vidro e da vitrocerâmica .....	99
Tabela 16. Resumo dos dados pertinentes à aplicação do método Zanotto-Müller (1991). ....	99



# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>Objetivo</b>	<b>4</b>
<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
<b>Economia circular: sustentabilidade e inovação em modelos de negócios</b>	<b>5</b>
Considerações iniciais	5
Pressões demográficas – o crescimento populacional e a urbanização	5
Pressões socioeconômicas – crescimento do PIB e desigualdade social	7
Circularidade como resposta às pressões demográficas e socioeconômicas	8
Restauração de fluxos mássicos e energéticos: Economia circular	10
O desafio da sustentabilidade no setor de extrativismo mineral brasileiro	15
<b>Vitro-cerâmica</b>	<b>23</b>
O estado vítreo e a orientação para o estado cristalino	23
Materiais vitro-cerâmicos	28
Transformação de resíduos industriais em vitro-cerâmicas	35
<b>Cristalização de materiais vítreos</b>	<b>41</b>
Processo de cristalização – nucleação e crescimento cristalino	41
Termodinâmica de cristalização	42
Nucleação homogênea	42
Nucleação heterogênea	45
Modelos de crescimento cristalino	48
Cinética de cristalização	50
Determinação de parâmetros cinéticos de cristalização por DTA	56
<b>Materiais e Métodos</b>	<b>62</b>
<b>Materiais</b>	<b>62</b>
Resíduo industrial	62
<b>Métodos</b>	<b>63</b>
Técnicas de caracterização	63
Microscopia com aquecimento do resíduo e do vidro   MAq	63
Análise Termogravimétrica   TG	64
Análise Térmica Diferencial   DTA	64
Difração de Raios-X   DRX	65
Picnometria: cálculo da densidade relativa do resíduo, do vidro e da vitro-cerâmica	65

Produção de vidro e vitro-cerâmica	67
Fusão do resíduo e geração de frita	67
Secagem do vidro em estufa	67
Cominuição e classificação por peneiramento	68
Preparação do ligante e produção de compactado de partículas de vidro para conformação a frio	69
Conformação a frio do vidro	69
Conformação a quente do vidro	70
<b>Resultados e Discussão</b>	<b>72</b>
<b>Viabilidade tecnológica do resíduo de mineração</b>	<b>72</b>
<b>Recuperação de enxofre como ácido sulfúrico</b>	<b>74</b>
<b>Identificação das temperaturas de transição-vítrea e cristalização</b>	<b>78</b>
<b>Processo de produção do vidro e da vitro-cerâmica</b>	<b>80</b>
<b>Efeito da variação do tamanho de partícula sobre a cristalização</b>	<b>85</b>
<b>Identificação da fase cristalina majoritária na vitro-cerâmica</b>	<b>89</b>
<b>Predição da ordem de reação, energia de ativação e mecanismos de cristalização</b>	<b>92</b>
<b>Conclusão</b>	<b>101</b>
<b>Perspectivas Futuras</b>	<b>103</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>104</b>

## Introdução

O protagonismo dos materiais ao longo da trajetória humana é notável, sendo incluídos, aliás, como critérios para a definição dos períodos referentes à pré-história – i.e. momento que antecede o desenvolvimento da escrita. A cada período, por exemplo, atribuiu-se um intervalo de tempo caracterizado, dentre outros fatores, pelos materiais utilizados na elaboração de ferramentas e utensílios que permitiram a expressão humana em suas atividades características – e.g. Paleolítico (ou Idade da Pedra Lascada), Neolítico (ou Idade da Pedra Polida) e Idade dos Metais (Idade do Cobre, do Bronze e do Ferro).

Neste contexto, há um entusiasmo acerca do vidro como um material versátil e representativo do progresso humano, ilustrado pela proposta de estarmos vivendo a Idade do Vidro (MORSE & EVENSON, 2016). Esta proposta inclui as numerosas aplicações desenvolvidas pelo ser humano a partir deste material, desde proporcionar o contato do abrigo humano com o meio exterior, através de janelas, até o desenvolvimento de componentes ópticos para exploração da vida microscópica e de corpos celestes, permitindo a expansão das escalas do conhecimento humano.

Em um cenário de demanda por infraestrutura a fim de acompanhar a revolução da comunicação e dos meios de interação com sistemas eletrônicos, um exemplo que estimula este entusiasmo é a aplicação do vidro como fibra óptica, o meio pelo qual ocorre a transmissão de dados ou informações. De modo que a radiação eletromagnética é conduzida por sucessivas reflexões ao longo do interior da fibra entre as suas duas extremidades e acompanhada de baixa perda de transmissão. Esta aplicação tecnológica do vidro exhibe o seu protagonismo no processo de virtualização da informação.

Nesta perspectiva, a trajetória tecnológica permitiu o acúmulo de conhecimento para conduzir a tecnologia do vidro do místico para a Ciência, permitindo compreender os fenômenos envolvidos na manifestação das características e propriedades dos materiais vítreos. Inicialmente, sua fabricação resultava de um esforço intrínseco ao método experimental da tentativa-e-erro e sem o entendimento sobre relações de causa e efeito. Posteriormente, verificou-se a importância da composição e das técnicas de fabricação sobre as suas propriedades.

Em particular, a diversidade de vidros resulta principalmente da multiplicidade dos sistemas de composição. O *SciGlass* – i.e. repositório russo de modelos preditivos e base de dados de propriedades de vidros – reúne cerca de 400.000 composições vítreas, um

valor que representa um traço do número total de composições possíveis e preditas a partir dos 80 principais elementos químicos da tabela periódica – i.e.  $10^{52}$  composições possíveis (ZANOTTO & COUTINHO, 2004). Esta estimativa sugere potencial ampliação das propriedades dos vidros.

Além disso, as faixas de temperatura referentes aos eventos físicos e químicos característicos de um processo de fabricação de vidros são funções da composição. Por exemplo, cargas para fabricação de vidros com altas concentrações de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) indicam temperaturas de fusão elevadas, exigindo a introdução de substâncias fundentes, como óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ) – i.e. responsáveis pela redução da temperatura de fusão e, conseqüentemente, viabilidade econômica do processo.

Ademais, há interesse no desenvolvimento de materiais vitro-cerâmicos, correspondentes aos materiais resultantes do processo de cristalização controlada do vidro (ZANOTTO, 2010). Estes materiais são sólidos policristalinos, em geral, e dotados de fase vítrea residual, distinguindo-se dos vidros e das cerâmicas em função de propriedades físico-químicas das suas fases constituintes – vítrea e cristalina –, da natureza da interface entre as fases, de sua morfologia e do tamanho de cristais (OLIVEIRA, 2000).

Paralelamente, as microestruturas de cristais, obtidas a partir do processo de cristalização controlada de um vidro e responsáveis por propriedades características de um material vitro-cerâmico, também são funções da composição. A natureza e a morfologia das microestruturas são responsáveis pela combinação das propriedades de um material vitro-cerâmico, tornando-o uma solução tecnológica para aplicações particulares e cuja eventual complexidade dificulta a introdução de outros materiais versáteis – e.g. ligas metálicas e polímeros.

O conhecimento das faixas de temperatura para as quais ocorrem modificações no material, por sua vez, é condição *sine qua non* para a indústria vidreira. Exemplo disso é o conhecimento sobre as taxas de nucleação e de crescimento cristalino de um sistema vítreo – na verdade, sistema líquido super-resfriado –, a fim de determinar a razão de resfriamento crítica e evitar o processo de *devitrificação*, caracterizado pela cristalização espontânea do vidro. Este processo modificaria as propriedades desejadas do vidro produzido, como a sua transparência, sendo assim indesejável.

Além disso, vidros e vitro-cerâmicas apresentam-se como potenciais soluções tecnológicas para a introdução de circularidade em processos industriais, pois resíduos de um processo podem ser imobilizados e utilizados como substituintes de matérias-primas de fontes naturais na produção de vidros. Neste sentido, setores de atividade tradicionalmente separados poderiam estabelecer uma parceria que culminaria em vantagem competitiva – i.e. simbiose industrial (WEETMAN, 2019).

Destacam-se também os processos de conversão de materiais em novos materiais ou produtos de melhor qualidade ou funcionalidade, caracterizando processos *upcycling* (WEETMAN, 2019) e desejáveis para a consolidação da economia circular. Logo, fluxos restauradores de matéria poderiam favorecer simbioses industriais, fomentar o desenvolvimento de processos *upcycling* e incluir sustentabilidade na gestão de resíduos industriais – e.g. preservação de recursos minerais, insumos circulares –, conforme preconiza a economia circular.

Vale destacar que recursos minerais consistem em fases minerais ou agregados admitidos a partir de sistemas variáveis em elementos químicos, definidos em um estoque natural ou antropogênico e potenciais para aplicação na tecnosfera – i.e. camada da biosfera que abriga o sistema tecnológico; produtos e processos desenvolvidos pelo ser humano. O reconhecimento de sua limitação resultou em iniciativas de organizações para quantificar os impactos oriundos da depleção destes recursos e sua disponibilidade para gerações futuras, como o *Life Cycle Initiative*, desenvolvido pelas Nações Unidas (BERGER *et al.*, 2020; SONDEREGGER *et al.*, 2020)

O Brasil é um dos principais *players* na extração, no beneficiamento e na comercialização de minérios para o mercado global, atividades econômicas cujo impacto ambiental é intrínseco a sua cadeia produtiva. Por sua vez, a mineração está intimamente associada ao conceito de economia linear – i.e. extrair, produzir e descartar - e cuja natureza de seu *core business* contribui com a depleção de recursos naturais. Com isso, demonstra-se a complexidade encontrada pelo setor para promover a transição para um sistema de governança socioambiental – ESG, do inglês *Environmental Social Governance*.

No entanto, *shareholders* e *stakeholders* do setor têm demonstrado iniciativas para a incorporação de conceitos da economia circular, a fim de consolidar o modelo de desenvolvimento sustentável em seus negócios – e.g. inovação aberta (ou *open innovation*), organização de *hubs*, conscientização ambiental de colaboradores através de treinamentos para o desenvolvimento do conceito ESG. Estas iniciativas demonstram o

reconhecimento da necessidade de uma transição e o compromisso do setor em adequar a sua atividade para a satisfação dos desafios socioambientais emergentes.

Dentre estas iniciativas, ainda, o ciclo reverso, um dos blocos-chaves da economia circular, é um dos principais intentos do setor de mineração para a condução de seus negócios ao longo da transição de uma econômica linear para a circular. O ciclo reverso busca a gestão eficiente de recursos em uma unidade industrial, a fim de externalizar o compromisso na restauração de fluxos mássicos e energéticos em seus processos, reduzindo os custos e a geração de resíduos. Sendo assim, potencializa alternativas à destinação normalmente adotada para resíduos gerados por mineradoras, como insumos para a construção de barragens, pilhas de rejeitos secos ou estéreis de mina.

Dessa forma, o movimento do setor em busca de simbiose industrial permite a incorporação da circularidade em seus processos ao fomentar o *design* circular e o ciclo aberto intersetorial, ressignificando o conceito de resíduo. Com isso, o resíduo de um setor representa a matéria-prima para outro setor, prolongando o tempo de permanência de um material na tecnosfera. Evidencia-se que a circularidade permite mitigar os efeitos decorrentes da atividade mineradora e o desenvolvimento de um parque industrial ecológico para a transformação de matéria e energia através de ciclos de cascadeamento.

A possibilidade de avaliar a composição de resíduos e identificar o seu potencial como substâncias formadores de vidro, incluindo o estudo sobre eventuais necessidades de correções de composições para ajuste do sistema, atenderia, portanto, a uma demanda atual de uso eficiente de recursos globais, minimização da geração de resíduos, inertização e aproveitamento de resíduos industriais. Destaca-se ainda que a satisfação desta demanda poderia ser provida a partir de técnicas consolidadas e comuns à indústria vidreira e/ou cerâmica, indicando assim segurança e celeridade na implementação.

## **Objetivo**

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é discutir a produção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos a partir de um resíduo sólido de processamento de minério de zinco, incluindo técnicas de caracterização química, cristalográfica e térmica, metodologia para a determinação de parâmetros cinéticos de cristalização, fundamentada na teoria clássica de nucleação, e a conclusão sobre a possibilidade de converter um resíduo do setor de mineração em materiais vítreos e vitro-cerâmicos, isto é, da conversão de passivos ambientais em ativos industriais.

## Revisão Bibliográfica

### **Economia circular: sustentabilidade e inovação em modelos de negócios**

#### Considerações iniciais

A implementação dos conceitos de economia circular permite mitigar a exploração de recursos naturais, reavaliar a responsabilidade sobre a alimentação de processos na cadeia produtiva e ressignificar o conceito de lixo. A transição de uma economia de fluxo unidirecional, marcada pela extração de recursos naturais, sua transformação em produtos e seu posterior descarte, para uma economia de fluxos circulares, por sua vez, demanda a iniciativa de *drivers* na conscientização do tecido socioeconômico e viabilização de regulamentação que permita o cumprimento de um convívio socioambiental responsável.

Nesta perspectiva, projeções demográficas sobre o crescimento populacional e a urbanização são relevantes para a elaboração de planejamentos e políticas públicas direcionadas ao desenvolvimento social, econômico e ambiental (UNITED NATIONS, 2019). Além disso, informações econômico-financeiras auxiliam a previsão do consumo nas próximas décadas, o qual impacta diretamente na disponibilidade de recursos naturais e na estabilidade dos ecossistemas que compõem o meio ambiente, exigindo um processo complexo de monitoramento sobre os fluxos inerentes às cadeias produtivas.

Métodos para a gestão destes fluxos estão disponíveis, reduzindo a complexidade estrutural de processos industriais e permitindo avaliar os seus impactos, como a avaliação do ciclo de vida (KLÖPPFER & GRAHL, 2014). Este recurso é uma possível solução, por exemplo, para o setor de mineração, permitindo avaliar a gestão da cadeia de suprimentos da qual faz parte e incentivar estratégias de circularidade em seus processos, incluindo a reintrodução de resíduos na cadeia produtiva. Sendo assim, a transição para a economia circular exige instrumentos que permitam implementar e gerir a sustentabilidade nos processos industriais.

#### Pressões demográficas – o crescimento populacional e a urbanização

Segundo o relatório *World Population Prospects 2019*, do Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais das Nações Unidas, a população mundial continua a apresentar tendência de crescimento, mesmo que em ritmo reduzido – em média cerca de 1,1% ao ano no quinquênio 2015-2020, valor que já fora de 2,1% ao ano no intervalo de 1965-

1970. Em valores absolutos, a população mundial somou cerca de 7,7 bilhões de habitantes no primeiro semestre de 2019, indicando a adição de cerca de 1 bilhão de indivíduos se comparados ao ano de 2007 e de 2 bilhões em comparação ao ano de 1994 (Figura 1).

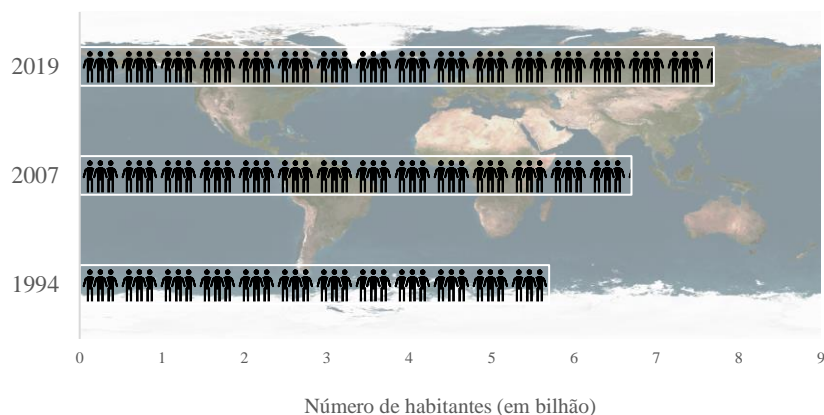


Figura 1. Ilustração do crescimento demográfico, comparando o número de habitantes correspondente aos anos de 1994, 2007 e 2019. Fonte: Dados obtidos do *World Population Prospects 2019* – Nações Unidas.

O relatório indica uma projeção de aumento demográfico, estimando a população mundial entre 8,5 e 8,6 bilhões de habitantes em 2030 e entre 9,4 e 12,7 bilhões em 2100. Com isto, a expectativa é uma tendência de crescimento da população mundial para as próximas décadas, o que representa um potencial de impacto ao meio ambiente em função do conseqüente aumento da demanda sobre recursos naturais. Neste cenário, compreende-se a necessidade de conscientização da sociedade sobre a gestão dos resíduos gerados pela atividade industrial e pelo consumo – e.g. resíduos sólidos urbanos.

Outro dado demográfico relevante é a concentração de cerca de 3,5 bilhões de pessoas em centros urbanos, correspondendo à, aproximadamente, metade da humanidade (UNITED NATIONS, 2020). Este número será maior, segundo projeção das Nações Unidas para 2030 – estimado em 5 bilhões –, indicando uma tendência de aumento da densidade populacional nestes centros e a possibilidade do agravamento de questões socioambientais em função da disponibilidade finita de recursos para habitação e consumo. Vale ressaltar que impactos sobre esta previsão devam ser adequadamente discutidos e os dados futuramente confrontados em função da pandemia de COVID-19.

Neste contexto, a rápida urbanização expõe a população e compromete a eficácia de planejamentos e da ação de agentes públicos, cuja falha na antecipação contribui para a formação de aglomerados urbanos desordenados e escassez de infraestrutura para acessar recursos essenciais, tais como água potável, saneamento e energia. Deriva-se disso,

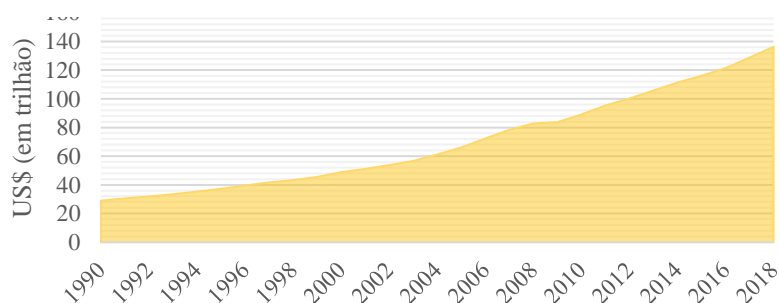


potencial impacto sobre o meio ambiente e sobre a saúde pública, agravados pelo já elevado consumo de energia e emissões de carbono, responsáveis pela redução na qualidade do ar das cidades e exposição da população a níveis inseguros de poluição (UNITED NATIONS, 2020).

### Pressões socioeconômicas – crescimento do PIB e desigualdade social

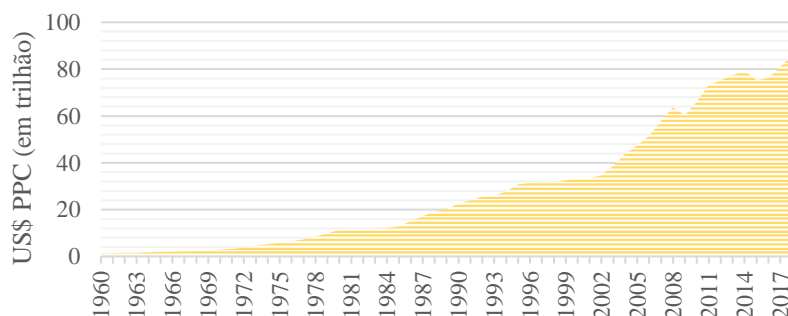
Em paralelo, o aumento do Produto Interno Bruto (PIB) mundial – i.e. a soma das riquezas produzidas por todos os países – apresentou um comportamento de crescimento ajustável por um modelo exponencial (THE WORLD BANK, 2020), exibido no Gráfico 1. Vale ressaltar que os dados referentes ao PIB de cada país são divulgados nas respectivas moedas correntes destas nações, de modo que se julga necessário a conversão para uma moeda de referência (neste caso, o dólar).

Gráfico 1. Evolução do PIB mundial. Fonte: The World Bank Data *Current Dollar* (2020).



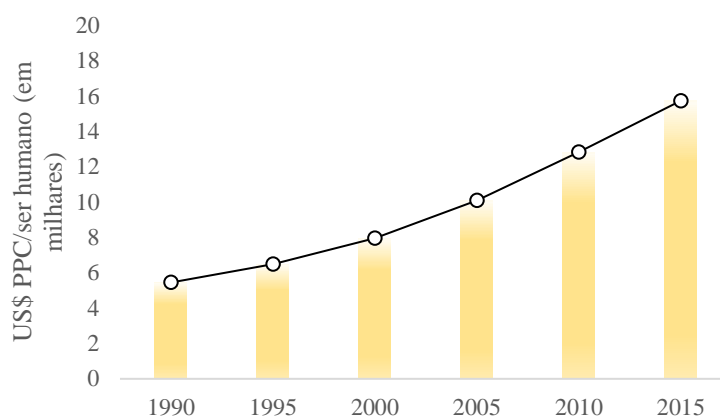
Segundo ALMEIDA (2013), um método de conversão mais adequado é a estimativa de paridade do poder de compra (PPC) – i.e. do inglês, *purchasing power parity* –, através do qual se utilizam taxas de câmbio que refletem o poder de compra das moedas locais, comparando o potencial de aquisição da mesma quantidade de bens e serviços interpaíses e cujo comportamento é representado no Gráfico 2. Portanto, o risco de sub ou superestimar os valores do PIB entre países é minimizado.

Gráfico 2. Evolução do PIB admitindo o modelo de paridade do poder de compra. Fonte: The World Bank Data (2020).



Neste cenário de crescimento exponencial do PIB e crescimento em um ritmo reduzido da população, o PIB *per capita* mundial apresenta consequente aumento, como ilustrado para uma série histórica entre 1990-2015 no Gráfico 3. Em contraste, esta evolução da economia mundial não é acompanhada de maneira uniforme nacionalmente e entre os países, exibindo diferenças sociais marcantes e desafiadoras para o cumprimento dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proposto pelas Nações Unidas (UNITED NATIONS, 2019; UNITED NATIONS, 2020).

Gráfico 3. Série histórica para o PIB *per capita* mundial em paridade do poder de compra entre 1990-2015.



Estes objetivos visam principalmente eliminar a pobreza – uma realidade para mais de 700 milhões de pessoas e para as quais uma em cada cinco crianças vive em condições de extrema pobreza –, e a fome – responsável pela carência nutricional de 22% das crianças com menos de cinco anos de idade. Além de orientar a criação de condições de infraestrutura para garantir o acesso às fontes hídricas e adequações sanitária e de higiene, haja visto que três a cada 10 pessoas não têm acesso a serviços seguros de gestão de recursos hídricos e seis a cada 10 pessoas não têm acesso às instalações seguras de gestão sanitária, respectivamente (UNITED NATIONS, 2020).

### Circularidade como resposta às pressões demográficas e socioeconômicas

Nesta perspectiva de aumento demográfico, concentração urbana e crescimento econômico, a demanda por recursos naturais e os impactos ambientais advindos de um sistema de extração, produção e descarte – introduzido na literatura corrente como economia linear (STAHEL, 2016; ELIA *et al.*, 2017; LINDER *et al.*, 2017; JESUS & MENDONÇA, 2018; KALMYKOVA *et al.*, 2018; REIKE *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018; MORAGA *et al.*, 2019; NIERO & KALBAR, 2019; OGUNMAKINDE, 2019; WEETMAN, 2019; ELLEN MACARTHUR FOUNDATION *et al.*, 2020; KRISTENSEN & MOSGAARD, 2020) – tem sido tema de artigos, debates e reuniões

entre agentes sociais, econômicos e governamentais (WORLD ECONOMIC FORUM, 2015; UNITED NATIONS, 2019; UNITED NATIONS, 2020).

LEWIS & MASLIN (2015) revisaram a proposta de uma nova época geológica, “sob a intensidade, variedade e longevidade das mudanças induzidas pelos seres humanos”, discutindo o Antropoceno, enquanto STEFFEN *et al.* (2015) publicaram uma revisão sobre as estruturas das fronteiras planetárias, discutindo os métodos para quantificação dessas fronteiras, a partir de variáveis de controle e dos respectivos valores atuais, a fim de estabelecer níveis de impacto da atividade humana sobre a biocapacidade – i.e. a capacidade de repor os recursos do planeta mediante a absorção de resíduos.

Por sua vez, o relatório *Beyond Supply Chains Empowering Responsible Value Chains*, preparado pelo Fórum Econômico Mundial em colaboração com a *Accenture*, aponta a agenda industrial e o posicionamento dos principais líderes mundiais acerca dos desafios e oportunidades sobre a criação de cadeias de suprimentos responsáveis (WORLD ECONOMIC FORUM & ACCENTURE, 2015). Dentre as principais barreiras à implementação de melhorias, a dificuldade em quantificar o *business case* para justificar investimentos em sustentabilidade é apontada como a causa raiz dos fracassos verificados até então.

No entanto, o reconhecimento de uma nova geração de consumidores, mais sensíveis à sustentabilidade, e dos limites impostos pela disponibilidade de recursos naturais sugerem oportunidades para o estímulo a modelos de negócios inclusivos e cuja proposta de valor atenda a critérios socioambientais, além dos convencionais interesses em métricas econômicas, tais como a rentabilidade, lucratividade e retorno do investimento. Este reconhecimento dos principais *players* de mercado demonstra um movimento de convergência de *mindset* dos *stakeholders* para um modelo econômico que valorize a circularidade sobre as cadeias produtivas.

No Brasil, o incentivo à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos, por exemplo, motivando a prática da pirâmide invertida (não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final) nas atividades industriais e cotidianas; a segregação na origem; a elaboração de um inventário de resíduos, acompanhada de uma declaração anual para implementação de um monitoramento sobre os resíduos gerados e a logística reversa, desenvolvida a partir de acordos setoriais e mecanismos de minimização, direcionam a transição de modelos de produção e consumo tradicionais para modelos de desenvolvimento sustentável.

Em particular, a Lei 12305/2010, a qual instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), estabeleceu definições importantes, como a diferença entre resíduos sólidos e rejeitos e os objetivos e instrumentos para efetivação do gerenciamento destes resíduos. Atribuiu também importância à responsabilidade compartilhada, sugerindo uma tendência à incorporação de novos conceitos e cuja velocidade de consolidação é função do avanço tecnológico, da legislação e mudanças de hábitos de consumo.

Portanto, a circularidade apresenta-se como resposta às pressões demográficas e socioeconômicas porque é um conceito de retenção dos fluxos de massa e energia através da introdução de ciclos nos processos (UNEP, 2021). Com isso, processos de retenção de valor são estimulados através da renúncia, revisão, redução, reutilização, do reparo, da restauração, remanufatura, repositagem, reciclagem e recuperação, – i.e. Estrutura 9R (KIRCHHERR *et al.*, 2017).

### Restauração de fluxos mássicos e energéticos: Economia circular

O talento humano de transformar um meio originalmente hostil em um meio adaptativo, através de um processo acumulativo e associativo de informações, é também responsável pelas transformações na superfície do planeta e modificações na composição atmosférica (LEWIS & MASLIN, 2015), por exemplo, de modo que a atividade humana pode ter externalidades positivas e/ou negativas.

Estima-se que desde o reconhecimento da economia de escala e do modelo industrial de desenvolvimento socioeconômico de produção em massa, a população mundial consome um planeta e meio por ano (WEETMAN, 2019), levando tensão ao debate sobre os limites de resiliência da Terra – i.e. a biocapacidade – e a ameaça à estabilidade das condições do sistema terrestre (STEFFEN *et al.*, 2015).

O sistema de produção tradicional baseia-se na extração de recursos naturais, seguido do seu processamento e disponibilidade para produzir bens de consumo em escala industrial, comercializando-os e descartando-os após exaurida sua utilidade ou função, ou seja, em um modelo sequencial sustentado em “extrair, produzir e descartar”, exibindo um comportamento unidirecional dos fluxos materiais e energéticos verificados ao longo de todo o processo.

Este modelo é reconhecido na literatura como característico da economia linear (STAHEL, 2016; ELIA *et al.*, 2017; LINDER *et al.*, 2017; JESUS & MENDONÇA, 2018; KALMYKOVA *et al.*, 2018; REIKE *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018; MORAGA *et*

al., 2019; NIERO & KALBAR, 2019; OGUNMAKINDE, 2019; WEETMAN, 2019; ELLEN MACARTHUR FOUNDATION *et al.*, 2020; KRISTENSEN & MOSGAARD, 2020). STAHEL (2016) compara a economia linear ao fluxo de um rio, através do qual os recursos naturais são reunidos em um produto para venda ao longo de uma série de etapas unidirecionais de valorização e, ao final, a responsabilidade sobre os riscos e a geração de resíduos é transferida ao consumidor.

Em contrapartida, a economia circular apresenta-se como uma alternativa à economia linear pela introdução de ciclos na cadeia produtiva (Figura 2), eliminação da geração de resíduos através de novas concepções de *design* e novos modelos de negócios (WEETMAN, 2019). A dimensão de sua importância pode ser ilustrada a partir da percepção do encurtamento dos intervalos entre inovações, estimulando a hipercompetição em um cenário de ampliação do alcance aos consumidores em função dos instrumentos disponibilizados, principalmente, pela virtualização das transações comerciais globais.

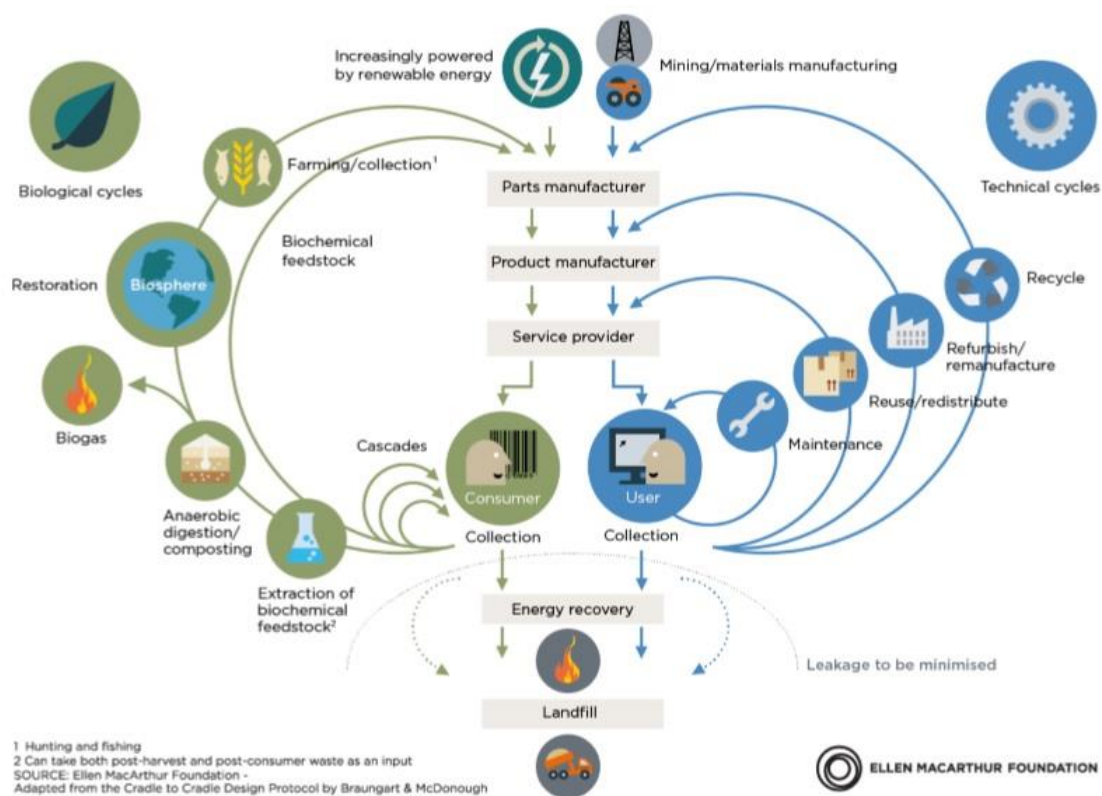


Figura 2. Ciclos biológicos e técnicos, característicos da economia circular. Ciclos biológicos promovem a restauração de materiais não-tóxicos à natureza, restabelecendo o capital natural após cascadeamento. Ciclos técnicos promovem a restauração de produtos, componentes e materiais ao mercado com o maior nível de qualidade e pelo maior tempo possíveis. Fonte: ELLEN MACARTHUR FOUNDATION.

Os ciclos da economia circular podem ser conceituados como ciclo biológico ou técnico, de modo que o primeiro promove a restauração de materiais não-tóxicos e oriundos de

fontes renováveis, restabelecendo o capital natural por cascadeamento, enquanto o segundo promove a restauração de produtos, componentes e materiais ao mercado com o maior nível de qualidade e pelo maior tempo possível, propondo sua reintrodução ao ciclo por reutilização, remanufatura, reciclagem ou compartilhamento (WEETMAN, 2019; ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2020) – i.e. circularidade.

A economia circular reúne influências de escolas de pensamento complementares (WEETMAN, 2019) e introduz conceitos importantes como a ecoeficácia (KALMYKOVA *et al.*, 2018), preservando recursos naturais e restaurando fluxos materiais e energéticos. Fomenta o desenvolvimento sustentável pela convergência dos interesses econômicos aos benefícios socioambientais, ainda que dependa da conscientização de todos os *stakeholders* (OGUNMAKINDE, 2019) – como uma simbiose em um ecossistema natural. Beneficia-se de capacitadores e aceleradores ao longo de toda a cadeia de valor, de modo que “os bens, de hoje, tornam-se os recursos de amanhã aos preços de ontem” (STAHEL, 2016).

Vale ressaltar que a economia circular apresenta-se como um mosaico conceitual, tendo em vista a reunião de valores de escolas de pensamento complementares, exibindo-se já no berço como um resultado de colaborações independentes. Valoriza a eficiência material e ampliação do ciclo de vida, discutindo o *design* dos bens de consumo e propondo multifuncionalidades para reduzir e/ou retardar a geração de resíduos.

Propõe novos modelos de negócios, sugerindo a geração de receita por venda de desempenho no lugar da transferência da propriedade de um bem – i.e. economia de performance (STAHEL, 2016) ou de desempenho (WEETMAN, 2019). Reconhece que a realimentação de recursos no ciclo produtivo, organizando ciclos ininterruptos e fechados – e.g. *Cradle to cradle*® – ou ciclos abertos transeitoriais para cascadeamento – i.e. o resíduo de um processo é matéria-prima de outro (WEETMAN, 2019) –, e o desenvolvimento sustentável preservam recursos naturais, outrora abundantes e atualmente reconhecidos como finitos, sobrepondo-se aos interesses econômicos e sociais – i.e. Capitalismo Natural.

Além disso, explicita o uso de recursos naturais, tais como água, materiais e energia, desde o início de um ciclo produtivo até o seu fim – ou retorno ao começo –, ilustrando a necessidade de formação de um complexo interdependente de empresas; um ecossistema industrial – i.e. Ecologia Industrial. Fomenta o uso de energia e recursos renováveis para alcançar ciclos de realimentação próximos ao limite permitido pela 2ª Lei da

Termodinâmica, bem como uma reavaliação do significado de riqueza, atribuindo-o à diversidade, e de cadeia produtiva sustentável, buscando suficiência por simbiose industrial – i.e. Economia Azul.

A economia circular fomenta, assim, o talento humano em mimetizar a natureza através de sua compreensão, fazendo uso de estratégias naturais para resolução de problemas particulares – e.g. Biomimética e Permacultura. Dentre outros valores, o temor sobre os impactos de externalidades negativas resultantes das atividades humanas sobre a biocapacidade, organizou o pensamento em torno da quantificação e redução das incertezas sobre os limites ambientais – e.g. fronteiras planetárias.

Apesar da tentativa em indicar as principais contribuições de cada escola de pensamento na construção do conceito de economia circular, verifica-se realmente uma sobreposição de diversos destes valores entre as diversas escolas citadas nos parágrafos anteriores. No entanto, não há uma definição particular sobre economia circular. KALMYKOVA *et al.* (2018) identificaram, porém, valores comuns a partir das definições plurais atribuídas à economia circular por agentes sociais, econômicos e governamentais, tais como o princípio de otimização de recursos, ecoeficácia e prevenção na geração de resíduos.

Esses três valores são verificados na proposta de seleção adequada de materiais na concepção do *design*, nos ciclos técnico e biológico avaliados para a cadeia produtiva e na ampliação do ciclo de vida de um produto. Neste sentido, a economia circular é entendida pela ELLEN MACARTHUR FOUNDATION (2020) como um modelo econômico global que dissocia o crescimento econômico e o desenvolvimento do consumo de recursos finitos, sendo restaurativo por *design* e busca manter produtos, componentes e materiais no seu mais alto nível de utilidade e valor ao longo de todo o tempo.

A economia circular é uma agenda político-industrial estimulada, principalmente, pelos países europeus (MORAGA *et al.*, 2019) – com destaque para Alemanha e Holanda. No entanto, China e Japão apresentam-se como representantes pioneiros no oriente (OGUNMAKINDE, 2019). Além do papel dos agentes governamentais, organizações e firmas de consultoria têm motivado estudos, publicações e eventos com o objetivo de difundir os ganhos advindos da transição, tais como a Fundação Ellen MacArthur, o Fórum Econômico Mundial, o Clube de Roma, *Accenture*, WRAP, dentro outros (KALMYKOVA *et al.*, 2018).

Estima-se que a implementação da economia circular permita que negócios da União Europeia possam economizar mais de € 500-600 bilhões (LINDER *et al.*, 2017; KALMYKOVA *et al.*, 2018), bem como gerar 50 mil novas oportunidades de trabalho e reunir € 12 bilhões em investimentos no Reino Unido. Esses valores somam 54 mil oportunidades de trabalho e € 7,3 bilhões em investimentos na Holanda (KALMYKOVA *et al.*, 2018), por exemplo.

A implementação da economia circular é organizada em torno de quatro blocos-chaves de construção (*Building-blocks*): reorganização do pensamento em torno do *design* do produto, a fim de selecionar e recuperar materiais – i.e. *design* circular; concepção de modelos de negócios inovadores, propondo incentivos para alcançar eficiência na restauração de materiais – i.e. novos modelos de negócios; consolidação da logística reversa, recuperando materiais e aperfeiçoando métodos de tratamento – i.e. ciclo reverso; iniciativa de capacitadores e aceleradores para promover a transição – i.e. fatores viabilizadores e condições sistêmicas favoráveis (FVCSF).

O *design* circular manifesta-se na flexibilidade do *design* do produto à remanufatura, ao reuso ou reciclo, a partir de mudanças em componentes-padrão ou no desenho do produto, viabilizando o cascadeamento – i.e. o resíduo de um processo é o *input* de outro. Por outro lado, os novos modelos de negócios representam alternativas ao modelo de negócios tradicional, ressignificando o conceito da proposta de valor, deslocando o interesse do domínio da propriedade para a acessibilidade a um produto, serviço ou às percepções que motivam valores de pertencimento – e.g. Agricultura Regenerativa, *Chemical Leasing* e Produto como Serviço (WEETMAN, 2019) –, bem como à estrutura organizacional – e.g. Economia Colaborativa, Logística Reversa e Simbiose Industrial (WEETMAN, 2019).

O ciclo reverso corresponde à gestão eficiente de recursos de uma unidade industrial a fim de externalizar o compromisso na restauração de fluxos mássicos e energéticos em seus processos, reduzindo os custos e a geração de resíduos, além de, consequentemente, impactar o tempo de vida útil de aterros sanitários, a qualidade de seus processos e a interação com setores a montante e a jusante. Por fim, os fatores viabilizadores e condições sistêmicas favoráveis constitui um bloco de construção que permite mobilizar esforços entre a iniciativa privada e o setor público para o desenvolvimento de projetos colaborativos e educacionais que resultem na implementação de práticas sustentáveis.



## O desafio da sustentabilidade no setor de extrativismo mineral brasileiro

O setor de extrativismo mineral abriga a atividade econômica cuja importância para a sociedade brasileira é dimensionada pela trajetória histórica (ANM, 2018), pelo saldo da balança comercial, por ser intensiva em bens de capital e mão-de-obra, pela arrecadação de impostos e *royalties* (ABRAMP, 2021; IBRAM, 2020; IBRAM, 2019), pela distribuição das principais reservas minerais (ANM, 2020), exibida na Figura 3, e pelos produtos e serviços oriundos da transformação de minérios (ABRAMP, 2021; IBRAM, 2020; IBRAM, 2019). Esta transformação é responsável por avanços tecnológicos e alternativas sustentáveis para geração de energia (ABPM, 2018) e conversão de passivos ambientais em ativos industriais.

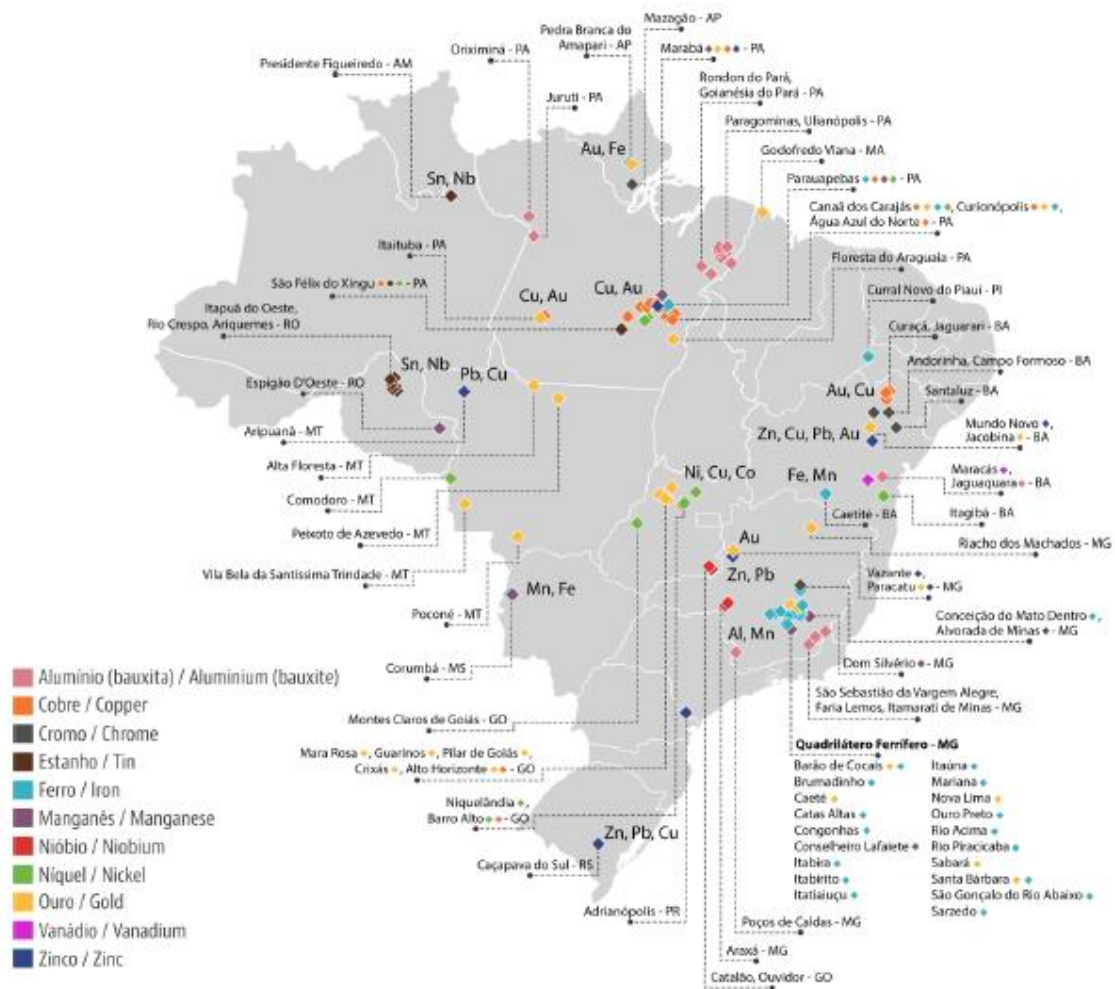


Figura 3. Distribuição das principais reservas minerais brasileiras. Fonte: ANM, 2020.

Segundo a Associação Brasileira dos Metais Preciosos (ABRAMP), “a mineração é a atividade industrial que transforma minérios em produtos de utilidade para a sociedade”. Conscientes da importância do setor e reconhecendo os impactos socioambientais consequentes de sua atividade, entidades tecnológicas setoriais (ETS), como o Instituto

Brasileiro de Mineração (IBRAM) – o qual reúne mineradoras responsáveis por mais de 85% da produção nacional (IBRAM, 2020) –, a Associação Brasileira dos Metais Preciosos (ABRAMP) e a Associação Brasileira de Empresas de Pesquisa Mineral (ABPM) divulgam dados do setor, acompanhados de informações que contemplam o desenvolvimento sustentável (ABRAMP, 2021; IBRAM, 2020; ABPM, 2018).

A ABRAMP, por exemplo, veiculou a proposta de organização da COOPEMIGA (Cooperativa de Mineradores e Garimpeiros de Mato Grosso) por iniciativa de garimpeiros como um estímulo à organização de mão-de-obra no município de Aripuanã (MT), sugerindo a regularização da atividade informal, a fim de fornecer melhores condições de trabalho aos seus membros e a promoção de práticas sustentáveis com o apoio da Companhia Mato-grossense de Mineração (Metamat). Por sua vez, a Metamat fornece o apoio técnico e a capacitação para fomentar o aumento da renda local e estimular o reflorestamento de áreas degradadas, reunindo os fatores viabilizadores e condições sistêmicas favoráveis preconizados pela economia circular a partir da cooperação entre mineradoras, a comunidade, a Secretaria de Estado de Meio Ambiente e a Prefeitura de Aripuanã (ABRAMP, 2019; ABRAMP, 2020).

Por sua vez, o IBRAM divulgou a estimativa do estudo de viabilidade da Nexa Resources Minerais S.A. – i.e. *player* responsável por cerca de 97,16% do *market share* da produção de zinco metálico no Brasil (ANM, 2020) –, indicando o aporte de US\$ 392 milhões no projeto Aripuanã (IBRAM, 2020), cujo escopo é a produção de zinco, chumbo e cobre. Além da divulgação dos investimentos no *core business* da empresa, há indicações de alinhamento de *mindset* com práticas sustentáveis, indicando o fomento à formação e ao fortalecimento das redes comunitárias através de sua Agenda Social (IBRAM, 2020).

Esta agenda foi revista, inclusive, em função do aprofundamento do cenário de pandemia de COVID-19, indicando a adoção de estratégias necessárias ao cumprimento do distanciamento social e a conscientização nos municípios onde atua – e.g. Juiz de Fora, Três Marias, Paracatu e Vazante, em Minas Gerais, e Aripuanã, no Mato Grosso. Iniciativas da empresa incluem também a inovação aberta e o empreendedorismo (IBRAM, 2020) – e.g. *Mining Lab Challenge* e *Batalha da Galvanização* (IBRAM, 2020).

Paralelamente, a ABPM citou o comprometimento da Vale S.A. no combate à COVID-19, indicando que a empresa contribuiu com R\$ 500 milhões em doações, ocupando a 2ª posição em um *ranking* que reúne 100 empresas brasileiras e divulgado pela Revista

Forbes (ABPM, 2020). Dentre os setores da economia, o setor mineral representa 10% do total e ocupa a 3ª posição dos setores doadores para conter o avanço da pandemia (ABPM, 2020). Esta iniciativa da empresa contrasta com a sua responsabilidade no rompimento da barragem de resíduos da mineradora Samarco Mineração S.A., em Mariana no ano de 2015, da qual a Vale e a empresa anglo-australiana BHP Billiton são acionistas, e da barragem de resíduos da Vale, em Brumadinho no ano de 2019.

A imagem da empresa diante da sociedade mundial foi profundamente comprometida em função das circunstâncias que custaram a irreparável perda de vidas brasileiras, impactaram a biodiversidade local e dificultam a retomada das atividades locais, o que estimulou a revisão da Lei 12334/2010 que implantou a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) e sua atualização pela Lei 14066/2020 (ANM, 2020). A Vale S.A. é uma das principais empresas produtoras de Cobre, Ferro, Manganês e Níquel, sendo responsável, respectivamente, por 14,66%, 71,90%, 14,60% e 18,06% deste *market share* (ANM, 2020), exibindo unidades produtoras em Minas Gerais e no Pará (ANM, 2020).

O faturamento do setor de mineração no Brasil apresentou um aumento de 29,3% em 2019, em comparação com o ano anterior, acumulando US\$ 38,9 bilhões em contraste com o valor de US\$ 30,1 bilhões referente a 2018 (IBRAM, 2020). De acordo com o MME (2020), o setor representa cerca de 2,5% do PIB brasileiro. Além disso, a estimativa de investimento do setor para o quinquênio 2020-2024 é de US\$ 32,5 bilhões, o que deve sofrer variações em função das limitações impostas pela pandemia de COVID-19, contudo representa um incremento de 18% do previsto para 2019-2023 (IBRAM, 2020). Vale destacar a participação de Pará e Minas Gerais que reúnem, respectivamente, 49,29% e 40,11% da produção mineral.

Este cenário justifica a contribuição positiva do setor para o saldo da balança comercial brasileira no período de 2019, cujo valor foi de US\$ 48 bilhões (FOB) – Gráfico 4 –, segundo dados disponíveis no portal *online* da Secretaria Especial de Comércio Exterior e Assuntos Internacionais (SECINT), subordinada ao Ministério da Economia. Destaca-se que o setor de mineração representou 52% do saldo da balança comercial (IBRAM, 2020). Este valor é razoável, admitindo-se o saldo de materiais em bruto, não comestíveis, exceto combustíveis para minérios metálicos e sucata, publicado pela SECINT e exibido no Gráfico 5. Além disso, o setor “contribui direta ou indiretamente para a manutenção de 2,1 milhões de postos de trabalho, pois para cada emprego na mineração são gerados

3,5 empregos na transformação mineral”, gerando até 11 postos de trabalho ao longo da cadeia produtiva (IBRAM, 2020).

Por outro lado, o setor contribuiu com R\$ 49,5 bilhões em tributos e encargos, o que inclui o recolhimento da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) e impostos que variam de acordo com a exigência estatal e/ou municipal (Tabela 1). A Figura 4 resume os dados da Mineração para o exercício de 2019 com dados do IBRAM, 2020.

Gráfico 4. Comparação entre o saldo da balança comercial brasileira obtida para os exercícios de 2018, 2019 e 2020. Fonte: SECINT.

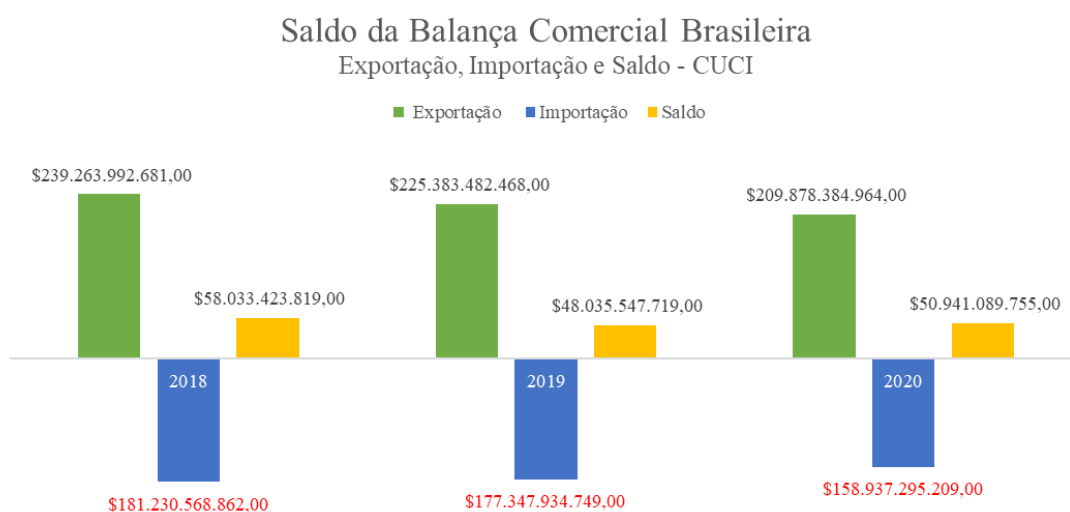


Gráfico 5. Comparação dos valores de exportação e importação referentes à categoria Materiais em Bruto, Não Comestíveis. Exceto Combustíveis - Minérios metálicos e sucata entre os anos de 2018, 2019 e 2020. Fonte: SECINT.

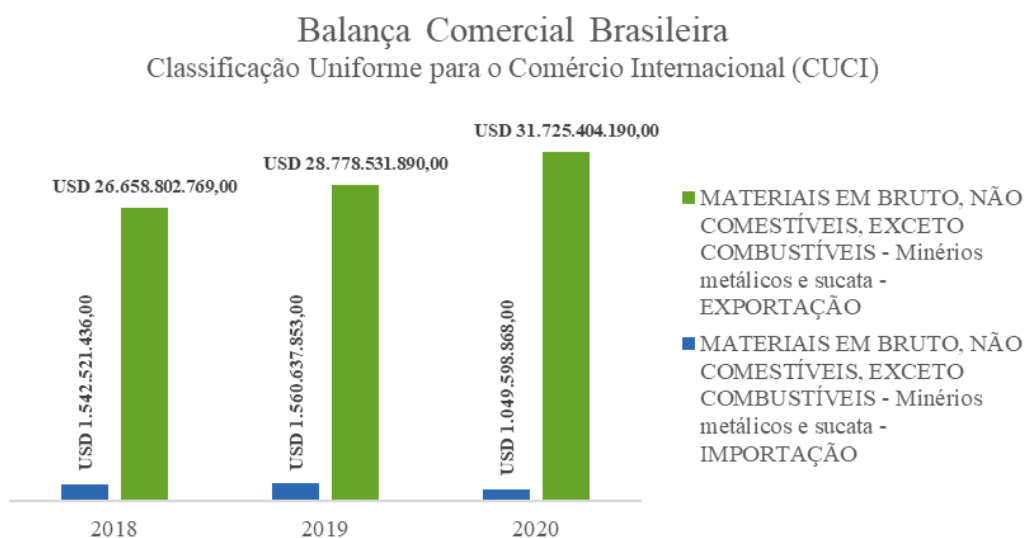


Tabela 1. Lista de tributos e encargos que incidem recorrentemente sobre o setor de mineração. Fonte: IBRAM, 2020.

Tributos e Encargos	Abreviações e Siglas	Específico do Setor de Mineração
Imposto de Renda de Pessoa Jurídica	IRPJ	
Contribuição Social sobre o Lucro Líquido	CSLL	
Imposto sobre Operações Financeiras	IOF	
Programa de Integração Social	PIS	
Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social	COFINS	
Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público	PASEP	
Imposto de Importação	II	
Imposto sobre Produtos Industrializados	IPI	
Contribuição de Intervenção no Domínio Econômico sobre as Operações Realizadas com Combustíveis	Cide-Combustíveis	
Imposto de Renda Retido na Fonte	IRRF	
Imposto sobre a Circulação de Mercadorias e Serviços	ICMS	
Taxas de Alvarás Estaduais e Municipais, Taxa Anual por Hectare	TAH	x
Taxa de Fiscalização de Recursos Minerais	TFRM	x
Taxa de Fiscalização de Recursos Hídricos	TFRH	x

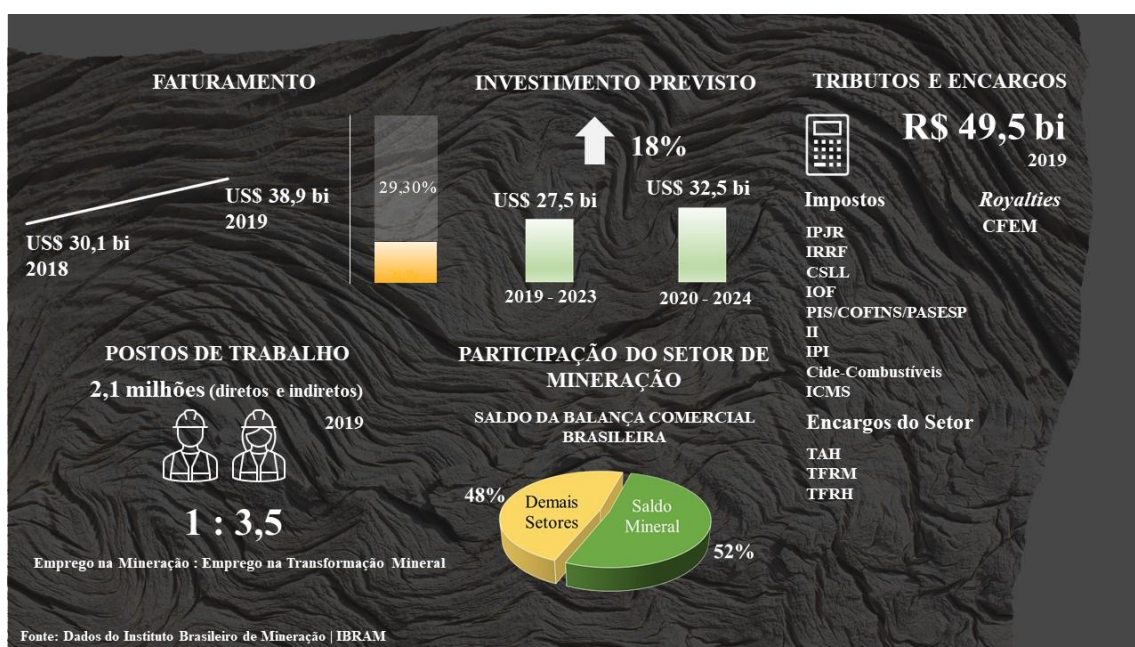


Figura 4. Resumo de dados do setor de mineração para o exercício 2019. Fonte: IBRAM, 2020.

Dentre os elementos previstos pelo Banco Mundial (IBRAM, 2020) para pressionar a oferta por minérios em um contexto de geração de energia eólica e solar – i.e. tecnologias de baixo teor de carbono –, e a fim de manter a variação da temperatura média global em cerca de 2°C, destacam-se o Alumínio, Cobre, Chumbo, Manganês, Níquel, Ferro e Zinco (IBRAM, 2020). A classe dos minérios metálicos corresponde a cerca de 80% da produção mineral brasileira, dos quais destacam-se o Ouro, Cromo, Estanho e Vanádio, além de seis dos elementos já citados anteriormente – a exceção é o Chumbo –, os quais representam 99,7% do valor da produção (ANM, 2018).

Verifica-se ainda que o Brasil detém a maior reserva mundial de Nióbio (Tabela 2), um elemento químico tradicionalmente aplicado à indústria eletrônica e à siderúrgica, exibindo nesta a função de estabilização do efeito de *sensitivização* – i.e. espessamento do contorno de grãos por difusão de carbono ao longo do processo de formação das microestruturas de ligas de aço, o que por um lado permite um aumento da dureza, mas por outro torna o material suscetível à falha por trincamento.

Tabela 2. Produção e reserva global de alguns produtos da mineração brasileira no exercício 2019. Fonte: IBRAM, 2020.

Produto	Produção 2019		Reservas 2019	
	Posição Global	1000 t	Posição Global	1000 t
Bauxita	5°	30.000	4°	2.600.000
Cobre	9°	384	10°	11.800
Nióbio	1°	90	1°	11.000
Ferro	2°	410.000	2°	29.000.000
Manganês	3°	2.700	2°	140.000
Ouro	9°	0,1	5°	2,4
Níquel	4°	243	3°	11.000
Zinco	10°	270	11°	1.800
Magnesita	3°	1700	2°	390.000
Chumbo	10°	9	10°	137
Fósforo	6°	7.000	8°	315.000
Potássio	8°	200	8°	24.000

Além disso, é notável a posição global do país no volume de reservas minerais, com destaque para Bauxita e Ferro, sugerindo mandatória a reunião de estratégias para conduzir tal potencial demonstrado em ação, debatendo a governança, mas por outro lado estimulando o crescimento e desenvolvimento da sociedade brasileira, a fim de torná-la competitiva no mercado mundial, e garantindo melhor performance de indicadores de desenvolvimento humano para o bem-estar da população.

Ciente da importância estratégica do setor de mineração, o Ministério de Minas e Energia lançou o Programa Mineração e Desenvolvimento (PMD) com o objetivo de estimular a retomada de “investimentos no país e promover o crescimento e o desenvolvimento sustentável”, incluindo um plano de metas e ações para o período de 2020-2023 (MME, 2020). O PMD permitirá a reunião de dados de inventário para a elaboração de avaliações de ciclos de vida representativos, visto que prevê a obtenção e disponibilização de dados oficiais sobre a mineração em todas as suas fases para a economia mineral – meta A (MME, 2020).

Além disso, reforça o alinhamento com a economia circular – e.g. meta N – a partir do estímulo ao desenvolvimento com responsabilidade socioambiental – e.g. metas A – E do projeto “crescer com responsabilidade”. Vale ressaltar também aspectos relacionados às comunidades locais e regionais – e.g. metas B – D, K e R –, propondo capacitação técnica – e.g. meta M – e mecanismos de fiscalização e controle – e.g. metas I – K –, bem como o aproveitamento mineral em novas áreas, sugerindo, ainda, nas metas F – H, a adoção de medidas para a segurança de pilhas de rejeitos (MME, 2020), a qual poderá contemplar alternativas de conversão de passivos ambientais em ativos industriais – e.g. metas O, W e Y – Z.

Contudo, dentre as críticas pertinentes ao PMD é possível citar a ausência de um detalhamento das ações a serem efetivadas para o cumprimento das metas definidas, tendo em vista que o documento é intitulado “Plano de Metas e Ações”, contudo contempla apenas uma sequência de metas sem a descrição das ações que permitiriam o seu cumprimento. Além desta, cita-se também a desconsideração das instituições, dos repositórios disponíveis e das experiências nacionais exitosas na inclusão do compartilhamento do conhecimento sobre o setor mineral, tais como a Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais (CPRM), vinculada ao Ministério de Minas e Energia, e o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. Por fim, a ausência do esclarecimento sobre as ações a serem executadas para o cumprimento das metas gera incertezas sobre a promoção da regulamentação da mineração em terras indígenas sem o acompanhamento de avaliações explícitas dos impactos aos nativos.

Tendo em vista os impactos ambientais inerentes da atividade extrativista e a importância econômica identificada na composição do PIB brasileiro, o setor de mineração é impellido a desenvolver soluções para o conjunto complexo de desafios à minimização das externalidades negativas de sua atividade e participar da transição do modelo econômico tradicional para um modelo de desenvolvimento sustentável.

A participação das instituições nacionais, empresas e do governo brasileiro são fundamentais para definir a exploração racional da atividade de mineração, incorporando conceitos preconizados pela economia circular, tais quais o conceito de resíduo zero, *design* circular em processos e simbiose industrial. Neste sentido, a avaliação da viabilidade do processamento de resíduos como materiais substituintes às matérias-primas utilizadas na fabricação de vidros e vitro-cerâmicas representa uma alternativa à

destinação desses efluentes indesejáveis de processos às barragens, pilhas de rejeitos secos e estéreis de mina (FONSECA, 1990; FONSECA & SANTOS, 1993; OLIVEIRA, 2000; FONSECA *et al.*, 2004; RAWLINGS *et al.*, 2006; ZANOTTO, 2010; FONSECA *et al.*, 2019).



## Vitro-cerâmica

### O estado vítreo e a orientação para o estado cristalino

O vidro é um material dotado de peculiaridades físico-químicas, a partir das quais o material exhibe propriedades qualificadoras para diversas aplicações – e.g. plasticidade, rigidez, impermeabilidade e transparência (BEVERIDGE *et al.*, 2004; MORSE & EVENSON, 2016). O estado físico do vidro ilustra esta peculiaridade, tendo em vista que a sua rigidez característica reúne semelhanças a de um sólido cristalino, enquanto a desordem estrutural de seus constituintes indica semelhanças a um material no estado líquido (OLIVEIRA, 2000; BEVERIDGE *et al.*, 2004).

BEVERIDGE *et al.* (2004) atribuem ao vidro um estado físico intermediário; híbrido, entre o estado sólido e o estado líquido – i.e. estado vítreo. CALLISTER & RETHWISCH (2008) classificam-no como sólido amorfo, cujo resfriamento rápido impede a ordenação espacial de seus constituintes químicos em um arranjo regular e periódico a grandes distâncias atômicas. Por sua vez, a ASTM C162-05 (2015) define o vidro como um produto inorgânico resultante da fusão e resfriado até alcançar rigidez sem sofrer cristalização.

Estas divergências sobre a natureza dos vidros podem ser superadas pela avaliação dos estados de equilíbrio resultantes do resfriamento do líquido precursor do vidro em seu processo de fabricação. Inicialmente, a massa fundida encontra-se acima da temperatura de fusão – i.e. em equilíbrio termodinâmico – e deve ser resfriada abaixo da curva *liquidus*, a qual corresponde à temperatura inicial do sistema e cuja variação é função do sistema de composição considerado. Na condição imediatamente abaixo da temperatura *liquidus*, a massa é denominada líquido super-resfriado, e termodinamicamente metaestável.

Este estado implica na existência de uma barreira energética que impede sua transição para o estado de equilíbrio cristalino e pode ser compreendida como o trabalho para a formação do primeiro núcleo de cristalização (ZANOTTO & MAURO, 2017; POPOV, 2018). Não sendo superada esta barreira energética, o líquido super-resfriado é convertido ao estado vítreo a partir da temperatura de transição-vítrea. Este é termodinamicamente instável e o material resultante tende a comportar-se como o líquido super-resfriado precursor até, por fim, cristalizar-se.

A cristalização ocorre na condição de dispor-se de um tempo suficientemente longo e temperaturas não-nulas (ZANOTTO & MAURO, 2017). Por sua vez, uma vez superada a barreira energética à cristalização, ocorre a nucleação e, em seguida, o crescimento cristalino. O material cristalino resultante deste processo pode ser policristalino ou constituído de um único cristal.

Nesta perspectiva, ZANOTTO & MAURO (2017) orientam uma proposta de definição do vidro a partir de um estudo sobre as definições disponíveis a partir de fontes diversas do conhecimento. Afirmam que o estado vítreo é “um estado fora do equilíbrio e não-cristalino da matéria condensada que exhibe temperatura de transição-vítrea. A estrutura do vidro é similar àquela do líquido precursor super-resfriado e que relaxa espontaneamente até alcançar o estado líquido super-resfriado. O seu destino, no limite de tempo infinito, é cristalizar-se”. A partir desta definição, distingue-se material amorfo de vidro, tendo em vista que aquele não apresenta temperatura de transição-vítrea.

A complexidade na definição deste material resulta dos progressos graduais sobre a compreensão dos fenômenos físicos e químicos que regulam o comportamento dos materiais vítreos (ZANOTTO & MAURO, 2017). Essa complexidade é descrita na linguagem artística, considerando a iminência de transição de um estado instável para um estado de estabilidade, característico da efemeridade, e que contrasta com a impressão de eternidade, sustentada pela concepção de escalas de tempo, comumente admitidas na descrição de materiais vítreos, principalmente, em função do seu comportamento altamente viscoso em um intervalo que compreende a temperatura de transição-vítrea (OLIVEIRA, 2000; FOKIN *et al.*, 2006).

“Glass is indeed a complex substance, with seemingly contradictory properties:  
clear and opaque  
ephemeral and eternal    decorative and functional    material and immaterial  
fluid and brittle    solid and liquid”

Figura 5. Ilustração de termos representativos de propriedades contraditórias de materiais vítreos propostos por Chihuly & Bremser (1992). Fonte: CHIHULY & BREMSER (1992) apud ZANOTTO & MAURO (2017).

Estas contradições são exploradas artisticamente por CHIHULY & BREMSER (1992), as quais, inclusive, são citadas por ZANOTTO & MAURO (2017), permitindo uma reflexão sobre o estado vítreo (Figura 5). Neste contexto, a obra “A Persistência da Memória” do pintor espanhol Salvador Dalí (Figura 6) retrata a relatividade do tempo e

sugere a memória como elemento efêmero, porém estável, representando um conjunto de elementos surreais passíveis de exploração associativa a fim de estimular reflexões sobre o estado vítreo.

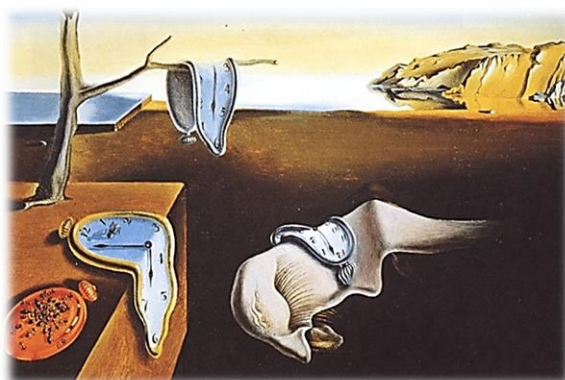


Figura 6. Representação artística da efemeridade da memória. Fonte: “A Persistência da Memória”, SALVADOR DALÍ.

Em particular, pode-se associar artisticamente o conceito de eternidade à restrição à mobilidade dos elementos constituintes do material vítreo, limitados à vibração térmica em posições fixas. Todavia, o estado vítreo não apresenta uma barreira energética ao estado de equilíbrio, o qual pode romper a restrição anterior e torná-la uma fotografia de um momento; a memória de um estado passado, representando a efemeridade da posição das espécies químicas na iminência do processo de nucleação. Ressalta-se também a concepção do escoamento do material vítreo – e.g. em escala geológica para certos vidros inorgânicos e em unidades de minutos para determinados vidros orgânicos (ZANOTTO & MAURO, 2017).

A partir da definição do vidro por ZANOTTO & MAURO (2017), expande-se a concepção sobre a natureza do estado vítreo, não se restringindo apenas às substâncias inorgânicas, diferentemente de definições passadas. As substâncias orgânicas, tais como polímeros, podem, por sua vez, igualmente ser reunidas a este estado peculiar da matéria. Dessa forma, uma substância que apresente estado fora do equilíbrio, exiba-se como não-cristalina, dotada de temperatura de transição-vítrea e estrutura similar àquela do líquido super-resfriado precursor, classifica-se como vidro em condições de temperatura inferiores a sua respectiva temperatura de transição-vítrea.

Logo, o vidro é uma das classes de sólidos não-cristalinos. Difere-se de sólidos amorfos por comportar-se distintamente destes durante o tratamento térmico, apresentar ordem de curto-alcance semelhante àquela do estado líquido precursor e sempre exibir temperatura de transição-vítrea (ZANOTTO & COUTINHO, 2004). Por sua vez, os materiais vítreos

tradicionais são inorgânicos e compostos por um sistema em base de óxidos cuja composição oscila acerca de sistemas compostos por Na, K, Ca, Al e Si, além de impurezas – e.g.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{MnO}$  (ZANOTTO & COUTINHO, 2004; BEVERIDGE *et al.*, 2004).

Este sistema tradicional foi a base para a fabricação de vidros de janelas e garrafas, incluindo a adição de outros componentes – e.g.  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , metais de transição e óxidos de terra rara –, misturados acima de suas respectivas temperaturas *liquidus* (ZANOTTO & COUTINHO, 2004). Além do sistema em base de óxidos, sistemas de sólidos livres de oxigênio foram desenvolvidos, principalmente a partir da década de 1960. Segundo ZANOTTO & COUTINHO (2004), “um vidro de qualquer composição desejada pode ser sintetizado se a razão de resfriamento for suficientemente rápida para prevenir a cristalização”.

A Figura 7 exhibe o processo de resfriamento de um líquido precursor de um vidro, iniciando no segmento de reta AB. O líquido proveniente do processo de fusão deixa a condição de equilíbrio termodinâmico e, uma vez submetido à condição de resfriamento lento e à presença de núcleos de cristalização, sofre uma retração de volume abrupta na temperatura  $T_c$ , como consequência de sua cristalização – indicada pelo segmento BC. O segmento de reta CD representa o decréscimo linear do volume da matriz em função do crescimento de cristais ao longo do resfriamento.

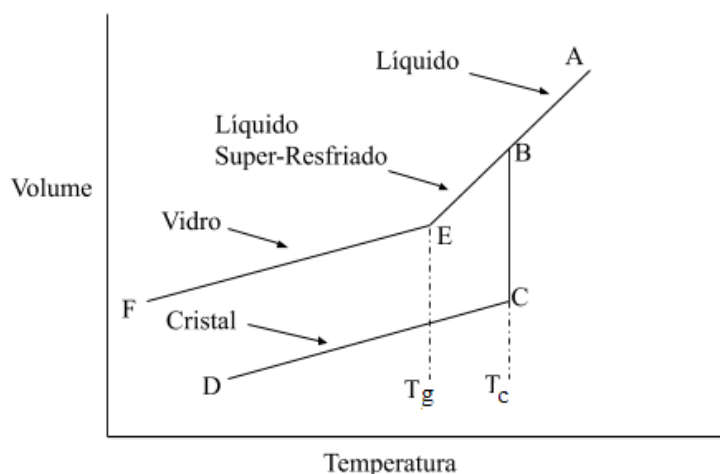


Figura 7. Variação do volume de um material formador de vidros com a temperatura. Fonte: OLIVEIRA, 2000.

Porém, se submetido à condição de resfriamento rápido – ilustrada pelo segmento de reta BE –, sofre um decréscimo linear do volume e alcança um estado de equilíbrio

metaestável – i.e. líquido super-resfriado. O material exibe uma significativa alteração na taxa de redução de volume na temperatura de transição-vítrea – i.e.  $T_g$  –, ilustrada pela inclinação definida pelo segmento EF. Vale ressaltar que a razão (ou taxa) de resfriamento se apresenta como um parâmetro operacional cujo ajuste define a ocorrência ou não das fases descritas, de modo que negligenciá-la pode favorecer a *devitrificação*, caracterizada pela cristalização não controlada do líquido precursor do vidro.

O material é considerado um vidro quando se encontra na condição de temperatura inferior à temperatura de transição-vítrea, ao redor da qual exibe um valor de viscosidade elevado – i.e. na ordem de  $10^{12} - 10^{14}$  Pa·s (OLIVEIRA, 2000; FOKIN *et al.*, 2006) – e seus átomos encontram-se limitados a posições fixas e restritos à vibração térmica. O vidro é instável termodinamicamente e relaxa espontaneamente para o estado líquido super-resfriado, o qual por sua vez tende a cristalizar-se em escalas de tempo que variam em função da temperatura e de sua composição.

Vidros constituídos de óxidos de metais são classificados segundo aspectos estruturais da rede vítrea (OLIVEIRA, 2000). Sendo assim, os óxidos formadores são responsáveis pela formação da estrutura da rede vítrea, enquanto os óxidos modificadores promovem alterações da estrutura ao longo de sua vizinhança. Por fim, os óxidos intermediários apresentam ambas as funções. A Figura 8 reúne exemplos de óxidos formadores, modificadores e intermediários. Em geral, a sílica – i.e.  $\text{SiO}_2$  – é o vitrificante e usualmente corresponde ao componente predominante nestes sistemas vítreos, correspondendo, em geral, a 60 – 80%<sub>p/p</sub> de sua composição (BEVERIDGE *et al.*; 2004).

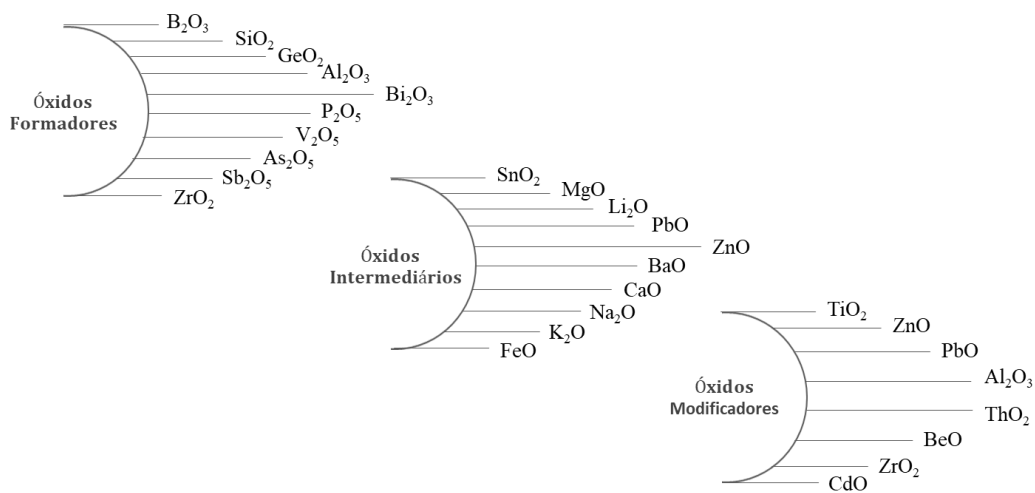


Figura 8. Classificação de óxidos segundo aspectos estruturais da rede vítrea. Fonte: OLIVEIRA (2000) *apud* FONSECA (1990) modificado.

Um material vítreo aquecido a uma faixa de temperatura entre a transição-vítrea e a temperatura de fusão, ou *liquidus*, tende a cristalizar-se, alcançando o estado de equilíbrio termodinâmico. Em processos de cristalização controlada, é possível obter materiais cristalinos, dotados de uma fase vítrea residual, classificados como vitro-cerâmicas. Por outro lado, em processos de cristalização sem o controle adequado das variáveis de processo ocorre a *devitrificação* do material, produzindo um produto com defeitos em sua estrutura reticular (ZANOTTO, 1992).

### Materiais vitro-cerâmicos

Estudos astronômicos sobre fontes cósmicas, tais quais estrelas, galáxias e *quasars*, utilizam radiotelescópios (Figura 9) – i.e. instrumentos astronômicos para a detecção de radiação em radiofrequência, cujos comprimentos de onda oscilam entre cerca de 10 m e 1 mm, na faixa entre o MHz e o GHz (BRITANNICA ACADEMIC, 2020). O desempenho destes instrumentos astronômicos é limitado por fatores intrínsecos aos materiais que os constituem – e.g. coeficiente de expansão térmica – (BRITANNICA ACADEMIC, 2020) e pelas intempéries a que estão sujeitos.

Um método para mitigar as limitações impostas pelos fatores citados é o acondicionamento de radiotelescópios, em particular os que operam em baixos comprimentos de onda, no interior de estruturas protetivas denominadas *radomes* (BRITANNICA ACADEMIC, 2020), uma vez que materiais constituintes dessas estruturas apresentam transparência às ondas de rádio e protegem estes instrumentos dos efeitos nocivos consequentes da exposição às intempéries e vibrações provocadas pelo vento.



Figura 9. Radiotelescópio, à esquerda. *Radomes* – i.e. estrutura protetiva de radiotelescópios a intempéries, à direita.  
Fonte: BRITANNICA ACADEMIC, 2020

Materiais vitro-cerâmicos são materiais sofisticados e cujas propriedades combinadas atendem às mais complexas especificações. ZANOTTO (2010) cita o primeiro uso comercial viável deste material no setor aeroespacial, como constituinte de *radomes* para proteção de equipamentos de radares abrigados no compartimento frontal de aeronaves e foguetes. Estes equipamentos estão submetidos a condições severas – e.g. erosão, aquecimento aerodinâmico –, exigindo propriedades a serem atendidas simultaneamente, como homogeneidade, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa perda dielétrica, elevada resistência mecânica e à abrasão (ZANOTTO, 2010; HÖLLAND & BEALL, 2012).

Os materiais vitro-cerâmicos originam-se do processo de cristalização controlada de materiais vítreos (OLIVEIRA, 2000; VASCONCELOS, 2002; HÖLLAND & BEALL, 2012) e foram descobertos acidentalmente por Stanley Donald Stookey (Figura 10) em 1953, à época funcionário da *Corning Glass Works*. A sua descoberta ocorreu a partir de sua intenção de recozer um artefato de vidro derivado do sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , com traços de prata, em um forno a  $600^\circ\text{C}$ , a fim de produzir imagens fotográficas permanentes (ZANOTTO, 2010; HÖLLAND & BEALL, 2012). A composição do vidro utilizado é indicada na Figura 11.

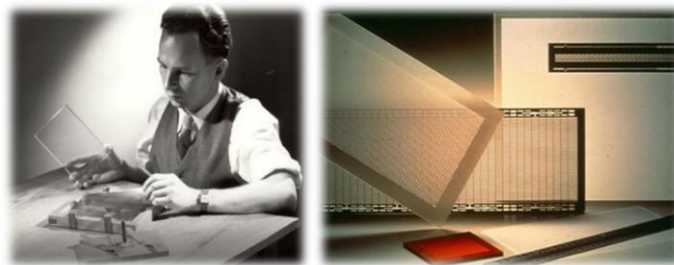


Figura 10. Stanley Donald Stookey, pioneiro no desenvolvimento de processos de cristalização controlada de vidros, à esquerda. Fotoceram® à direita. Fonte: BEALL, 2016

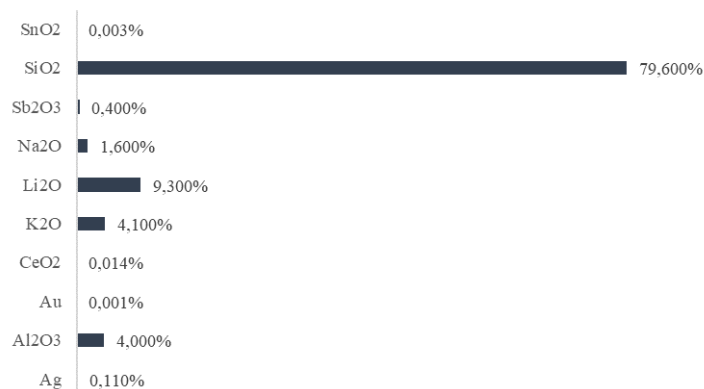


Figura 11. Composição do vidro do sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  e utilizado na fabricação de vitro-cerâmica. Fonte: HÖLLAND & BEAL, 2012



Contudo, S. D. Stookey aqueceu acidentalmente o sistema a 850°C – 900°C e o resultado obtido foi um material branco, cuja forma foi preservada e dotado de dureza e tenacidade consideráveis (ZANOTTO, 2010; HÖLLAND & BEALL, 2012). Introduzindo dióxido de titânio como agente de nucleação em vidro de silicatos e reproduzindo o processo anterior, S. D. Stookey desenvolveu o *Fotoceram*® (Figura 10), o primeiro material vitro-cerâmico comercial e motivador da comercialização da linha de utensílios domésticos pela empresa norte-americana *Corning Glass*, sob a marca *CorningWare*, em 1958 (ZANOTTO, 2010; HÖLLAND & BEALL, 2012), e cuja fase cristalina principal era o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Destaca-se também a vitro-cerâmica *cordierita* Corning 9606 (*Pyroceram*®), produzida por S. D. Stookey e para a qual ele obteve o valor de resistência à flexão igual a 240 MPa e de coeficiente de expansão térmica linear igual a  $5,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  no intervalo entre 25 – 800°C (HÖLLAND & BEALL, 2012). Este material apresenta resistência à flexão superior ao vidro (40 – 100 MPa) e à porcelana (40 – 100 MPa), alcançando valores próximos ao limite inferior da alumina sinterizada, para a qual a resistência encontra-se na faixa de 200 – 400 MPa (OLIVEIRA, 2000). Além disso, o *Pyroceram*® apresenta coeficiente de expansão térmica aproximadamente nulo para uma faixa considerável de temperatura e, portanto, recomendado para aplicações que exijam elevada resistência à variação térmica.

A versatilidade dos materiais vitro-cerâmicos é evidente na diversidade de aplicações observada em setores variados, atendendo às especificações desde bens de consumo em massa até dispositivos para o setor aeroespacial (ZANOTTO, 2010; HÖLLAND & BEALL, 2012; DEUBENER *et al.*, 2018). À luz do princípio de interrelação entre o processamento, a estrutura, as propriedades e o desempenho, descrito por CALLISTER & RETHWISCH (2008), entende-se que a versatilidade exibida é uma manifestação mais da multiplicidade dos sistemas de composição do material vítreo processado e constituintes da estrutura da vitro-cerâmica do que das técnicas de processamento (ZANOTO & COUTINHO, 2004), ainda que estas contribuam para orientar a formação das estruturas e, conseqüentemente, as propriedades manifestadas pelo produto final.

As técnicas de processamento para a produção de materiais vitro-cerâmicos, por sua vez, convergem nas seguintes etapas principais: fusão do material vítreo, conformação e cristalização por tratamento térmico controlado, constituindo-se, portanto, de um processamento em três etapas (FONSECA *et al.*, 2004; DEUBENER *et al.*, 2018). Desta



forma, a preparação de um material vítreo precursor é necessária, pois as etapas citadas ocorrem sequencialmente a sua fusão.

O diagrama exibido na Figura 12 ilustra a rota de processamento por arrefecimento brusco – i.e. *quenching* – de uma massa fundida para obtenção de materiais vítreos na forma de fragmentos, comumente descritos como frita – i.e. uma alusão à sonoridade característica do processo cotidiano de fritura. Esta rota de processamento é indicada como rota de sinterização com cristalização simultânea ou concorrente (ou, simplesmente, rota frita) – i.e. a sinterização dos fragmentos vítreos ocorre em faixas de temperaturas comuns à cristalização, o que pode resultar em materiais dotados de porosidade apreciável.

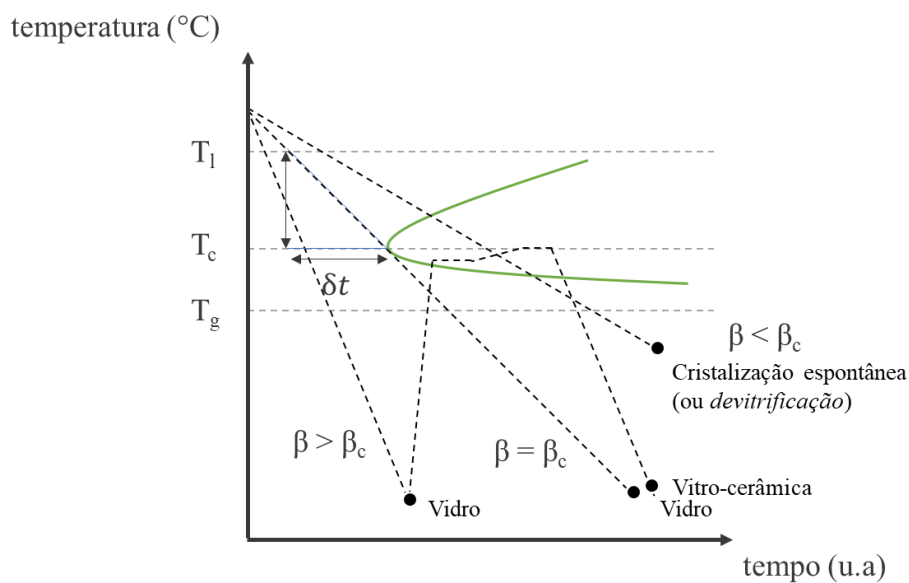


Figura 12. Diagrama ilustrativo do processo de fabricação de vidros por quenching e vitro-cerâmicas por dois estágios de aquecimento. Ilustra também o método de predição da taxa mínima de resfriamento. Fonte: DEUBENER et al., 2018 (modificado).

O vidro obtido a partir da rota frita resulta do resfriamento da massa fundida a uma taxa  $\beta$  superior ou igual à taxa crítica  $\beta_c$ , correspondente ao início extrapolado da cristalização de uma fração arbitrária e equivalente a uma parte por milhão – i.e.  $X = 10^{-6}$  (UHLMANN, 1972 *apud* DEUBENER *et al.*, 2018), até temperaturas inferiores à temperatura de transição-vítrea – notoriamente, até a temperatura ambiente. Para uma taxa de resfriamento  $\beta$  inferior à taxa crítica  $\beta_c$ , ocorre a devitrificação ou cristalização espontânea (DEUBENER *et al.*, 2018).

A taxa crítica  $\beta_c$  é estimada pela razão entre a diferença  $T_L - T_C$  e  $\delta t$ , onde  $T_L$  é a temperatura *liquidus*,  $T_C$  é a temperatura na qual ocorre o mínimo da curva TTT (tempo-temperatura-transformação) e  $\delta t$  é o intervalo de tempo correspondente a este

resfriamento. O diagrama ilustra também o processo de cristalização controlada do vidro precursor da vitro-cerâmica, planejado a partir de dois estágios de aquecimento (DEUBENER *et al.*, 2018).

A rota tradicional para a produção de material vitro-cerâmico é referida como rota de cristalização volumétrica (ou rota *bulk*) e diverge operacionalmente da rota frita basicamente na etapa de conformação, tendo em vista que o artefato resulta da conformação a quente e pouco acima da temperatura de transição-vítrea (DEUBENER *et al.*, 2018), através do uso de técnicas usuais da indústria vidreira (OLIVEIRA, 2000).

Por outro lado, na rota frita, os fragmentos de vidro resultantes do processo de *quenching* são cominuídos, classificados e compactados mediante uso de um ligante – e.g. Álcool Polivinílico (PVA) – e conformados a frio – i.e. em geral, à temperatura ambiente – por técnicas comuns à indústria cerâmica (RAWLING *et al.*, 2006). Em seguida, o artefato vítreo é abrigado no interior de um forno para tratamento térmico controlado, a fim de induzir a cristalização.

A conversão do material vítreo para a vitro-cerâmica ocorre, portanto, a partir do tratamento térmico controlado do artefato de vidro resultante da compactação e conformação a frio dos fragmentos de vidro obtidos por *quenching* (rota frita) ou da conformação a quente do fluido viscoso previamente fundido (rota *bulk*). Outras rotas de processamento para a produção de vitro-cerâmicas são descritas na literatura (RAWLINGS *et al.*, 2006; DEUBENER *et al.*, 2018), como a técnica sol-gel, o método petrúrgico, de manufatura aditiva e padronização por *laser*, porém a descrição destas técnicas está além do escopo deste trabalho.

A rota frita apresenta a desvantagem da limitação do tamanho e da forma da vitro-cerâmica produzida em função dos limites intrínsecos ao processo de conformação a frio (RAWLINGS *et al.*, 2006), tais quais a disponibilidade de moldes e espaço físico para compactação da frita, além do controle sobre o processo de sinterização (FONSECA *et al.*, 2004), necessário à densificação do material e, conseqüentemente, à redução de sua porosidade, e dos custos advindos do processo de produção dos fragmentos vítreos. Outra desvantagem é o custo do processo, contudo é uma desvantagem comum à rota *bulk*, a qual é intensa em energia (RAWLINGS *et al.*, 2006).

Por outro lado, a rota frita apresenta a vantagem correspondente à facilidade de operacionalização do processo, principalmente no que diz respeito ao ajuste da

composição do material vítreo, o que permite a redução da temperatura de sinterização e a orientação para seleção das microestruturas resultantes do processo de cristalização. Uma alternativa para redução do custo da rota frita é a sua implementação em processos nos quais a sinterização do vidro precursor antecede à cristalização, uma vez que a demanda energética é menor do que àquela para sinterizar um material cristalino (FONSECA *et al.*, 2004; RAWLINGS *et al.*, 2006).

Nestas condições, a temperatura para a sinterização do material vítreo é menor (FONSECA *et al.*, 2004). Isto porque o mecanismo de sinterização corresponde ao escoamento viscoso (RAWLING *et al.*, 2006), resultante da fusão parcial do material, diferentemente daquele para a sinterização do material cristalino, o qual ocorre por transferência de massa (OLIVEIRA, 2000). Dessa forma, o controle sobre o comportamento do material em relação à sinterização e à cristalização se faz necessário (FONSECA *et al.*, 2004; RAWLINGS *et al.*, 2006), a fim de evitar a produção de materiais vitro-cerâmicos dotados de porosidade e fase vítrea residual apreciáveis. A Figura 13 ilustra os mecanismos característicos das rotas *bulk* e frita.

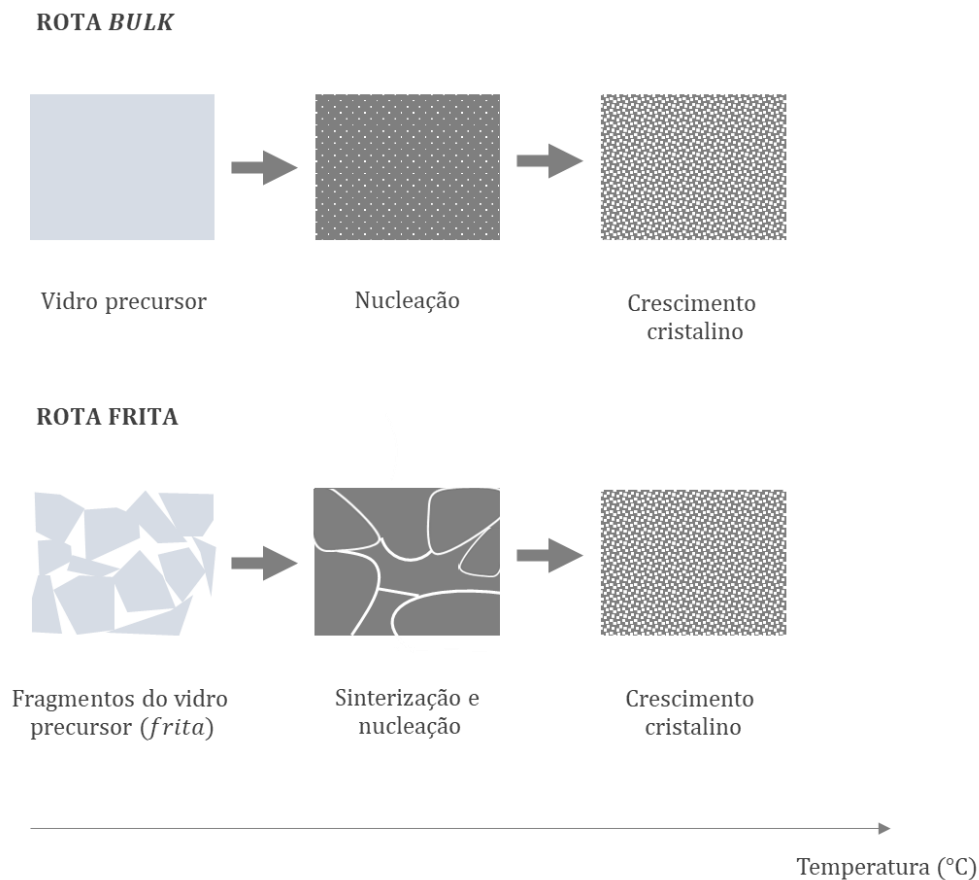


Figura 13. Comparação do processo de cristalização entre as rotas volumétrica (rota *bulk*) e de sinterização e cristalização concorrentes (rota frita). Fonte: Própria autoria

O planejamento do processo de cristalização controlada do vidro precursor é função das microestruturas que se deseja obter, tendo em vista serem estas as responsáveis pela combinação de propriedades que permite atribuir à vitro-cerâmica a classificação de material avançado. Por isso, a temperatura e o tempo são variáveis de processo que resultam em elevada sensibilidade no processamento de um material vítreo considerado para a produção de vitro-cerâmicas.

O tempo necessário para cristalizar o material vítreo é função dos parâmetros cinéticos de cristalização, tais como a taxa de nucleação  $I$ , a taxa de crescimento cristalino  $U$  e o número de sítios disponíveis por unidade de volume  $N$  para nucleação e, conseqüentemente, para o crescimento cristalino. Além disso, o estudo da cinética de cristalização permite estimar a fração cristalizada ao longo do tempo, enquanto a seleção do perfil de temperatura impacta consideravelmente sobre o tempo de transformação de um volume do material vítreo (DEUBENER *et al.*, 2018).

A exemplo disso, OLIVEIRA (2000) discorre sobre a importância do perfil das taxas de nucleação e de crescimento cristalino em função da temperatura, indicando que o protocolo do tratamento térmico para a produção de vitro-cerâmicas deve considerar a intensidade e a posição das curvas  $I(T)$  e  $U(T)$ . É admitido que na condição destas curvas encontrarem-se afastadas entre si, a recomendação para o protocolo térmico é o estabelecimento de duas isothermas, cada qual nas respectivas temperaturas de máximo destas taxas, conforme indicado na Figura 14 (OLIVEIRA, 2000; RAWLINGS *et al.*, 2006; DEUBERNER *et al.*, 2018).

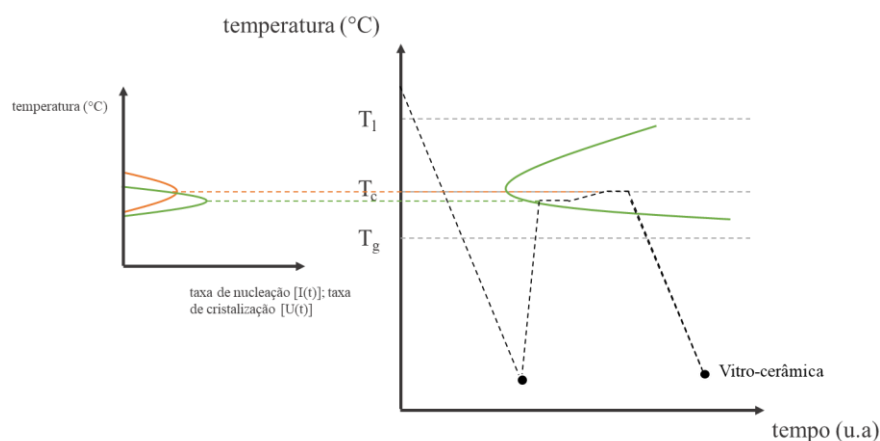


Figura 14. Diagrama ilustrativo da correspondência dos estágios de aquecimento às taxas de nucleação e de crescimento cristalino. Fonte: DEUBENER *et al.*, 2018 e RAWLINGS *et al.*, 2006 (adaptado).

Acrescenta-se ainda que o tempo pode ser inferido qualitativamente em função da magnitude das curvas  $I(T)$  e  $U(T)$ , sugerindo que tempos maiores são necessários para

curvas com menores intensidades, enquanto tempos mais curtos para curvas com maiores intensidades. Por sua vez, na condição de intersecção das curvas, o procedimento sugerido é o estabelecimento de uma única isoterma que contempla a temperatura na qual haja intensa nucleação e considerável crescimento cristalino (DE OLIVEIRA, 2000; RAWLINGS *et al.*, 2006; DEUBERNER *et al.*, 2018), o que seria, por exemplo, recomendável para o cenário considerado na Figura 14.

Uma propriedade relevante dos materiais vitro-cerâmicos é a sua baixa porosidade, resultante do processo sequencial ou combinado de sinterização e cristalização (rota frita) ou de cristalização volumétrica (rota *bulk*). A sinterização é um processo de densificação, cujo efeito imediato é a redução da porosidade do material quando submetido a faixas elevadas de temperatura. Este processo pode ocorrer por ação da fase líquida ou por transferência de massa. No primeiro caso, ocorre a fusão parcial do material e o líquido resultante desta fusão recobre o mesmo, especialmente nas interfaces, reduzindo a sua porosidade.

No segundo caso, ocorre a transferência de massa, em faixas ainda maiores de temperatura, a partir do ponto de contato entre as partículas, de modo que estas sofrem um fenômeno análogo à coalescência, fenômeno característico do estado líquido. A sinterização é um processo que pode ser verificado a partir da redução das dimensões do material, tendo em vista promover uma redução ou eliminação da porosidade, seja por fusão parcial ou transferência de massa.

A definição de vitro-cerâmica proposta por DEUBENER *et al.* (2018) parece adequada com base no que foi exposto, uma vez que os pesquisadores definem vitro-cerâmicas como “materiais inorgânicos e não-metálicos, fabricados a partir da cristalização controlada do vidro por diferentes métodos de processamento. Estes materiais apresentam, pelo menos, uma fase cristalina funcional e uma fase vítrea residual. A fração de volume cristalizada pode variar de ppm para quase 100%”.

### Transformação de resíduos industriais em vitro-cerâmicas

A cadeia de *design* e suprimentos preconizada pela economia circular estimula empresas a compreenderem a funcionalidade dos materiais constituintes de um produto ou processo, a fim de avaliar possibilidades de incorporação da circularidade em seus negócios (WEETMAN, 2019). A circularidade implica na restauração de fluxos mássicos e energéticos ao longo da cadeia de produção – i.e. o objetivo é recuperar materiais e

energia –, conforme ilustra o *Diagrama Borboleta* elaborado pela Ellen MacArthur Foundation e apresentado anteriormente na Figura 2.

Dentre as alternativas de prolongar o ciclo de vida de um produto, ou de minimizar os impactos econômicos e socioambientais decorrentes de sua produção, em um contexto de desenvolvimento sustentável, entende-se a sua dependência de três fatores fundamentais: o *design* do produto, a qualidade dos materiais e o processo de fabricação (WEETMAN, 2019). Os ciclos abertos ou fechados (*loops*) são concebidos a partir de uma avaliação sobre cada um destes fatores, de modo que o *design* circular sugere uma concepção de produto passível de reaproveitamento, seja pelos ciclos biológicos ou técnicos.

Além disso, a qualidade dos materiais reintroduzidos na cadeia de produção é relevante para atender à função a que se destinarão, exigindo meios técnicos para mantê-los na cadeia (*Upcycling* e *Downcycling*) e postergar o seu descarte. Por fim, os processos de fabricação devem ser adotados não apenas para atender às demandas econômicas, as quais representam um critério *sine qua non* para o sucesso da proposta, mas também aos riscos ambientais correspondentes à extração da matéria-prima, ao seu processamento e a sua destinação final, quando exaurida toda a funcionalidade do produto.

Na perspectiva de uso eficiente de recursos globais, minimização da geração de resíduos e inertização e aproveitamento de resíduos industriais, o desenvolvimento de vitro-cerâmicas a partir de resíduos constituídos de silicatos e por diferentes técnicas de processamento revela numerosos exemplos bem-sucedidos de conversão de passivos ambientais nestes ativos industriais (FONSECA & SANTOS, 1993; FONSECA *et al.*, 1995; OLIVEIRA, 2000; FONSECA *et al.*, 2004; RAWLINGS *et al.*, 2006; FONSECA *et al.*, 2019). Em geral, estes materiais apresentam potencial para aplicação no setor de construção civil (STRNAD, 1986; RAWLINGS *et al.*, 2006; FONSECA *et al.*, 2019).

Há na literatura *remarkable cases* de valorização de resíduos industriais para a produção de materiais vitro-cerâmicos, desde cinzas provenientes da combustão de carvão, em usinas geradores de energia, e escórias metalúrgicas (OLIVEIRA, 2000; RAWLINGS *et al.*, 2006) até resíduos sólidos de mineração, de corte de rochas minerais (OLIVEIRA, 2000) e decorrentes da industrialização do xisto (FONSECA *et al.*, 1995). Estudos neste sentido já acumulam cerca de cinco décadas (FOKIN *et al.*, 2006; RAWLINGS *et al.*, 2006) e seus resultados têm sido promissores, demonstrando operacionalização bem-sucedida de plantas-piloto, ainda que sinalizem desafios no processo de *scale-up* para a escala industrial (RAWLINGS *et al.*, 2006).

Um desafio preliminar na utilização de resíduos industriais é o ajuste da composição (OLIVEIRA, 2000; RAWLINGS *et al.*, 2006), a fim de disponibilizar as espécies químicas necessárias à formação da rede vítrea, em particular aquelas correspondentes aos vidros constituídos de óxidos. A introdução, porém, de materiais distintos do resíduo deve ser a menor possível (RAWLINGS *et al.*, 2006), tendo em vista que o objetivo principal é a reintrodução do resíduo na cadeia produtiva. Dessa forma, a caracterização por análise química de uma amostra do resíduo industrial é uma avaliação preliminar comum e indispensável para identificar o seu potencial para utilização na produção de vitro-cerâmicas (FONSECA *et al.*, 1995; OLIVEIRA, 2000; FONSECA *et al.*, 2004; FONSECA *et al.*, 2019).

As técnicas de processamento devem ser selecionadas e os seus parâmetros otimizados conforme o estudo dos resultados da caracterização por análise térmica diferencial (DTA), a fim de estudar as temperaturas características do material em condições não-isotérmicas – e.g. temperatura de transição-vítrea; temperatura de cristalização – e isotérmicas – e.g. temperaturas máximas de nucleação e de crescimento cristalino (STRNAD, 1986; OLIVEIRA, 2000; FONSECA *et al.*, 2004). Por sua vez, o auxílio da técnica de microscopia por aquecimento é conveniente para a identificação das temperaturas de sinterização, deformação e escoamento (FONSECA, 2004). Os resultados provenientes destas técnicas de caracterização permitem a seleção adequada da técnica de processamento e o ajuste dos parâmetros de processo para uma determinada composição de resíduo em potencial para produção de vitro-cerâmicas, pois orientam um estudo de viabilidade técnica e econômica – i.e. EVTE.

Por sua vez, a Difração de Raios-X (DRX) permite identificar ainda as fases cristalinas majoritárias presentes no material vitro-cerâmico (OLIVEIRA, 2000; FONSECA, 2019), auxiliando na predição das propriedades mecânicas, térmicas, químicas, físicas e eletromagnéticas do material, permitindo identificar potencial aplicação da vitro-cerâmica produzida. As microscopias óptica e eletrônica são comuns, pois permitem obter uma estimativa do número de cristais (OLIVEIRA, 2000) e microestruturas (RAWLINGS *et al.*, 2006) presentes após a cristalização controlada do vidro precursor.

Os resultados provenientes destas técnicas de caracterização são comumente considerados para a produção de vitro-cerâmicas a partir de insumos de alta pureza, orientando o cálculo de parâmetros cinéticos (ZANOTTO & GALHARDI, 1988; ZANOTTO & JAMES, 1988; FONSECA *et al.*, 2004), e a identificação de congruência

entre modelos de cinética de cristalização para a estimativa da fração de volume cristalizado (ZANOTTO & GALHARDI, 1988; ZANOTTO & JAMES, 1988) e mecanismos de nucleação (ZANOTTO & MÜLLER, 1991). Estes resultados têm sido aplicados para valorização de resíduos industriais na produção de vitro-cerâmicas (FONSECA *et al.*, 1995; OLIVEIRA, 2000; FONSECA *et al.*, 2004; RAWLINGS *et al.*, 2006; FONSECA *et al.*, 2019).

Em casos particulares, a vitrificação contribui para a estabilidade química de resíduos (RAWLINGS *et al.*, 2006), permitindo um aumento do tempo de vida útil de aterros sanitários como consequência da redução do volume descartado de materiais. Além disso, PELINO (2000) *apud* RAWLINGS (2006) reporta o processamento de resíduos da hidrometalurgia do zinco em plantas-piloto para a produção de vitro-cerâmicas, indicando capacidade de processamento contínuo e produção de 1 tonelada de frita por dia, bem como de uma estimativa entre 250 kg – 300 kg de frita diariamente em processos em batelada, exemplificando um *case* de introdução de circularidade à cadeia produtiva, conforme preconiza a economia circular.

FONSECA *et al.* (2019) sinalizam para o sucesso na imobilização de rejeitos de mineração através da sua reintrodução à cadeia produtiva (insumo circular), exemplificando um outro *case* bem-sucedido de introdução de circularidade a processos industriais através do conceito de ciclo aberto intersetorial. Além disso, evidencia-se uma alternativa à disposição de resíduos em barragens, haja visto a crescente preocupação após os eventos decorrentes da ruptura das barragens de resíduos nos municípios de Mariana e Brumadinho, em Minas Gerais, Brasil. Estes eventos motivaram a revisão da Lei 12334/2010 e a sua atualização pela Lei 14066/2020 sobre a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), citada anteriormente.

Uma informação importante e presente no trabalho de FONSECA *et al.* (2019) é a verificação da imobilização de metais na estrutura do material cristalino, convertendo-os a sólidos inertes – i.e. material vitro-cerâmico. Com isso, resíduos dotados de metais em sua composição podem ser caracterizados por técnicas convencionais e validados para imobilização após ensaios de lixiviação e solubilização (ABNT NBR 10004, 2004), permitindo uma extensão do seu ciclo de vida e manutenção na tecnosfera. Esta alternativa conduz a uma solução à disposição inadequada de resíduos dotados de metais em sua composição, o que pode desencadear distúrbios aos ecossistemas naturais.



A Tabela 3 reúne iniciativas de diferentes autores para o aproveitamento de resíduos sólidos industriais e da mineração, a fim de produzir vitro-cerâmicas destinadas à aplicação como pisos e revestimentos para o setor da construção civil, incluindo as suas respectivas publicações. Estes trabalhos evidenciam a importância do tema e os possíveis impactos à montante e à jusante ao longo da cadeia produtiva.

Portanto, os benefícios provenientes da transformação de resíduos industriais em vitro-cerâmicas são evidentes em cada um dos exemplos descritos, contribuindo para a consolidação do modelo de desenvolvimento sustentável. Além disso, a produção destes materiais adota técnicas amplamente desenvolvidas nos setores de vidro e cerâmicas, o que facilita a sua operacionalização e comercialização.

Tabela 3. Resíduos sólidos industriais e da mineração destinados à produção de vitro-cerâmicas para aplicação como pisos e revestimentos na Construção Civil.

Resíduo	Autor	País	Aplicação	Setor a Jusante	Publicação
Cinzas Volantes de Estações Geradoras de Energia	Erol <i>et al.</i>	Turquia	Pisos e Revestimentos	Construção Civil	Erol, M.; Genç, A.; Öveçoğlu, M. L.; Yücelen, E.; Küçükbayrak, S.; Taptik, Y. <i>Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes</i> . Journal of the European Ceramic Society 20 p. 2209-2214, 2000.
Cinzas de Carvão	Francis <i>et al.</i>	Egito e Reino Unido	Vitro-cerâmica	-	Francis, A. A.; Rawlings, R. D.; Sweeney, R.; Boccaccini, A. R. <i>Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass</i> . Journal of Non-Crystalline Solids 33 p. 187-193, 2004.
Escória de Alto-forno	Fredericci <i>et al.</i>	Brasil	Vitro-cerâmica	Construção Civil	Fredericci C.; Zanotto, E. D.; Ziemath, E. C. <i>Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass</i> . Journal of Non-Crystalline Solids 273 p. 64-75, 2000.
Cinzas de Forno de Cimentaria	Khater G. A.	Arábia Saudita	Pisos e Revestimentos; Tubulação de Esgoto	Construção Civil e Industrial	Khater, G. A. <i>Glass-ceramics in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system based on industrial waste materials</i> . Journal of Non-Crystalline Solids 356 p. 3066-3070, 2010.
Cinzas de Estações Geradoras de Energia	Cimdins <i>et al.</i>	Alemanha e Letônia	Vitro-cerâmica	Construção Civil	Cimdins, R.; Rozenstrauha, I.; Berzina, L.; Bossert, J.; Bücken, M. <i>Glassceramics obtained from industrial waste</i> . Resources, Conservation and Recycling 29 p. 285-290, 2000.
Cinzas de Carvão	Leroy <i>et al.</i>	Portugal	Pisos e Revestimentos; Tubulação de Esgoto; Bancadas de Laboratório; Placas de Fogão	Utensílio Doméstico e Construção Civil	Leroy, C.; Ferro, M. C.; Monteiro, R. C. C.; Fernandes, M. H. V. <i>Production of glass-ceramics from coal ashes</i> . Journal of the European Ceramic Society 21 p. 195-202, 2001.
Cinzas Volantes de Incineradores de Resíduo Municipal	Cheng <i>et al.</i>	Taiwan	Vitro-cerâmica	Construção Civil	Cheng T. W.; Ueng, T. H.; Chen, Y. S.; Chiu, J. P. <i>Production of glass-ceramic from incinerator fly ash</i> . Ceramics International 28 p. 779-783, 2002.
Lama da Produção de Fertilizante Fosforoso e Cinzas de Xisto Betuminoso	Gorokhovisky <i>et al.</i>	México e Rússia	Vitro-cerâmica	Construção Civil	Gorokhovsky, A. V.; Gorokhovsky, V. A.; Mescheryakov, D. V.; Mendez-Nonell, J.; Escalante-Garcia, J. I.; Pech-Canul, M. I.; Vargas-Gutierrez, G. <i>Inorganic wastes in manufacturing of glass-ceramics: slurry of phosphorous fertilizer production and oil shale ash</i> . Materials Letters 51 p. 281-284, 2001.

## Cristalização de materiais vítreos

### Processo de cristalização – nucleação e crescimento cristalino

A cristalização é caracterizada pela ordenação das espécies químicas em um arranjo espacial regular e periódico ao longo de grandes distâncias atômicas (RINCON, 1992; CALLISTER & RETHWISCH, 2008). O processo de cristalização resulta de dois fenômenos: a nucleação e o crescimento cristalino (OLIVEIRA, 2000; HÖLLAND & BEALL, 2012). A nucleação corresponde à formação de núcleos, a partir dos quais o crescimento cristalino ocorre por mecanismos de deposição ou germinação.

Por sua vez, a nucleação pode ocorrer por dois mecanismos, a nucleação homogênea, na condição dos núcleos e da fase cristalina apresentarem a mesma composição química, ocorrendo no seio da matriz vítrea e sem a influência de agentes externos, ou a nucleação heterogênea, na condição dos núcleos ocorrerem sobre interfaces ou partículas distintas da fase cristalina formada (RINCON, 1992), conforme indicado na Figura 15.

A deposição ou germinação sucessiva de material sobre os núcleos corresponde ao crescimento cristalino, todavia a taxa de crescimento de cristais é desprezível a valores de temperatura muito elevados – e.g. adjacentes à temperatura de fusão, ou *liquidus* – e muito baixos – e.g. próximos à temperatura de transição-vítrea; região de elevada viscosidade –, o que implica na restrição do máximo desta taxa na região compreendida por estes extremos de temperatura, conforme ilustra a Figura 16 (OLIVEIRA, 2000; HÖLLAND & BEALL, 2012).

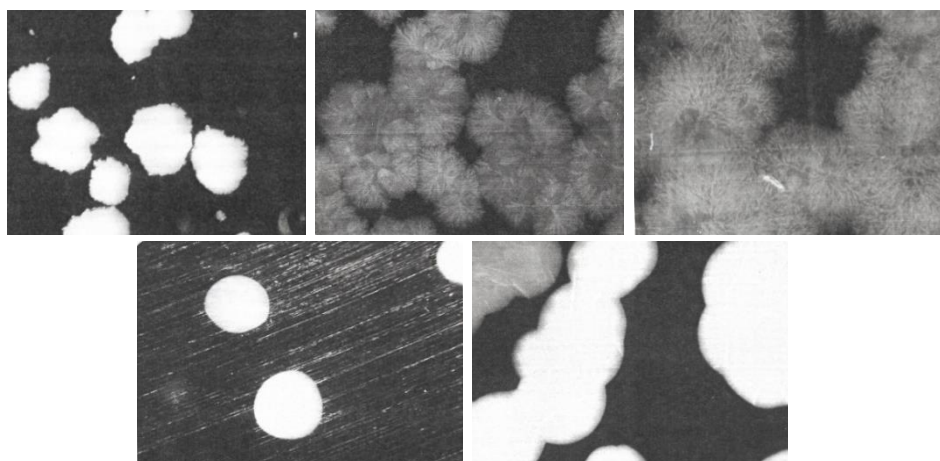


Figura 15. A sequência das imagens ilustra o processo de nucleação e crescimento cristalino em matriz vítrea produzida a partir de mistura de resíduo de xisto betuminoso retornado de processo e de topo da camada intermediária da Formação Irati – São Mateus do Sul (PR). A sequência superior exibe o crescimento cristalino na superfície, enquanto a sequência inferior exibe o crescimento cristalino no interior da matriz vítrea. Fonte: FONSECA, 1990.

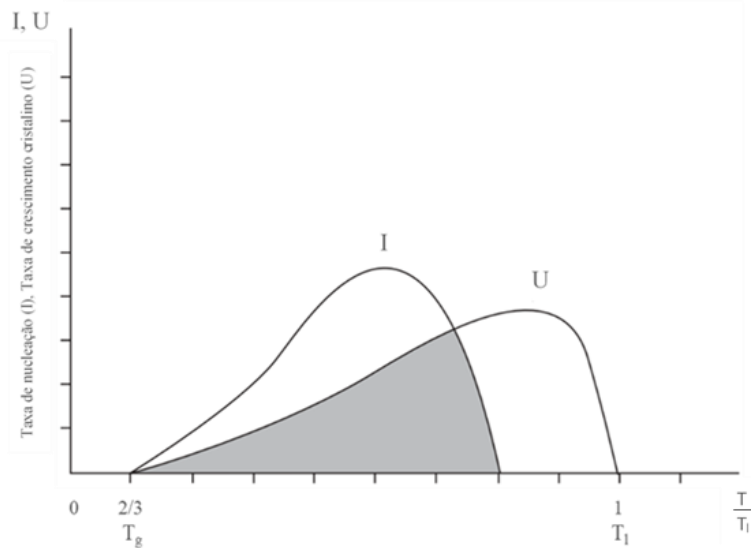


Figura 16. Curvas referentes às taxas de nucleação ( $I$ ) e de crescimento cristalino ( $U$ ). Fonte: HÖLLAND & BEAL, 2012 (modificado).

A dependência da taxa de nucleação e da taxa de crescimento cristalino da temperatura reduzida  $\left(\frac{T}{T_1}\right)$  é ilustrada na Figura 16, de modo que o termo  $T_1$  corresponde à temperatura *liquidus* (HÖLLAND & BEALL, 2012). De modo geral, o processo de cristalização é função de diversos fatores, dentre os quais a composição química, a presença ou ausência de um agente de nucleação, a temperatura e o tempo.

## Termodinâmica de cristalização

### Nucleação homogênea

Segundo VOLMER (1939) *apud* HÖLLAND & BEALL (2012), para avaliar a transição entre as fases vítrea e cristalina, deve-se inicialmente estudar a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Este critério é também admitido por NAVARRO (1968) *apud* OLIVEIRA (2000), o qual explicita este parâmetro termodinâmico para um modelo particular e reduzido a um núcleo esférico de raio  $r$ , conforme equação abaixo.

$$\Delta G = \left(-\frac{4}{3} \times \pi \times r^3 \times \Delta G_V\right) + (4 \times \pi \times r^2 \times \sigma) \quad (1)$$

Sugere-se a contribuição de termos volumétricos e superficiais para a variação da energia livre de Gibbs, visto que  $\Delta G_V$  corresponde à variação da energia livre entre a fase cristalina e a fase vítrea, enquanto  $\sigma$  corresponde à energia livre superficial para a interface entre as fases vítrea e cristalina. Portanto, a variação líquida da energia livre de Gibbs corresponderá a um balanço energético indutor de flutuações no arranjo espacial

(OLIVEIRA, 2000; ZANOTTO, 1992), a partir das quais a formação de uma nova fase na matriz vítrea poderá ser favorecida, conforme ilustra a Figura 17.

Isso implica que a formação de uma nova fase exige a superação de uma barreira energética, indicada por  $\sigma$ , e simultaneamente a precipitação de um núcleo, acompanhada da redução de  $\Delta G$  por unidade de volume – i.e.  $\Delta G_V$  (HÖLLAND & BEALL, 2012). HÖLLAND & BEALL (2012) indicam um termo adicional correspondente à energia de distorção elástica, ou tensional, característica de uma mudança estrutural, porém a discussão seguinte restringir-se-á à equação (1).

Na hipótese de formação de um núcleo de raio  $r$  muito pequeno, o termo superficial da equação contribuirá para um aumento na variação líquida da energia livre de Gibbs – curva I da Figura 17 – e, conseqüentemente, torna o núcleo instável, visto contribuir para um aumento de  $\Delta G$ , tendendo, portanto, à sua dissolução. Por outro lado, assumindo a existência de um raio crítico, o termo volumétrico torna-se relevante – curva III da Figura 17 – e, com isso, a variação líquida da energia livre de Gibbs alcança um valor máximo, a partir do qual o sistema é conduzindo à estabilidade (OLIVEIRA, 2000).

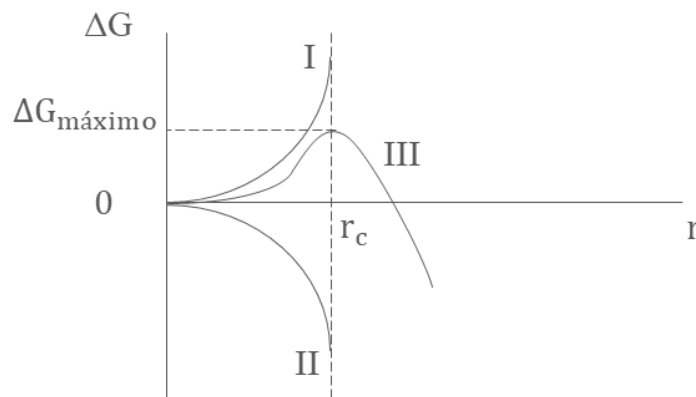


Figura 17. Comportamento das curvas de energia livre de Gibbs volumétrica e superficial e sua relação com o raio do núcleo de cristalização. Fonte: NAVARRO, 1968.

O valor máximo de  $\Delta G$  pode ser deduzido a partir da derivação da equação (1) em função do raio do núcleo esférico  $r$ , bem como torna possível explicitar o valor do raio crítico uma vez aplicada a derivada da função na condição de máximo – i.e.  $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ . Ambas as equações são indicadas a seguir.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = (-4 \times \pi \times r^2 \times \Delta G_V) + (8 \times \pi \times r \times \sigma) \quad (2)$$

$$r_c = 2 \times \frac{\sigma}{\Delta G_V} \quad (3)$$

Sendo assim, substituindo a equação (3) em (2), nas condições explicitadas e, assim, fazendo  $r = r_c$ , deduz-se a variação máxima da energia livre de Gibbs, correspondente à energia necessária para superar a barreira termodinâmica de nucleação.

$$\Delta G_{\text{máximo}} = \frac{16 \times \pi \times \sigma^3}{3 \times (\Delta G_V)^2} \quad (4)$$

Alcançado o raio crítico, o núcleo tende a aumentar o seu volume, acompanhando uma diminuição da variação líquida da energia livre de Gibbs. Partículas cujo raio é inferior ao raio crítico são comumente denominadas de embriões ou partículas subcríticas (RINCON, 1992; OLIVEIRA, 2000; HÖLLAND & BAELL, 2012) e sofrem dissolução na matriz vítrea. A termodinâmica de nucleação corresponde à avaliação desta situação de balanço entre a formação e a dissolução de núcleos cristalinos.

Com isso, a taxa de nucleação é função da ocorrência de aglomerados críticos de nucleação, os quais dependem da barreira termodinâmica do processo ( $\Delta G$ ) e da energia difusional ( $E_D$ ) (JAMES, 1982 *apud* RINCON, 1992; HÖLLAND & BEALL, 2012), a qual corresponde à energia de difusão através da interface entre o núcleo e a matriz vítrea, contribuindo para a condição de máxima taxa de nucleação quando é comparável ao  $\Delta G$  (RINCON, 1992), de acordo com a equação abaixo.

$$I(T) = A \times e^{-\left[\frac{\Delta G(T) + E_D(T)}{\kappa_B \times T}\right]} \quad (5)$$

O fator pré-exponencial  $A$  é tipicamente um valor de ordem entre  $10^{41} - 10^{42} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (ZANOTTO, 1992) e corresponde à expressão (6), na qual  $n_V$  é o número de unidades formadoras da fase cristalina por unidade de volume da fase vítrea precursora,  $\nu$  é a frequência vibracional (na ordem de  $10^{13} \text{ Hz}$  e correspondente a frequência na qual os átomos vibram em suas posições de equilíbrio),  $n_S$  é o número de moléculas na superfície de um núcleo crítico,  $n_N$  é o número de moléculas no interior do núcleo crítico e  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann (ZANOTTO & JAMES, 1985).

$$A(T) = n_V \times \nu \times \left(\frac{n_S}{n_N}\right) \times \left[\frac{\Delta G(T)}{3 \times \pi \times \kappa_B \times T}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Se o reordenamento das ligações moleculares for controlado por um coeficiente de difusão efetivo e este obedecer a equação Stokes-Einstein – i.e. fluxo viscoso –, valem as equações (7) e (8), respectivamente, onde  $\lambda$  é a distância de salto (para efeitos práticos  $\lambda$

varia na faixa entre 1 Å – 10 Å). Além disso, ZANOTTO & JAMES (1985) sinalizam que o produto  $\left(\frac{n_S}{n_N}\right) \times \left[\frac{\Delta G(T)}{3 \times \pi \times \kappa_B \times T}\right]^{\frac{1}{2}}$  é comumente um valor entre  $10^1 - 10^2$ . Com isso, a equação (5) pode ser reescrita conforme explicitado em (9).

$$D(T) = v \times \lambda^2 \times e^{\left[\frac{-E_D(T)}{\kappa_B \times T}\right]} \quad (7)$$

$$D(T) = \frac{\kappa_B \times T}{3 \times \pi \times \lambda \times \eta(T)} \quad (8)$$

$$I(T) = \left[\frac{n_V \times \kappa_B \times T}{3 \times \pi \times \lambda^3 \times \eta(T)}\right] \times e^{-\left[\frac{\Delta G_{\text{máximo}}(T)}{\kappa_B \times T}\right]} \quad (9)$$

É possível estimar o valor da energia livre interfacial, i.e.  $\sigma$ , segundo a aplicação do operador logaritmo neperiano à razão  $\frac{I(T) \times \eta(T)}{T}$  derivada da equação (9), obtendo a seguinte expressão linearizada. De modo que  $\sigma$  e o fator pré-exponencial A correspondem aos coeficientes angular e linear, respectivamente.

$$\ln \left[\frac{I(T) \times \eta(T)}{T}\right] = \left\{ \frac{16 \times \pi \times V_m \times \sigma^3}{3 \times \kappa_B} \times \frac{1}{[\Delta G(T)]^3 \times T} \right\} + \ln \left( \frac{n_V \times \kappa_B}{3 \times \pi \times \lambda^3} \right) \quad (10)$$

A equação (10) explicita o termo  $V_m$ , o qual corresponde ao volume molar derivado de  $\Delta G_V = \frac{\Delta G}{V_m}$ , e substitui  $\Delta G_{\text{máximo}}(T)$  pela expressão em (4). Por sua vez, o valor de  $\Delta G$  pode ser obtido pela expressão (11), a qual admite a diferença de calor específico  $\Delta C_p$  entre as fases vítrea e cristalina e o calor de fusão da fase cristalina predominante no sistema ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ), onde  $T < T_1$  e  $T_1$  é a temperatura *liquidus* (ZANOTTO & JAMES, 1985).

$$\Delta G = -\Delta H_{\text{fusão}} \times \left(\frac{T_1 - T}{T_1}\right) + \left\{ -\int_T^{T_1} \Delta C_p(T) \times dT + \left[T \times \int_T^{T_1} \frac{\Delta C_p(T)}{T} \times dT\right] \right\} \quad (11)$$

### Nucleação heterogênea

Como mencionado anteriormente, a nucleação heterogênea ocorre em um sistema que abriga agentes externos à fase vítrea precursora, distinguindo-se desta por aspectos químicos e físicos – e.g. composição como exemplo de aspectos químicos e interfaces do recipiente e microbolhas como exemplos de aspectos físicos (RINCON, 1992 *apud* OLIVEIRA, 2000).

Com isso, a força motriz que conduz à formação de uma nova fase é favorecida quando comparada àquela verificada pela fase precursora para a transformação do material vítreo em um material cristalino (HÖLLAND & BEALL, 2012). Nesta condição, a barreira energética relativa à nucleação heterogênea, quando comparada à nucleação homogênea, é reduzida em função da diminuição da energia livre interfacial. Esta redução é uma consequência da presença desses agentes externos, o que, inclusive, justifica a referência a este mecanismo de nucleação como nucleação catalítica.

Isso implica na seguinte relação entre a variação da energia livre de Gibbs de um processo de nucleação heterogênea ( $\Delta G_{HT}$ ) em relação à nucleação homogênea ( $\Delta G_{HM}$ ), admitindo como fator de multiplicação uma função univariável para a qual o ângulo de contato entre as fases é admitido como parâmetro.

$$\Delta G_{HT} = \Delta G_{HM} \times f(\theta) \quad (12)$$

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta) \times (1-\cos\theta)}{4} \quad (13)$$

A formulação termodinâmica para duas fases e a interface entre elas admite o espalhamento de uma fase sobre a outra como função do ângulo de contato (CASTELLAN, 1995). A Figura 18 ilustra a formação de uma nova fase sobre a interface de um agente externo na matriz vítrea, onde estão identificados o ângulo de contato  $\theta$ , a interface entre o agente externo (S) e a matriz vítrea (V) e a nova fase cristalina (N). Dessa forma, variações no ângulo de contato permitirão a inferência sobre a afinidade entre as fases e o efeito catalítico consequente da presença de um agente externo à matriz vítrea.

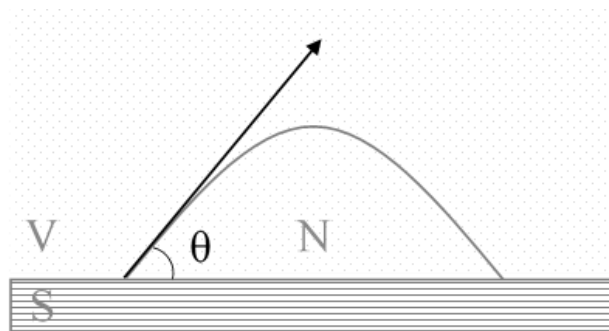


Figura 18. Formação de uma nova fase N sobre a interface de um agente externo S no seio da matriz vítrea V, seja uma bolha ou uma espécie química, por exemplo. Fonte: Própria autoria.

Nestas condições, há três cenários possíveis. O primeiro cenário consiste na ausência de afinidade entre as fases, representadas pelo limite físico entre o agente externo e o núcleo em formação, verificada na condição  $\theta = 180^\circ$  e, conseqüentemente,  $f(\theta) = 1$ . Neste



cenário, a variação da energia livre de Gibbs no processo heterogêneo é igual àquela do processo homogêneo – i.e.  $\Delta G_{HT} = \Delta G_{HM}$ . Dessa forma, a barreira energética referente à nucleação heterogênea é idêntica à homogênea e a introdução do agente externo não favorece termodinamicamente o processo de nucleação.

O segundo cenário consiste na completa afinidade entre as fases, o que é evidenciada na condição do ângulo de contato aproximar-se suficientemente de zero, atribuindo nulidade ao fator de multiplicação,  $f(\theta)$ . Isso implica em igualmente anular a barreira energética de nucleação, conduzindo à condição ideal de favorecimento do processo de nucleação pela adição de um agente externo. Por fim, o terceiro cenário consiste no conjunto de condições abrigadas entre o intervalo  $0 < f(\theta) < 1$ , o qual é mais coerente com os casos reais (OLIVEIRA, 2000), havendo formação preferencial de núcleos dotados de raio crítico (HÖLLAND & BEALL, 2012).

Além desta avaliação, um outro critério de validação para a introdução de um agente de nucleação é a verificação da relação entre as energias interfaciais das três fases envolvidas no processo de nucleação – i.e. fase vítrea, fase cristalina predominante e fase heterogênea (HÖLLAND & BEALL, 2012). Esta relação é indicada a seguir, onde  $\sigma_{HV}$  é a energia interfacial entre a fase heterogênea, referente ao agente externo (ou agente de nucleação), e a fase vítrea,  $\sigma_{HC}$  é a energia interfacial entre a fase heterogênea e a fase cristalina, referente aos núcleos de cristalização formados, e  $\sigma_{VC}$  é a energia interfacial entre as fases vítrea e cristalina (OLIVEIRA, 2000; HÖLLAND & BEALL, 2012).

$$\sigma_{HV} = \sigma_{HC} + [\sigma_{VC} \times \cos(\theta)] \quad (14)$$

A avaliação sobre este critério deve ser verificada a partir da indicação de baixa energia interfacial entre a fase heterogênea e o núcleo de cristalização formado, identificada por um valor pequeno de  $\sigma_{HC}$ , um elevado valor na diferença  $\sigma_{HV} - \sigma_{HC}$ , sugerindo significativa amplitude do coeficiente de expansão térmica, e, por fim, semelhança entre os parâmetros reticulares da fase heterogênea e a fase cristalina – i.e. epitaxia (HÖLLAND & BEALL, 2012).

A epitaxia é um processo de sobreposição de uma fase cristalina sobre um substrato, de modo que se busca selecionar tal substrato (fase heterogênea) a fim de que este apresente similaridade entre os seus parâmetros reticulares e àqueles da fase cristalina, admitindo em uma primeira aproximação, uma diferença menor do que 15% entre esses parâmetros

(HÖLLAND & BEALL, 2012). Íons fluoreto ( $F^-$ ), por exemplo, apresentam raio atômico próximo ao raio do átomo de oxigênio – i.e.  $r_{F^-} = 1.40 \text{ \AA}$  e  $r_O = 1.36 \text{ \AA}$  –, e apresentam-se como agentes de nucleação em potencial, uma vez que são passíveis de difundir através da matriz vítrea e precipitar cristais de  $CaF_2$  (RINCON, 1992).

Com isso, a energia interfacial da fase cristalina seria suficientemente menor do que aquela do substrato, permitindo maior molhabilidade ( $\theta \rightarrow 0$ ) e menor energia livre de Gibbs, favorecendo o processo de nucleação. Dentre os agentes de nucleação comumente utilizados é possível citar o uso de metais (Cu, Pt, Ag, Au, Rh e Pd) na faixa de 0,01 – 1% da massa total, óxidos ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e  $Fe_2O_3$ ), haletos ( $F^-$ ) e sulfetos ( $FeS$ ,  $MnS$ ,  $ZnS$  e  $CuS$ ) até 20% da massa total (RINCON, 1992; OLIVEIRA, 2000).

Além disso, a taxa de nucleação para o mecanismo de nucleação heterogênea é análoga àquela válida para a nucleação homogênea, considerando o fator de multiplicação  $f(\theta)$  no expoente da equação (5), previamente apresentada.

$$I(T) = A \times e^{-\frac{[\Delta G(T) \times f(\theta)] - E_D(T)}{k_B \times T}} \quad (15)$$

Vale ressaltar, finalmente, que a razão de aquecimento ( $\beta$ ) é importante no processo de nucleação, tendo em vista que o número total de núcleos é função desta. Para a condição de razão de aquecimento constante, a taxa de nucleação pode ser representada pela equação (16) e o número total de núcleos de cristalização pela equação (17).

$$\frac{dI}{dt} = \beta \quad (16)$$

$$N = \frac{1}{\beta} \times \left[ \int_{T_0}^T I(T) \times dT \right] \quad (17)$$

## Modelos de crescimento cristalino

Uma vez disponíveis núcleos críticos, a partir de um dos mecanismos de nucleação descritos anteriormente, ocorre o crescimento cristalino por deposição ou germinação de material. Admite-se que a natureza da interface entre as fases líquida e a cristalina contribui para a morfologia e a cinética de cristalização (ZANOTTO, 1992). Além disso, STRNAD (1986) *apud* OLIVEIRA (2000) indica que a taxa de crescimento cristalino é geralmente controlada pela taxa de transferência de calor no contorno da fase, taxa de transporte difusivo de unidades estruturais e taxa de incorporação das unidades estruturais no retículo cristalino.

ZANOTTO (1992) cita três modelos padrões para a modelagem do crescimento cristalino: o crescimento normal, crescimento com discordância espiral – i.e. *screw dislocation* – e o crescimento mediante nucleação superficial. A diferença entre os modelos corresponde à rugosidade e às imperfeições da interface em escala atômica e aos sítios disponíveis em função do tipo de discordância observada.

Sendo assim, o modelo de crescimento normal é admitido para interfaces rugosas em escala atômica e dotadas de frações consideráveis de degraus nos sítios de cristalização. Por sua vez, os modelos de crescimento com discordância espiral e crescimento mediante nucleação superficial são considerados na condição de interface lisa em escala atômica distinguindo-se entre si em função da presença ou ausência de imperfeições, respectivamente.

A Tabela 4 reúne as expressões para as taxas de crescimento cristalino de acordo com cada um destes modelos. A taxa de crescimento cristalino é representada por  $U$ , enquanto  $v$  é a frequência vibracional,  $\lambda$  é a distância percorrida até a interface em um processo cinético unitário (distância de salto),  $\Delta H_{mf}$  é a entalpia molar de fusão,  $\Delta T$  é a variação da temperatura no resfriamento,  $T_1$  é a temperatura *liquidus*,  $f$  é a fração de sítios de crescimento preferenciais,  $C$  e  $B$  são termos dependentes do tempo necessário para a formação dos núcleos em relação ao seu transporte ao longo da interface.

Tabela 4. Modelos de crescimento cristalino. Fonte: ZANOTTO, 1992

Modelo de crescimento cristalino	Expressão matemática
Modelo de crescimento normal	$U(T) = v \times \lambda \times \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta H_{mf} \times \Delta T}{R \times T \times T_1}} \right]$
Modelo de crescimento com discordância espiral	$U(T) = f \times v \times \lambda \times \left[ 1 - e^{-\frac{\Delta H_{mf} \times \Delta T}{R \times T \times T_1}} \right]$
Modelo de crescimento mediante nucleação superficial	$U(T) = C \times v \times \left[ e^{-\frac{B}{T \times \Delta T}} \right]$

O modelo de crescimento com discordância espiral introduz o termo  $f$  referente à fração dos sítios de crescimento preferenciais e que é proporcional à variação da temperatura no resfriamento,  $\Delta T = T_1 - T$ , e inversamente proporcional à temperatura *liquidus*,  $T_1$ . Em geral, esse termo é calculado segundo a expressão (18) a seguir (ZANOTTO, 1992).

$$f = \frac{\lambda \times \Delta G}{4 \times \pi \times V_m} \approx \frac{\Delta T}{2 \times \pi \times T_1} \quad (18)$$

Por sua vez, o modelo de crescimento mediante nucleação superficial admite uma condição para a qual o transporte de núcleos através da interface ocorre em tempo inferior àquele para a ocorrência de dois eventos de nucleação sucessivos, culminando na

cristalização de pequenos cristais. Neste cenário,  $C = \frac{\sqrt[3]{\pi \times N_S \times \lambda^5 / 3}}{\Gamma(\frac{4}{3})} \times \left[ 1 - e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)^{2/3}} \right]$  e

$B \approx \frac{\pi \times \lambda \times V_M \times T_1 \times \sigma^2}{\kappa_B \times \Delta H_{fM}}$ , onde  $N_S$  é o número de átomos por unidade de área na interface,  $A_0$  é a área transversal da interface,  $V_M$  é o volume molar e  $\sigma$  é a energia superficial.

### Cinética de cristalização

A teoria cinética de transformação de fase discutida neste trabalho é a teoria JMAK, um acrônimo referente aos pesquisadores que contribuíram com o seu desenvolvimento – i.e. Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (WEINBERG *et al.*, 1997; OLIVEIRA, 2000; HÖLLAND & BAELL, 2012). A equação oriunda da teoria JMAK é universal e passível de modelagem para sistemas vitro-cerâmicos (HÖLLAND & BAELL, 2012), coerente com os casos de nucleação tridimensional, seja na condição  $I = I(t)$  quanto para  $I$  constante, bem como para os casos de nucleação heterogênea para um número constante de sítios ativos (ZANOTTO e GALHARDI, 1988; ZANOTTO, 1992).

$$X(t) = 1 - e^{-X_e(t)} \quad (19)$$

A função  $X_e(t)$  corresponde à extensão da fração de volume transformado ao longo do tempo  $t$  e pode ser expressa como  $X_e(t) = k \times t^n$ , onde  $k$  é a constante da velocidade e  $n$  é o expoente de Avrami. Este expoente pode ser determinado a partir da tangente da curva resultante do gráfico entre  $\ln\{\ln[1 - X(t)]^{-1}\} \times \ln t$  para experimentos de cinética isotérmica ou pelos valores tabelados por STRNAD (1986) *apud* OLIVEIRA (2000) nas condições indicadas na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetro (ou expoente) de Avrami segundo o tipo de crescimento de cristais e de nucleação. STRNAD, 1986 *apud* OLIVEIRA, 2000.

Morfologia dos cristais	Nucleação Homogênea		Nucleação Heterogênea
	I constante	I = 0	
Crescimento tridimensional	4	3	$3 \leq n \leq 4$
Crescimento bidimensional	3	2	$2 \leq n \leq 3$
Crescimento unidirecional	2	1	$1 \leq n \leq 2$

Sendo assim,  $X(t)$  corresponde à fração de volume da fase vítrea precursora que sofre cristalização, a qual tende à unidade à medida que a fase cristalina é consolidada (ZANOTO & JAMES, 1988). A equação (19) proveniente da teoria JMAK é uma generalização para a modelagem cinética de partículas esféricas (WEINBERG *et al.*, 1997 apud HÖLLAND & BEALL, 2012). Abaixo, segue o procedimento de linearização da equação.

$$X(t) = 1 - e^{-k \times t^n} \quad (20)$$

Subtraindo a unidade para cada termo da equação e, em seguida, multiplicando estes termos por (-1), obtém-se a equação (21).

$$1 - X(t) = e^{-k \times t^n} \quad (21)$$

Linearizando através do operador logaritmo neperiano,  $\ln[1 - X(t)] = -k \times t^n \times \ln e$ . Como  $\ln e = 1$ ,  $\ln\{[1 - X(t)]^{-1}\} = k \times t^n$ . Sendo aplicado o operador logaritmo neperiano mais uma vez à expressão anterior, vale o seguinte.

$$\ln \left\{ \ln \frac{1}{[1 - X(t)]} \right\} = \ln(k \times t^n) \quad (22)$$

Aplicando-se as propriedades operatórias do logaritmo sobre um produto e uma potência, alcança-se o formato linearizado da equação da teoria JMAK em (23), utilizado no método gráfico de obtenção do expoente de Avrami, conforme descrito anteriormente.

$$\ln \left\{ \ln \frac{1}{[1 - X(t)]} \right\} = [n \times \ln(t)] + \ln(k) \quad (23)$$

A teoria cinética geral de transformação de fase proposta por AVRAMI (1939) foi desenvolvida experimentalmente e sustentada em quatro premissas. A primeira premissa é a hipótese de que a nucleação de uma nova fase é mediada por um núcleo de germinação previamente presente na fase precursora e que pode ser um agente externo ao meio vítreo. A segunda premissa é a inferência de que o número de núcleos de germinação pode ser alterado por tratamento prévio, de modo que estes núcleos aumentam ou diminuem mais lentamente do que grãos visíveis.

A terceira premissa consiste na avaliação de redução da densidade dos núcleos de germinação a partir da “ativação” destes, convertendo-se em núcleos de cristalização e coalescendo com os demais para formar os cristais da nova fase, tendo em vista que a

taxa de nucleação diminui à medida que a transformação ocorre, alcançando um valor de saturação característico do grau de resfriamento.

Por fim, a quarta premissa corresponde à identificação de uma relação quantitativa entre a densidade dos núcleos de germinação, núcleos de cristalização e o volume transformado a partir de uma escala de tempo característica para quaisquer substâncias – i.e.  $n(T) = k \times \left( e^{\frac{-Q+A(T)}{R \times T}} \right)$ , onde  $A(T)$  é o trabalho para formação de núcleos de crescimento cristalino na temperatura  $T$  (AVRAMI, 1939).

A relação quantitativa desta quarta premissa permite compreender como o número de núcleos de germinação,  $N = N(t)$ , decresce por unidade de volume e de tempo, admitindo a probabilidade destes núcleos converterem-se em núcleos de cristalização por flutuações da energia livre. Esta conversão indica superação da barreira termodinâmica, da condição metaestável para a estável – i.e.  $\frac{dN(t)}{dt} = n \times N$ , onde  $n = n(T)$  e indica a probabilidade de formação de núcleos de cristalização por núcleo de germinação e unidade de tempo na temperatura  $T$ .

O termo referente ao trabalho para a formação de núcleos de crescimento cristalino, i.e.  $A(T)$ , decresce rapidamente à medida que a temperatura é reduzida, alcançando um valor constante em baixas temperaturas. Por outro lado, o termo  $Q$ , atribuído à energia de ativação, é preservado por um intervalo de temperatura considerável. Isso indica que a probabilidade de formação de núcleos de cristalização a partir de núcleos de germinação apresenta um máximo (AVRAMI, 1939) – i.e.  $\ln[n(T)] = -\frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k$ ;  $\ln[n(T)] = -\frac{A(T)}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k$ ;  $\ln[n(T)] = \frac{-Q+A(T)}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k$ .

Analogamente, o decréscimo de núcleos de germinação também pode ocorrer por coalescência a um sistema cristalino em fase de crescimento. Sendo assim, uma vez que estes eventos são concomitantes, o número de núcleos de germinação em um intervalo de tempo infinitesimal  $dt$ , pode ser indicado pela expressão em (24), onde  $N_1$  corresponde aos núcleos de germinação que decrescem por consequência de flutuações da energia livre, favorecendo a formação de núcleos de cristalização, e  $N_2$  corresponde aos núcleos de germinação que decrescem por coalescência a um sistema cristalino em fase de crescimento.

$$dN = dN_1 + dN_2 \tag{24}$$

Valem as relações (25) e (26) para as condições supracitadas, de modo que  $dV$  corresponde à variação de volume no tempo infinitesimal  $dt$ .

$$dN_1 = n \times N \times dt \quad (25)$$

$$dN_2 = N_0 \times dV \quad (26)$$

Na condição de  $n$  ser suficientemente elevado, a fim de tornar o termo  $dN_2$  negligenciável, vale que  $\frac{dN}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} = -n \times N$ . Sendo assim, assumindo  $n$  constante com o tempo, vale a equação (27) e a solução ilustrada em (28) a seguir.

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = - \int_0^t n \times dt \quad (27)$$

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = -n \times t \quad (28)$$

Por fim,  $N = N_0 \times e^{-n \times t}$ , indicando que o número de núcleos de germinação decresce a partir de uma função não-linear, onde  $N_0$  é o número de núcleos de germinação considerado no instante inicial,  $t = 0$ . O número total de núcleos de germinação pode ser admitido pela equação (29) e a solução desta equação ilustrada em (30), indicando efeitos de taxas de resfriamento maiores no início do processo, tendo em vista que  $n(T)$  é maior para menores valores de  $T$ .

$$\int_0^{N_1} dN_1 = \int_0^t n \times (N_0 \times e^{-n \times t}) \times dt \quad (29)$$

$$N_1 = N_0 \times (1 - e^{-n \times t}) \quad (30)$$

Na condição contrária, na qual  $n$  é pequeno e os núcleos de germinação são suficientemente numerosos e empacotados, a fim de que a conversão a núcleos de cristalização por flutuações na energia livre seja negligenciável em relação aos núcleos coalescidos à fase cristalina, a expressão predominante é  $\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = -N_0 \times \frac{dV}{dt}$ . Os limites impostos por esta condição podem melhor ser ilustrados pelas condições nas quais  $N \rightarrow \infty$ ,  $n \rightarrow 0$  e  $n \times N \rightarrow a$ , onde  $a$  é um número finito, o que satisfaz o caso experimental e particular observado no qual a taxa de crescimento cristalino para cristais macroscópicos é linear.

Com isso, AVRAMI (1939) indicou que haveria fortes evidências que conduziriam à existência de intervalos de temperatura e de concentração isocinéticos, para os quais a cinética de transformação de fases seria preservada. Ainda, verifica-se que o tempo da transformação aumenta à medida que se reduz a temperatura abaixo daquela onde se observa elevada taxa de cristalização a partir da matriz líquida, o que é atribuído ao aumento da viscosidade, limitando o movimento das suas partículas constituintes.

Assumindo as condições citadas por DEUBENER *et al.* (2018), os quais definem nucleação volumétrica (ou interna) aleatória, taxas de nucleação e de crescimento cristalino invariáveis no tempo – i.e.  $I_0$  e  $U_0$ , respectivamente – e condições isotérmicas, e aplicando a teoria JMAK, obtém-se a equação (31) a seguir. Destaca-se que  $S$  corresponde a um fator geométrico de forma – e.g. para partículas esféricas é igual a  $\frac{4}{3} \times \pi$  – e  $n$  é o número de direções espaciais independentes de crescimento, o qual é função do mecanismo de nucleação e da morfologia dos núcleos cristalinos.

$$X(t) = 1 - e^{\left(-\frac{S}{n+1} \times I_0 \times U_0^n \times t^{n+1}\right)} \quad (31)$$

Para o caso particular de nucleação heterogênea mediante a disponibilidade de um número de sítios ativos constante, a equação (31) deve ser modificada a fim de substituir o termo  $I_0$  por  $N_V$  – i.e. número de sítios por unidade de volume – e  $t^{n+1}$  por  $t^n$  (DEUBENER *et al.*, 2018). DEUBENER *et al.* (2018) indicam que, para condições não isotérmicas, a equação algébrica em (31) é substituída por uma equação integral na forma indicada em (32).

$$X(t) = 1 - e^{\left\{S \times \left[\int_0^t I(t') \times dt'\right] \times \left[\int_t^t I(t'') \times dt''\right]^n\right\}} \quad (32)$$

Vale destacar que ZANOTTO & MÜLLER (1991) propuseram uma “regra de ouro” (ou como os autores referiram-se: a *rule of thumb*) para orientar a distinção entre os mecanismos de nucleação, particularmente, para sistemas formadores de vidro estequiométricos – i.e. cujos elementos químicos constituintes do material apresentam-se com composição estequiométrica. Esta regra consiste, inicialmente, em avaliar a temperatura de transição-vítrea reduzida, ou seja, a razão entre a temperatura de transição-vítrea e a temperatura *liquidus* do sistema formador de vidro –  $T_{gr} = \frac{T_g}{T_l}$ .



Os autores indicaram que valores de temperatura de máxima taxa de nucleação são superiores à  $T_g$  para composições que apresentam  $T_{gr} < 0,6$ . Esses sistemas apresentariam, então, nucleação homogênea. Por sua vez, sistemas que apresentam  $T_{gr} > 0,6$  exibiriam valores de temperatura de máxima taxa de nucleação inferiores à  $T_g$  e, então, a nucleação heterogênea é prevista.

Em seguida, pontuaram que sistemas que sofrem nucleação homogênea, cujas estruturas das fases vítrea e cristalina exibam similaridade entre si, apresentam densidades igualmente similares. Por outro lado, aqueles cujas estruturas destoam entre si devem destoar também em seus valores de densidade. Embora, ressaltam que podem ocorrer exceções em função da constatação equivocada de que densidades comparáveis impliquem em estruturas similares, haja visto que o critério impositivo é a constatação de estruturas similares como causa de densidades comparáveis.

Com isso, composições que sofrem nucleação heterogênea podem apresentar densidades das fases vítrea e cristalina comparáveis, embora não seja o comportamento normalmente observado. Os autores orientam que se a diferença entre as densidades das fases vítrea e cristalina for relativamente alta – e.g. desvio de 10% –, o mecanismo de nucleação provável é a nucleação heterogênea. Por sua vez, se as densidades forem comparáveis, a nucleação pode ser homogênea, ainda que apenas esta constatação não seja suficiente, embora necessária, para assegurar a correta predição do mecanismo de nucleação.

A constante da velocidade  $k$  da equação JMAK, explicitada em (20), corresponde ao produto das taxas de nucleação e crescimento cristalino, conforme exibem as equações (33) e (34), de modo que esta última corresponde ao modelo discutido por NAVARRO (1985) e introduz a energia de ativação de difusão  $E'_D$ , a qual destoa daquela da nucleação, uma vez que se refere à difusão das unidades estruturais por longas distâncias atômicas até a interface de crescimento (OLIVEIRA, 2000).

$$k = \left(\frac{\pi}{3}\right) \times U^3 \times I \quad (33)$$

$$U(T) = B \times e^{\frac{-E'_D(T)}{RT}} \times \left[1 - e^{\frac{-\Delta G(T)}{RT}}\right] \quad (34)$$

O fator pré-exponencial  $B$  corresponde a uma constante que depende do coeficiente efetivo de difusão segundo a relação Stokes-Einstein para difusão. Segundo RINCON

(1992), a cristalização corresponde ao estágio onde o tamanho e o número de cristais crescem até ocupar o seio do material vítreo.

Vale ressaltar que a morfologia dos cristais e, portanto, as microestruturas do material vitro-cerâmico dependem da taxa de cristalização e da razão de aquecimento, conforme indica a expressão em (35), explícita no raio da partícula  $r$ . Sendo assim, fica evidente a importância do controle sobre o tratamento térmico no processo de fabricação de materiais vitro-cerâmicos para alcançar as propriedades desejadas, bem como a possibilidade de caracterizar estes materiais por análise térmica diferencial (DTA).

$$r = \frac{1}{\beta} \times \int_{T_0}^T U(T) \times dt \quad (35)$$

A caracterização do processo de cristalização de vidros por DTA é amplamente reconhecida (KISSINGER, 1957; MATUSITA & SAKKA, 1980; HEIDE, 1987; BRANDA, 1992; OLIVEIRA, 2000). Esta técnica permite avaliar as faixas de temperatura para as quais ocorrem fenômenos térmicos, tal como a identificação da faixa de temperatura para qual ocorre a transição-vítrea, bem como a cristalização. Além disso, o DTA é utilizado em modelos cinéticos de cristalização para a determinação da energia de ativação e ordem de reação (KISSINGER, 1957; AUGIS & BENNETT, 1978) e para a previsão sobre os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino (MATUSITA & SAKKA, 1980; ZANOTTO & MÜLLER, 1991).

### Determinação de parâmetros cinéticos de cristalização por DTA

Técnicas de análise térmica são comumente utilizadas para estudos dos mecanismos de cristalização (KISSINGER, 1957; MATUSITA & SAKKA, 1980; HEIDE, 1987; KELTON, 1992) e determinação de parâmetros cinéticos que auxiliam na compreensão dos mecanismos reacionais responsáveis pela condensação de núcleos a partir da matéria vítrea e pelo crescimento de cristais sobre eles, com destaque para a análise térmica diferencial – i.e. *Differential Thermal Analysis*; DTA (KISSINGER, 1957).

A obtenção de dados cinéticos costumava resultar de uma atividade laboriosa, a partir da qual uma sequência de experimentos era realizada sob condição de isoterma para diferentes temperaturas (BRANDA, 1992). Kissinger propôs em 1957 um método para a determinação da ordem de reação e da energia aparente de ativação para reações particulares de cinética heterogênea – i.e. *sólido* → *sólido* + *gás* –, a partir da curva

DTA. Uma hipótese simplificadora para o modelo é a correspondência da temperatura referente ao pico DTA à temperatura na qual a taxa de reação é máxima (KISSINGER, 1957).

O método de Kissinger para a determinação da energia de ativação e a ordem de reação, na condução de experimentos de cinética não-isotérmica, consiste no registro de curvas DTA obtidas sob diferentes razões de aquecimento – o pesquisador realizou análises sob razões de aquecimento iguais a  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $4,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $12,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (KISSINGER, 1957). Uma vez identificada a temperatura correspondente ao pico da curva DTA para a qual um fenômeno térmico foi identificado, Kissinger avaliou o comportamento gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \times \frac{1}{T_p}$ , onde  $T_p$  é a temperatura, convertida para a escala Kelvin, na qual ocorre o máximo da exoterma de cristalização no termograma da análise DTA. A inclinação da reta predita corresponde à razão  $-\frac{E}{R}$ , a partir da qual se obtém a energia aparente de ativação.

Por sua vez, a ordem de reação é avaliada a partir da comparação das curvas resultantes do gráfico entre a taxa de reação e a temperatura para razões de aquecimento constantes. De modo que se avalia o grau de assimetria da curva DTA de acordo com a ordem de reação (Figura 19) e independente da razão de aquecimento e das constantes cinéticas (KISSINGER, 1957). A Figura 19 ilustra o comportamento das curvas resultantes do gráfico entre a taxa de reação e a temperatura sob razão de aquecimento constante e ordens de reação distintas, indicando um aumento da assimetria da curva com a redução da ordem de reação.

Uma iniciativa inovadora do autor foi a elaboração de um índice de forma – i.e. *shape index*;  $S$  –, definido como o valor absoluto da razão entre as inclinações tangentes à curva de cristalização nos pontos de inflexão e que é função apenas da ordem de reação (Figura 19). O gráfico entre  $S$  e  $n^2$  retorna a expressão em (36), onde  $n$  é a ordem de reação. Se a expressão for válida para o pico na curva de análise térmica diferencial, ela fornece um método para estimar a ordem de reação.

$$n = \sqrt{\frac{S}{0,63}} \quad (36)$$

Por outro lado, o método proposto por PILOYAN *et al.* (1966) admite para um evento térmico registrado por uma deflexão da curva DTA que os estágios iniciais de uma reação

são limitados por  $\Delta T$  e descritos pela equação (37), onde  $S$  é a área delimitada pela curva e a linha base, enquanto  $\alpha$  é a extensão da reação.

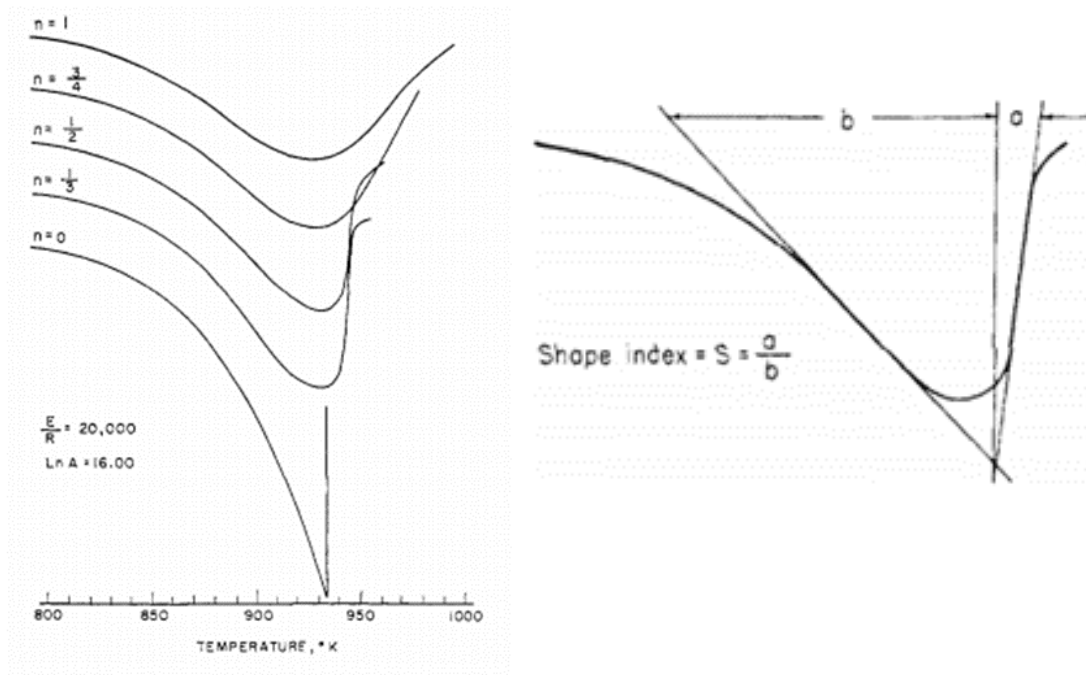


Figura 19. Ilustrações veiculadas por Kissinger (1957) referentes ao grau de assimetria da curva DTA segundo a variação da ordem de reação (à esquerda) e referente ao método para estimar o índice de forma  $S$  para calcular a ordem de reação a partir do pico da curva DTA (à direita). Fonte: KISSINGER, 1957.

Em geral, a taxa de reação é descrita pela equação (38), onde  $f(\alpha)$  é função da extensão da reação, de modo que substituindo (38) em (37), integrando-a e aplicando o operador logaritmo neperiano em ambos os lados da equação, obtém-se a expressão matemática em (39).

$$\Delta T = S \times \frac{d\alpha}{dt} \quad (37)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \times e^{\frac{-E}{R \times T}} \times f(\alpha) \quad (38)$$

$$\ln(\Delta T) = \ln(C) - \left(\frac{E}{R}\right) \times \frac{1}{T} \quad (39)$$

O termo  $\ln(C)$  reúne a velocidade específica de reação  $k_0$ , a área  $S$  e o termo  $\ln[f(\alpha)]$ . Esta demonstração é válida na condição na qual para o intervalo de  $\alpha$  entre 0,05 e 0,80 – i.e. próximo ao pico do efeito térmico – alterações na temperatura são mais significativas do que mudanças em  $\alpha$  para razões de aquecimento entre  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  –  $40 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , o que justifica negligenciar o termo  $f(\alpha)$  e obter a energia de ativação a partir do coeficiente angular da equação da reta em (38).

Um outro método alternativo para a determinação da energia aparente de ativação e do parâmetro  $n$  de Avrami foi proposto por AUGIS & BENNETT (1978). Os pesquisadores propuseram uma modificação do método de Kissinger, a partir da qual concluem melhor concordância entre a equação e os dados experimentais substituindo o argumento  $\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  do método de Kissinger por  $\left(\frac{\beta}{T_p - T_0}\right)$ , onde  $T_0$  corresponde à temperatura inicial de aquecimento do sistema. Com isso, afirmam estimarem o valor da energia aparente de ativação com maior acurácia para uma liga metálica de estanho e níquel. O parâmetro de Avrami é apresentado como responsável pela forma da curva DTA referente à cristalização e calculado pela equação (40) a seguir, onde introduzem o termo  $\Delta T_{LMA}$  – i.e. largura à meia altura do pico da curva.

$$n_A = \frac{2,5 \times T_p^2}{\Delta T_{LMA} \times \frac{\Delta E}{R}} \quad (40)$$

Contudo, os métodos propostos não podem ser aplicados diretamente à cristalização do vidro porque a cristalização é um processo combinado de dois mecanismos, a nucleação e o crescimento cristalino (MATUSITA & SAKKA, 1980). A determinação da energia de ativação, por exemplo, deve ser conduzida a partir do conhecimento sobre o mecanismo de nucleação, isto é, se a cristalização ocorre a partir da nucleação superficial ou volumétrica.

MATUSITA & SAKKA (1980) propuseram as equações (41) e (42), que resultaram da consideração inicial que admitia “para um vidro aquecido sob razão de aquecimento constante, que os núcleos cristalinos seriam formados a temperaturas maiores do que a temperatura de transição-vítrea e o crescimento em tamanho a temperaturas maiores sem qualquer modificação em número”. Desta forma, a energia de ativação para o crescimento cristalino poderia ser calculada a partir da equação (41) ou (42), a depender do mecanismo de nucleação predominante – i.e. nucleação volumétrica ou superficial.

$$\ln\left(\frac{\beta^m}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{n \times E}{R}\right) \times \frac{1}{T_p} + \text{constante} \quad (41)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = \left(-\frac{m \times E}{R}\right) \times \frac{1}{T_p} + \text{constante} \quad (42)$$

Com isso, entende-se que  $n$  e  $m$  são fatores numéricos que variam de acordo com o mecanismo de nucleação e podem ser obtidos a partir da literatura (MATUSITA &

SAKKA, 1980; OLIVEIRA, 2000). A Tabela 6 reúne os valores desses fatores para diferentes mecanismos de cristalização. Vale destacar que OLIVEIRA (2000) indica que  $n$  corresponde ao parâmetro de Avrami.

Ao longo do processo de nucleação não-isotérmica, o número de núcleos por unidade de volume é a soma dos núcleos superficiais  $N_S$ , núcleos internos formados durante o aquecimento  $N_A$  e núcleos internos formados durante o tratamento térmico prévio de nucleação  $N_N$ , conforme indicado em (43). De modo que, a soma  $(N_S + N_A) = N_0$  é constante sob razão de aquecimento  $\beta$  e tamanho de partícula também constantes, implicando na expressão simplificada indicada em (44).

Tabela 6. Mecanismo de cristalização com base nos valores referentes aos fatores numéricos propostos no método de Matusita & Sakka (1980). Fonte: MATUSITA E SAKKA (1980) apud OLIVEIRA (2000).

Mecanismo de cristalização	n	m
Nucleação volumétrica (I constante)		
Crescimento tridimensional	4	3
Crescimento bidimensional	3	2
Crescimento unidimensional	2	1
Nucleação volumétrica (I = 0)		
Crescimento tridimensional	3	3
Crescimento bidimensional	2	2
Crescimento unidimensional	1	1
Nucleação superficial	1	1

$$N = N_S + N_A + N_N \quad (43)$$

$$N = N_0 + N_N \quad (44)$$

Para tratamentos térmicos de nucleação de mesmo tamanho de partícula, mesma razão de aquecimento e duração, mas de diferentes valores de temperatura de nucleação, a taxa de nucleação pode ser descrita pela equação (45) a seguir.

$$\ln I = \ln C + \left(\frac{nE}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) \quad (45)$$

Onde  $I$  é a taxa de nucleação,  $R$  é a constante dos gases perfeitos,  $E$  é a energia de ativação para o crescimento cristalino,  $T_p$  é a temperatura na qual ocorre o máximo da exoterma de cristalização no termograma da análise DTA do **vidro nucleado** e  $T_p^0$  é a temperatura na qual ocorre o máximo da exoterma de cristalização no termograma da análise DTA do **vidro que não sofreu nucleação**.

De modo que a partir do gráfico entre  $\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) \times T_N$ , onde  $T_N$  é a temperatura admitida no tratamento térmico para a nucleação do vidro, obtém-se uma curva correspondente ao comportamento da taxa de nucleação em função da temperatura, a qual fornece a temperatura de máxima taxa de nucleação (BRANDA, 1992).

## Materiais e Métodos

### Materiais

#### Resíduo industrial

O resíduo industrial estudado consiste em um resíduo sólido, cuja natureza é inorgânica e foi fornecido pela empresa *Nexa Resources Mineradora S.A.* com o objetivo de avaliar seus potenciais científico e tecnológico para a produção de vidros e/ou vitro-cerâmicas. O resíduo sólido resulta da etapa de filtração com formação de torta em filtros de tambor rotativo à vácuo pertinente ao processamento de minério de zinco em sua unidade em Três Marias (UTM), no estado de Minas Gerais (FONSECA *et al.*, 2019).

O material coletado foi classificado como “Torta dos Filtros Belt” e apresentou umidade relativa igual a 55,4%. Um tratamento prévio foi realizado no Centro de Inovação e Tecnologia SENAI | FIEMG – i.e. Instituto SENAI de Inovação em Processamento Mineral –, contemplando as etapas de secagem a temperatura ambiente, cominuição em britador de impacto, classificação em peneira de abertura de 1 mm, homogeneização e quarteamento como etapas iniciais para a preparação da amostra, conforme ilustrado na Figura 20.



Figura 20. Tratamento prévio realizado no SENAI | FIEMG, contemplando os estágios de recebimento do resíduo, secagem, cominuição, classificação, homogeneização e quarteamento.



## Métodos

As etapas do processo de produção de peças de vidro e vitro-cerâmica estão reunidas no diagrama de blocos de processo representado na Figura 21. Estas etapas serão descritas sucintamente e contemplam o processo de produção em escala laboratorial.

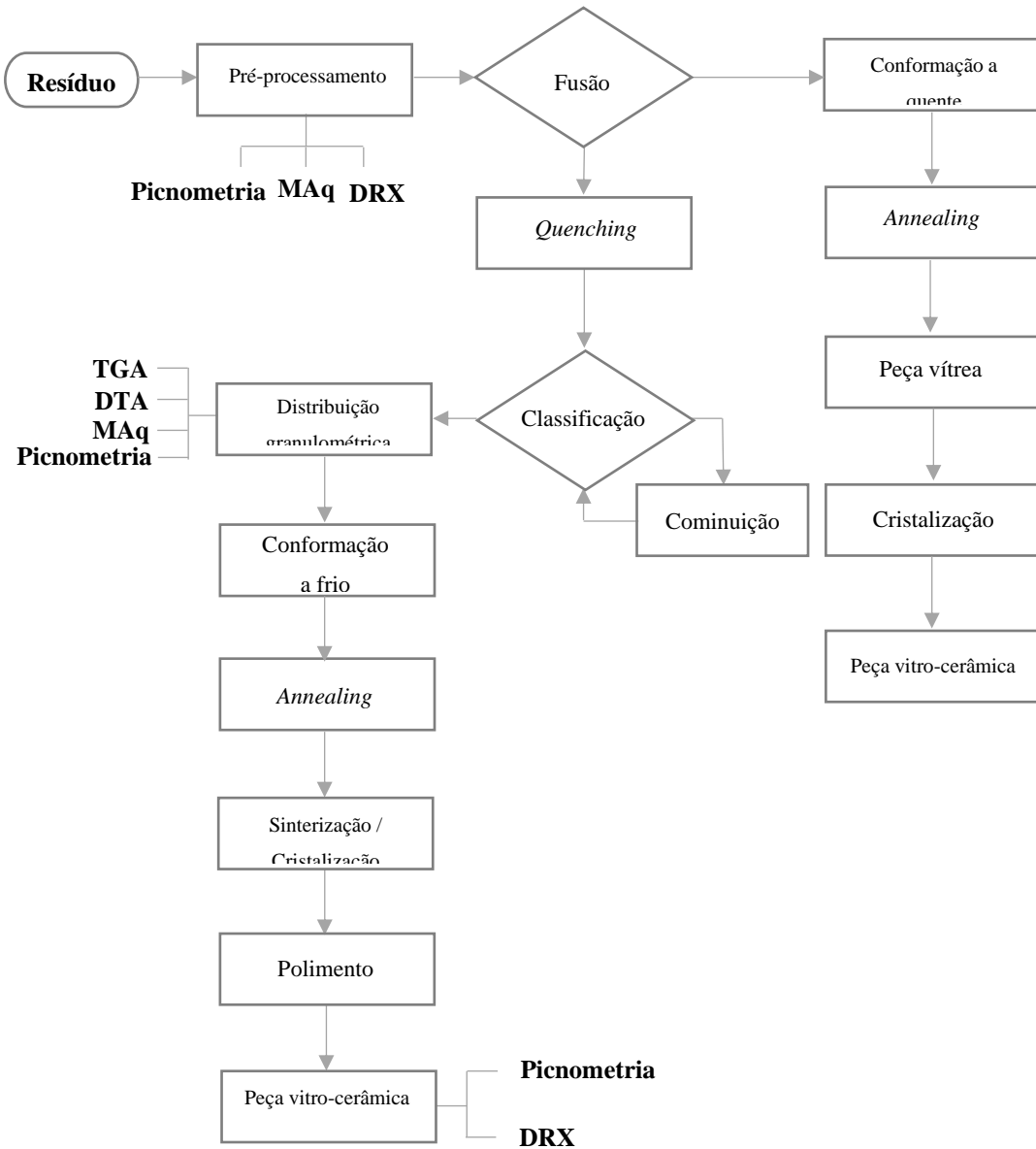


Figura 21. Diagrama de blocos do processo de produção de peças de vidro e vitro-cerâmica a partir do resíduo de processamento de zinco.

## Técnicas de caracterização

### Microscopia com aquecimento do resíduo e do vidro | MAq

As análises de microscopia com aquecimento permitiram identificar as temperaturas características do material analisado – e.g. ponto de deformação, semiesfera, escoamento e sinterização. O valor correspondente ao ponto de deformação é importante para avaliar

o método convencional de fabricação de materiais vitro-cerâmicos, pois a cristalização do vidro ocorre mediante o aquecimento controlado e o produto vitro-cerâmico futuro pode exibir defeitos se submetido a valores superiores ao ponto de deformação.

Por sua vez, a temperatura de semiesfera orienta o controle sobre o tratamento térmico. Isso porque indica o valor de temperatura a partir do qual o material não sustenta o seu próprio peso e os efeitos da redução da viscosidade passam a ser sentidos, culminando, portanto, na diminuição de atrito interno e, assim, no início do escoamento. Vale ressaltar que a viscosidade ainda é elevada neste ponto e alcança o mínimo apenas no ponto de escoamento. Finalmente, o registro das dimensões da amostra em função da temperatura permitiu obter a temperatura de sinterização por técnica matemática de retração linear.

As amostras foram analisadas 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).

### Análise Termogravimétrica | TG

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de acompanhar as variações de massa da amostra do resíduo sob variação controlada da temperatura em equipamento NETZSCH, sob razão de aquecimento igual a 10°C/min, atmosfera oxidativa e cadinhos de alumina.

### Análise Térmica Diferencial | DTA

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.

A amostra vítrea foi acomodada em um cadinho também de alumina, perfazendo 9,0 mg, e submetida à programação de aquecimento. Ao término da análise, a amostra e a referência foram mantidas no equipamento e nova análise foi realizada mantendo as condições da análise anterior, a fim de produzir o branco, o qual posteriormente foi subtraído da análise inicial a fim de minimizar ruídos e aleatoriedade do instrumento.

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 –, a fim de reunir dados para determinação de parâmetros cinéticos de cristalização – e.g. ordem de reação e energia aparente de ativação.

### Difração de Raios-X | DRX

As análises de DRX procederam utilizando um espectrômetro de Raios-X da Rigaku, modelo Miniflex II, com tubo de Raios-X de cobre (Cu) e monocromador, para análise das estruturas cristalinas. 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 $\theta$ ; degrau (*step*) de 0,02°.

### Picnometria: cálculo da densidade relativa do resíduo, do vidro e da vitro-cerâmica

A densidade relativa (SG) foi calculada experimentalmente por picnometria, utilizando-se um picnômetro típico de 25 mL, provido de um dispositivo dotado de rolha de vidro esmerilhado e de um capilar (à esquerda). Observa-se o picnômetro preenchido com água e a amostra do resíduo, cuja densidade almeja-se determinar. O registro foi realizado durante a decantação/sedimentação da amostra, necessária para evitar o risco de perda de material durante o acoplamento do capilar, bem como o seu eventual entupimento.



Figura 22. Picnômetro de 25 mL (centro) provido de um dispositivo dotado de rolha de vidro esmerilhado e de um capilar (à esquerda). Observa-se o picnômetro preenchido com água e a amostra do resíduo, cuja densidade almeja-se determinar. O registro foi realizado durante a decantação/sedimentação da amostra, necessária para evitar o risco de perda de material durante o acoplamento do capilar, bem como o seu eventual entupimento.

Adotou-se a metodologia descrita por PEÇANHA (2014), a partir da qual quatro medidas de massa foram obtidas em uma balança analítica correspondendo aos sistemas ilustrados

na Figura 23. Utilizou-se a água como líquido de referência e os sistemas foram obtidos e manipulados sob temperatura de 23°C.

Primeiramente, obteve-se a medida referente à massa do picnômetro vazio ( $m_1$ ). Em seguida, realizou-se a transferência de um volume de água destilada para o instrumento, respeitando o limite de marcação para o menisco do líquido no capilar, e obteve-se a massa referente ao conjunto ( $m_2$ ). Descartou-se o volume de água e procedeu-se à secagem do instrumento em estufa sob 105°C, realizando ciclos de pesagens até alcançar massa constante – i.e. idêntica à medida correspondente ao picnômetro vazio. Adicionou-



Figura 23. Ilustração do sistema considerado na metodologia, indicando, da esquerda para a direita, o picnômetro vazio, preenchido somente com água, preenchido somente com a amostra sólida e preenchido com a amostra sólida e água. Todos os sistemas foram considerados sob temperatura igual a 23°C.

se a amostra ao picnômetro seco e vazio, obtendo-se a massa do sistema ( $m_3$ ). Por fim, adicionou-se água destilada ao sistema anterior, completando o volume vazio com o líquido, e registrou-se a massa do sistema ( $m_4$ ).

O cálculo da densidade relativa foi realizado substituindo as variáveis da razão a seguir pelas medidas obtidas no procedimento descrito anteriormente. A diferença indicada no numerador corresponde à massa da amostra, tendo em vista a subtração da massa do picnômetro do sistema formado pelo picnômetro e pela amostra. Por sua vez, a diferença verificada no denominador refere-se à massa de líquido de mesmo volume da amostra, visto que a diferença ( $m_2 - m_1$ ) corresponde à massa de líquido que preenche o volume do picnômetro, enquanto a diferença ( $m_4 - m_1$ ) corresponde à massa do sistema que reúne amostra e líquido acondicionados no picnômetro. Subtraindo os valores referentes às massas descritas, elimina-se a massa de líquido em comum aos dois sistemas.

$$SG = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_1)} \quad (46)$$

O cálculo da densidade da amostra foi realizado a partir da identificação do valor da densidade da água a 23°C ( $\rho_{H_2O}$ ) por interpolação linear do conjunto de valores tabelados em PERRY (1984). O produto entre este valor e aquele referente à densidade relativa

permitiu, portanto, a obtenção de uma estimativa para o valor da densidade da amostra ( $\rho_S$ ) na temperatura considerada.

$$\rho_S = SG \times \rho_{H_2O} \quad (47)$$

## Produção de vidro e vitro-cerâmica

### Fusão do resíduo e geração de frita

O resíduo previamente tratado foi recebido e amostras de 60 g foram acondicionadas em um cadinho ZAS – i.e. zircônia, alumina e sílica – para a fusão em forno elétrico Mercotherm, dotado de resistências de carbeto de silício (SiC). O processamento térmico do resíduo foi realizado com a colaboração do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Materiais e Tecnologias de Baixo Impacto Ambiental na Construção Civil – i.e. NUMATS | COPPE UFRJ.

O ciclo térmico definido para a fusão incluiu a temperatura de serviço igual a 1400°C. Por sua vez, o tempo de permanência foi estabelecido em 1 hora, de modo que ao fim deste tempo, duas rotas foram consideradas: a rota de sinterização e cristalização concorrentes (ou frita) e a rota volumétrica (ou *bulk*). Vale destacar que ambas as rotas iniciam com a fusão do resíduo.

A rota de sinterização e cristalização concorrentes foi conduzida mediante um resfriamento abrupto da massa de resíduo fundida, ou *quenching*, culminando na formação de fragmentos de vidro – i.e. frita –, enquanto a rota volumétrica foi realizada mediante a conformação a quente da massa fundida, introduzida imediatamente em um molde, e transferida a outro forno elétrico sob temperatura igual à temperatura de recozimento – i.e. *annealing*.

Em particular, a rota de sinterização e cristalização concorrentes foi realizada mediante o resfriamento abrupto da amostra fundida, vertendo-a em um recipiente metálico contendo um volume suficiente de água para promover o resfriamento uniforme dessa carga – i.e. *quenching*.

### Secagem do vidro em estufa

A frita obtida da etapa de fusão foi pesada em balança analítica OHAUS CORPORATION modelo AR2140 e, em seguida, introduzida no interior de uma estufa sob temperatura de 105°C por 24h. Foram estabelecidos ciclos de pesagem para intervalos

de tempo de 2h até verificação de massa constante da amostra e conclusão da etapa de secagem.

### Cominuição e classificação por peneiramento

A cominuição do vidro obtido foi realizada com auxílio de grau e pistilo metálicos, previamente preparados por jateamento de areia a fim de eliminar quaisquer indícios de corrosão. O processo de cominuição foi inteiramente manual e simulou o movimento de um britador de impacto com o objetivo de obter fragmentos de vidro para posterior classificação por peneiramento. Grau e pistilo, na condição anterior ao jateamento, e coluna de peneiramento utilizados nesta etapa estão indicados na Figura 24.



Figura 24. À esquerda, grau e pistilo metálicos em condição anterior ao jateamento de areia, indicando pontos de corrosão que foram eliminados anteriormente ao início do processo de cominuição da amostra. À direita, coluna de peneiramento ordenada da abertura de malha igual a 600  $\mu\text{m}$  até 37  $\mu\text{m}$ , incluindo o fundo para receber o passante da peneira de menor abertura.

A classificação da amostra cominuída para a análise térmica foi realizada em coluna de separação constituída por peneiras padronizadas da série Tyler (W. S. Tyler™), distribuídas na sequência 28 (600  $\mu\text{m}$ ), 35 (425  $\mu\text{m}$ ), 48 (300  $\mu\text{m}$ ), 100 (149  $\mu\text{m}$ ), 115 (125  $\mu\text{m}$ ), 325 (44  $\mu\text{m}$ ) e 400 (37  $\mu\text{m}$ ). Em contrapartida, a amostra destinada à conformação a quente foi classificada por peneiramento segundo a sequência de peneiras padronizadas 150 (106  $\mu\text{m}$ ), 200 (74  $\mu\text{m}$ ) e 270 (53  $\mu\text{m}$ ), enquanto a amostra destinada à conformação a frio foi classificada por peneiramento segundo a sequência 28 (600  $\mu\text{m}$ ), 35 (425  $\mu\text{m}$ ), 48 (300  $\mu\text{m}$ ), 150 (106  $\mu\text{m}$ ) e 270 (53  $\mu\text{m}$ ).

## Preparação do ligante e produção de compactado de partículas de vidro para conformação a frio

Dissolveu-se 100 g de álcool polivinílico (PVA) em 900 mL de água destilada gradativamente, sob fervura e constante agitação. Após dissolução do PVA, adicionou-se água destilada ao sistema até completar 1 L, obtendo a concentração de PVA igual a 10%<sub>p/v</sub>. Foram adicionadas cinco gotas de formaldeído para minimizar possível contaminação do ligante por micro-organismos.

Em seguida, procedeu-se à mistura de 10 mL de água destilada a 100g do vidro cominuído e classificado e, adiante, 20 mL do ligante. Inicialmente, o sistema foi acondicionado em um béquer de vidro, embora procedimentos seguintes apontaram melhor recuperação do aglomerado resultante da mistura em um condicionador cerâmico revestido com vidrado.

Manteve-se o sistema sob constante agitação – i.e. 180 a 200 rpm – e aquecimento em banho-maria. Interrompeu-se o processo no instante de transição entre um sistema pastoso e um sistema constituído de aglomerados, transferindo-os do condicionador para uma travessa metálica coberta com folhas de papel interfolhas para secagem à temperatura ambiente. A produção do compactado de partículas de vidro somou cerca de 35 min. A sequência experimental pode ser observada na Figura 25.

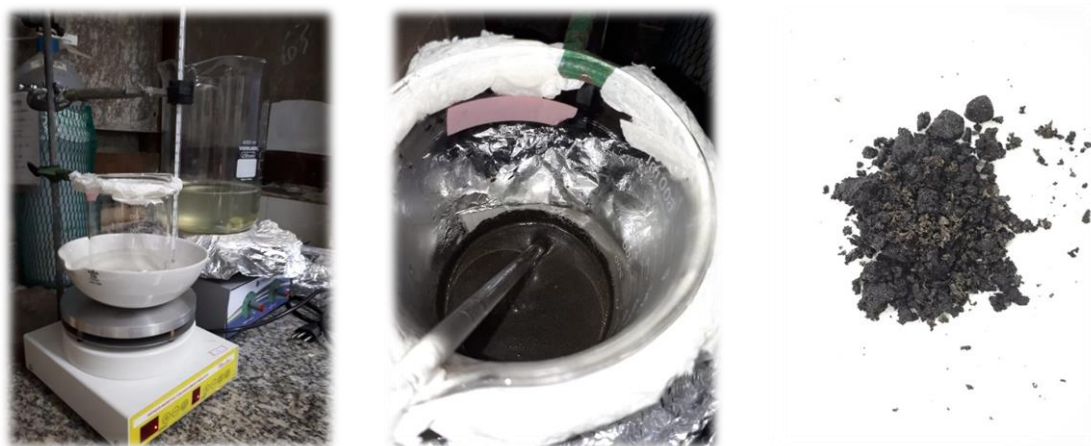


Figura 25. Etapas da preparação de ligante PVA.

## Conformação a frio do vidro

O sistema obtido da etapa anterior foi reunido em um molde metálico dotado de 5 cm de comprimento x 5 cm de largura – i.e. 25 cm<sup>2</sup> –, permitindo ajustar a altura da peça através



da carga alimentada no molde e da pressão sobre um pistão em forma de prisma de base quadrangular (Figura 26). Em seguida, realizou-se a conformação a frio por prensagem sob carga igual a 5 t por 30 s – i.e. equivalente a 19,6 MPa por 30 s –, a fim de obter um compactado de partículas de vidro.

A partir do resultado da picnometria para a amostra de vidro, obteve-se a densidade do material e, através desta, a estimativa da carga necessária para a produção de uma peça de 10 mm de espessura – i.e. volume igual a 25 cm<sup>3</sup>. Com isso, as peças obtidas apresentaram geometria de um prisma regular de base quadrada, conforme indicado na Figura 26.

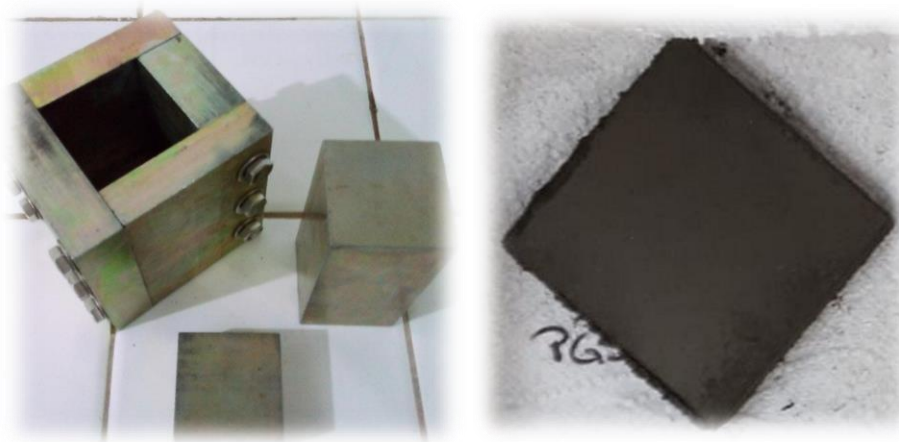


Figura 26. À esquerda, molde metálico utilizado para conformação da amostra. À direita, amostra conformada a frio por prensagem.

### Conformação a quente do vidro

À fusão do resíduo, seguiu-se a rota volumétrica. O material fundido foi conformado sob temperatura próxima a 1400°C em um molde metálico localizado na extremidade de uma pinça – i.e. ferramenta auxiliar para serviços realizados em condições severas de temperatura. Este procedimento é comumente referido como conformação a quente.

Imediatamente após a conformação no molde, o artefato foi liberado no interior do forno elétrico Fornaço, dotado de resistências de carbeto de silício (SiC), através de um mecanismo de liberação acoplado ao molde, sob a temperatura de transição-vítrea ( $T_g$ ) e mediante um tempo de permanência igual a 2 horas, após o qual se seguiu o resfriamento natural do material para obtenção da peça vítrea.

Para a produção da peça vitro-cerâmica, o procedimento sequencial à conformação foi a liberação do artefato no interior do forno elétrico, nas mesmas condições citadas



anteriormente – sob  $T_g$ . Contudo, seguiu-se ao aquecimento ao invés do resfriamento, de modo a processar o material à temperatura de 850°C, definida como temperatura de cristalização a partir dos resultados da análise térmica do vidro proveniente dos fragmentos obtidos da frita. O material foi submetido a um tempo de permanência igual a 6 horas.

## Resultados e Discussão

### Viabilidade tecnológica do resíduo de mineração

Amostras do resíduo foram coletadas pela *Nexa Resources* para caracterização por diferentes técnicas de análise química – e.g. Absorção Atômica, Gravimetria e Plasma Acoplado Indutivamente (ICP). O resultado deste conjunto de técnicas está exibido na Figura 27. Por sua vez, a análise mineralógica da amostra do resíduo foi realizada por Difração de Raios-X (DRX) e indicou a presença de uma mistura de fases cristalinas, com destaque para a *gipsita*  $[\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , *hematita*  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ , *jarosita*  $[\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4]$ , *quartzo*  $[\text{SiO}_2]$ , *anglesita*  $[\text{PbSO}_4]$ , *esfalerita*  $[\text{ZnS}]$  e *franklinita*  $[(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})^{2+}(\text{Fe}, \text{Mn})_2^{3+}\text{O}_4]$ . O difratograma de Raios-X resultante está exibido na Figura 28. Fases amorfas também podem ser observadas em função de depleções observadas na linha base.

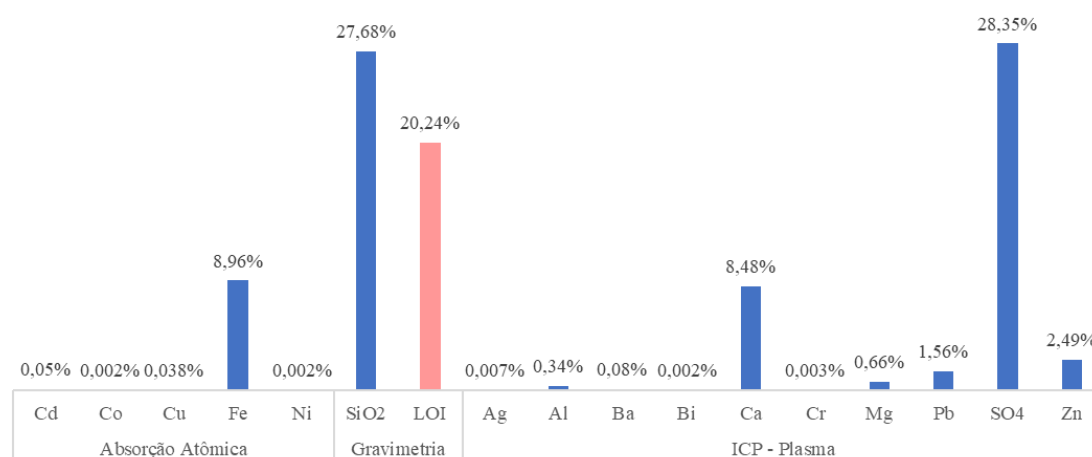


Figura 27. Técnicas de análise química utilizadas para avaliação dos elementos majoritários na constituição da amostra do resíduo. Há também a indicação da perda ao fogo – i.e. LOI – *Loss on Ignition*.

A análise química permitiu identificar elementos comumente reportados como formadores e modificadores da rede vítrea. Por exemplo, a sílica é uma substância formadora da rede vítrea, cuja ocorrência em concentrações relativamente baixas costuma indicar a necessidade de adições para a consolidação da estrutura vítrea. Por outro lado, a presença de Fe, Ca, Zn e Pb nas concentrações reportadas permite inferir a existência de elementos modificadores da rede vítrea. Em função do sigilo solicitado pela empresa detentora do resíduo, não foi possível considerar a composição química em base de óxidos através da Fluorescência de Raios-X (FRX).

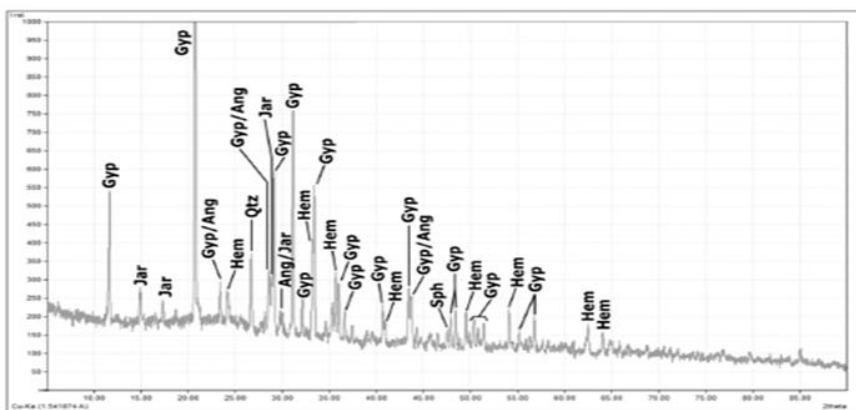


Figura 28. Difratograma de Raios-X do resíduo, indicando a presença de múltiplas fases cristalinas. A seguir, indica-se a nomenclatura das fases exibidas: Gyp = *gipsita*; Jar = *jarosita*; Ang = *anglesita*; Hem = *hematita*; Qtz = *quartzo*.

Apesar da observação de múltiplas fases cristalinas no resíduo, estas deixarão de constituir uma vez submetido à fusão. No entanto, estas fases identificam a forma através da qual os elementos identificados por análise química se manifestam majoritariamente, apontando, inclusive, o potencial de geração de gases ao longo do aquecimento controlado, em especial óxidos de enxofre. A decomposição de *gipsita*, *jarosita* e *anglesita* apontam o potencial de formação destes óxidos e sua emissão na fase gasosa, demandando instalações para recuperação/aproveitamento do enxofre como ácido sulfúrico – i.e. insumo com bom valor agregado.

Vale destacar que os ensaios de lixiviação e solubilização foram realizados conforme a norma ABNT NBR 10004 – Anexos F e G. O resíduo foi analisado bruto e após tratamento. No ensaio de lixiviação, observaram-se valores de concentração de chumbo e outros metais acima do VMP (valor máximo permitido) para a amostra bruta em contraste com os valores observados para a amostra tratada. Todos os demais parâmetros apresentaram-se em conformidade com as especificações da norma.

Do mesmo modo, os ensaios de solubilização permitiram identificar a presença de chumbo, ferro e zinco, por exemplo, acima de suas respectivas concentrações máximas permitidas na amostra bruta. Além de metais pesados, verificou-se também a presença de sulfato em concentrações elevadas. Por outro lado, a amostra tratada apresentou resultados indicativos de conformidade às especificações. Com isso, foi possível atestar a vitrificação como estratégia eficaz de imobilização de metais pesados do resíduo, enfatizando a sua importância como alternativa de destinação ambientalmente adequada.

Por outro lado, a análise por microscopia com aquecimento do resíduo teve por objetivo caracterizar as temperaturas características (Figura 29), dentre as quais o ponto de escoamento. Este parâmetro corresponde ao valor de temperatura para o qual a massa fundida do resíduo exibe escoamento fluido – i.e. com mínima resistência. Sendo assim, corresponde à temperatura mínima para o intervalo de fusão. Por sua vez, os pontos de deformação e de semiesfera correspondem, respectivamente, ao início da deformação da amostra e do máximo de deformação ou início do escoamento (VENTURELLI, 2011).

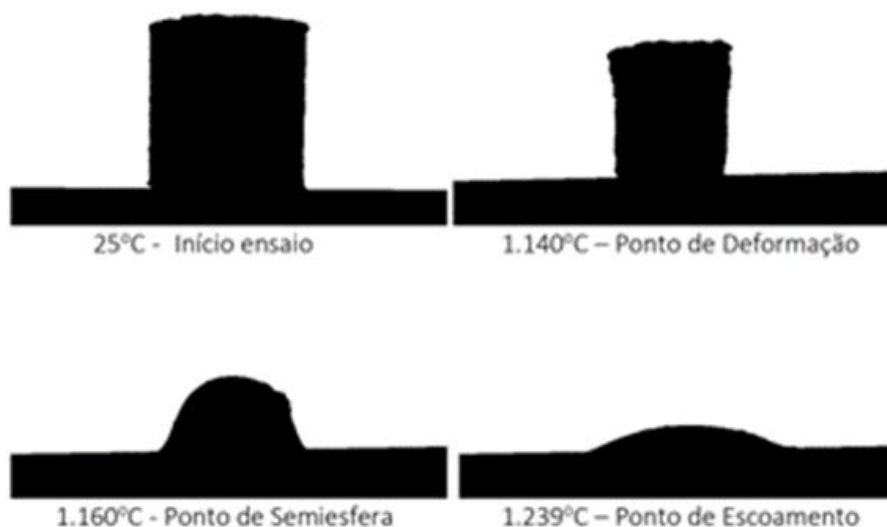


Figura 29. Temperaturas características resultantes da microscopia com aquecimento do resíduo.

De acordo com os resultados exibidos na Figura 29, observa-se que a temperatura mínima para o intervalo de fusão é igual a 1239°C, indicando que a fusibilidade do material atende às condições usualmente praticadas pela indústria vidreira e cerâmica. Contudo, os recursos operacionais disponíveis para a realização do processo de *quenching* em escala laboratorial implicam na presença de um gradiente de temperatura que tende a favorecer efeitos viscosos e, portanto, de resistência ao escoamento. Em função disso, o valor admitido para a temperatura de serviço para a realização da fusão do resíduo foi definido igual a 1400°C.

### **Recuperação de enxofre como ácido sulfúrico**

A análise termogravimétrica permitiu avaliar a variação de massa do resíduo a partir da variação controlada da temperatura com o auxílio da curva DTG (Figura 30), indicando duas regiões de depleção abrupta, a primeira observada na faixa de temperatura entre 50°C – 150°C e a segunda na faixa entre 1000°C – 1200°C. Uma vez ciente dos resultados da análise química e mineralógica da amostra, atribuiu-se a perda de massa da primeira

região à umidade e à água combinada da *gipsita*, enquanto a perda de massa da segunda região foi atribuída à decomposição de sulfato de cálcio, indicando formação de óxidos de enxofre – e.g.  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ .

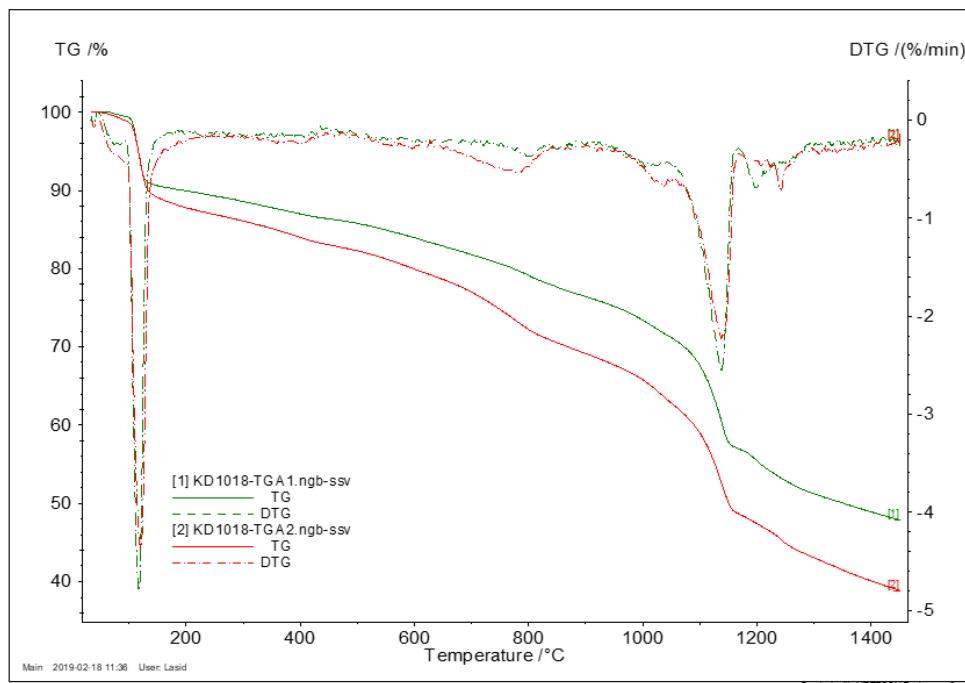


Figura 30. Análise termogravimétrica do resíduo, indicando duas regiões de perda significativa de massa. A curva termogravimétrica derivada (DTG) resulta de um procedimento matemático que orienta a identificação do início e fim da variação de massa de uma amostra submetida ao aquecimento controlado em função do tempo.

Supondo que a perda de massa referente à decomposição de sulfato de cálcio resulta **exclusivamente** na formação de trióxido de enxofre – i.e.  $\text{SO}_3$  –, segundo a equação 48, foi possível avaliar a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente na amostra. Observou-se que a curva TG verde indica variação de cerca de 18,0%<sub>p/p</sub> da massa inicial de amostra e a curva TG vermelha indica variação de cerca de 18,2%<sub>p/p</sub> da massa inicial de amostra para o intervalo de temperatura entre 1000°C e 1200°C.



$$\Delta m_{0,TG} = (73,9\%_{p/p})_{1000^\circ\text{C}} - (55,9\%_{p/p})_{1200^\circ\text{C}} = 18,0\%_{p/p} \quad (49)$$

$$\Delta m_{0,TG} = (66,0\%_{p/p})_{1000^\circ\text{C}} - (47,8\%_{p/p})_{1200^\circ\text{C}} = 18,2\%_{p/p} \quad (50)$$

O fator de conversão de  $\text{SO}_4^{2-}$  em  $\text{SO}_{3(g)}$  foi, então, calculado a partir da razão entre as massas molares destas espécies químicas, adotando a massa molar de enxofre igual a  $32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  e a massa molar de oxigênio igual a  $16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . Este cálculo é indicado na equação

51. Portanto, supondo que a perda de massa ocorre exclusivamente devido ao  $\text{SO}_3$ , foi possível estimar o teor de  $\text{SO}_4^{2-}$  anterior à decomposição.

$$\frac{96 \text{ g de } \text{SO}_4^{2-}}{80 \text{ g de } \text{SO}_3(\text{g})} = \frac{6 \text{ g de } \text{SO}_4^{2-}}{5 \text{ g de } \text{SO}_3(\text{g})} = 1,2 \quad (51)$$

A partir da análise da curva TG e do fator de conversão, calculou-se o valor do teor de  $\text{SO}_4^{2-}$  na base de massa inicial da amostra.

$$f_{\text{vd}} = 18,0\%_{\text{p de } \text{SO}_3(\text{g})/\text{p de amostra}} \times \frac{6 \text{ g de } \text{SO}_4^{2-}}{5 \text{ g de } \text{SO}_3(\text{g})} = 21,6\%_{\text{p de } \text{SO}_4^{2-}/\text{p de amostra}} \quad (52)$$

$$f_{\text{vm}} = 18,2\%_{\text{p de } \text{SO}_3(\text{g})/\text{p de amostra}} \times \frac{6 \text{ g de } \text{SO}_4^{2-}}{5 \text{ g de } \text{SO}_3(\text{g})} = 21,8\%_{\text{p de } \text{SO}_4^{2-}/\text{p de amostra}} \quad (53)$$

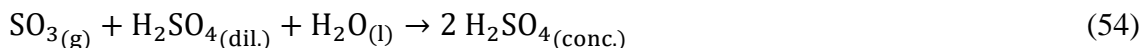
Se atribuíssemos à perda de massa verificada a partir de  $1000^\circ\text{C}$  até o final da análise térmica, exclusivamente, à conversão em  $\text{SO}_3$ , os teores de sulfato verificados através das curvas TG verde e vermelha seriam, respectivamente,  $31,0\%_{\text{p/p}}$  e  $32,6\%_{\text{p/p}}$  – valores próximos ao verificado no método ICP, indicado anteriormente – i.e.  $28,35\%_{\text{p/p}}$ . Admitindo estes teores de sulfato para o processamento a  $1400^\circ\text{C}$ , buscou-se comparar os valores referentes à produção de ácido sulfúrico para uma carga de 1 tonelada de resíduo, a fim de avaliar a recuperação de enxofre a partir dos gases emitidos no seu processamento.

Sabe-se que a produção de ácido sulfúrico é comumente decorrente do processo de contato, onde o enxofre (S) líquido é convertido em dióxido de enxofre gasoso ( $\text{SO}_2$ ) em uma reação de combustão. A mistura gasosa efluente do forno de combustão é resfriada e alimentada a um conversor, onde o  $\text{SO}_2$  é oxidado à  $\text{SO}_3$  em uma reação catalisada por pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Finalmente, ocorre a absorção de  $\text{SO}_3$  em torres absorvedoras, preferencialmente, com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diluído, e obtém-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado – i.e. processo de contato.

Como a combustão do resíduo provoca a liberação de enxofre na forma de óxidos gasosos, a etapa de conversão de enxofre líquido à dióxido de enxofre é dispensada, bem como será considerada apenas a presença de  $\text{SO}_3$  dos óxidos gasosos, visto que a reversibilidade da reação não é provável em condições severas de temperatura, o que elimina a necessidade da etapa de conversão catalítica do  $\text{SO}_2$  em  $\text{SO}_3$ . Com isto, as considerações

a seguir reúnem apenas o processo de absorção do  $\text{SO}_3$  e sua conversão a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado do processo de contato mencionado anteriormente.

Sendo assim, o gás proveniente do forno é borbulhado em contracorrente com ácido sulfúrico diluído em uma torre absorvedora. A equação química representativa do processo é indicada a seguir.



$$\text{Fator de conversão entre } \text{SO}_3 \text{ e } \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}: \frac{98 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}}{80 \text{ g de } \text{SO}_{3(g)}} = 1,225 \frac{\text{g de } \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}}{\text{g de } \text{SO}_{3(g)}} \quad (55)$$

O teor de enxofre segundo análise termogravimétrica permite estimar que 1 tonelada de resíduo pode apresentar até 326 kg de sulfato, quantidade esta que permite obter 271,7 kg de  $\text{SO}_3$ , tendo em vista o fator de conversão de sulfato em  $\text{SO}_3$ , calculado anteriormente. Esta quantidade de  $\text{SO}_3$  permite obter 332,8 kg de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ , admitindo a condição estequiométrica. Com isso, a geração subestimada de 200.000 toneladas de resíduo por ano pode converter-se a cerca de 66,5 mil toneladas de ácido sulfúrico no mesmo período, por exemplo.

Esta estimativa representa cerca de 15% do valor importado de ácido sulfúrico pelo Brasil no exercício de 2019, segundo consulta de Exportação e Importação Geral no portal de estatísticas de Comércio Exterior (Comex Stat) do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC) do Governo Federal. A consulta foi realizada a partir da Nomenclatura Comum do Mercosul (NMC) para o ácido sulfúrico (NCM 28070010). Isso indica a existência de demanda do mercado brasileiro por este insumo e, conseqüentemente, um estímulo à restauração de fluxos mássicos na cadeia produtiva, convertendo passivos ambientais em ativos industriais, conforme preconiza a economia circular.

A perda de massa total exibida na análise termogravimétrica corresponde a uma faixa entre 52,2%<sub>p/p</sub> e 61,5%<sub>p/p</sub>. Assim, o resíduo termoprocessado corresponde a um intervalo entre 38,5%<sub>p/p</sub> e 47,8%<sub>p/p</sub> da massa inicial do resíduo industrial, a qual será avaliada para a produção de materiais vítreos e vitro-cerâmicos, a fim de garantir não somente a imobilização do resíduo na tecnosfera, mas também a produção de bens com valor agregado para o setor da construção civil e competitivo se comparado à oferta de pisos e revestimentos cerâmicos tradicionais. Com isso, permite-se a ressignificação do resíduo

sólido com base nos conceitos de *design* de produto e processo, estimulando a inovação tecnológica e a sua realimentação à cadeia produtiva em um ciclo aberto intersetorial.

## Identificação das temperaturas de transição-vítrea e cristalização

Os fragmentos de vidro obtidos por *quenching* – i.e. frita –, a fim de produzir três fragmentos aproximadamente cilíndricos. Estes foram separados por seleção manual e destinados à análise térmica diferencial. Cada fragmento foi acomodado em um cadinho de alumina, de modo que para cada amostra utilizou-se uma razão de aquecimento diferente – i.e.  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  –, sob condições de atmosfera inerte e cuja referência adotada foi um cadinho de alumina vazio. As amostras correspondentes aos fragmentos de vidro foram denominadas SELMAN, por referência à seleção manual, e acompanhadas das respectivas razões de aquecimento utilizadas nas análises, conforme indicado na Figura 31.

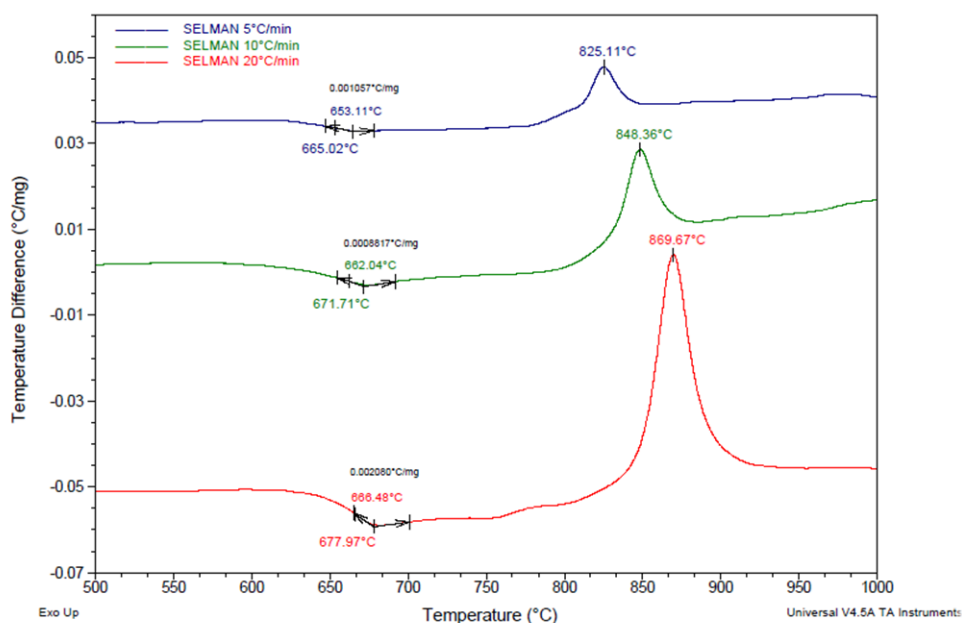


Figura 31. Análise térmica diferencial de amostras SELMAN provenientes da frita em diferentes razões de aquecimento.

A partir dos resultados, é possível observar dois comportamentos térmicos característicos. O primeiro corresponde à deflexão da curva na faixa de temperatura entre  $665^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$ , típico de uma mudança na linha base. Esta mudança refere-se à variação no calor específico da amostra, o que indica uma faixa de relaxação e, portanto, a temperatura de transição-vítrea em função da razão de aquecimento. O método de início extrapolado foi utilizado para estimar a temperatura de transição-vítrea, a qual deslocou-se para valores superiores de temperatura à medida que se elevou a razão de aquecimento.



O segundo corresponde a um pico exotérmico, revelando o fenômeno de cristalização com máxima ocorrência após a temperatura de transição-vítrea. Novamente, os valores de máxima cristalização deslocaram-se para temperaturas superiores à medida que se elevou a razão de aquecimento. Este deslocamento é uma consequência natural da variação deste parâmetro operacional, visto que tal alteração implica em diferentes tempos de resposta do sistema quanto à relaxação estrutural e à reação química, visto que a análise térmica diferencial é uma técnica dinâmica.

Isso significa que o intervalo de tempo para o qual ocorre a variação de  $1^{\circ}\text{C}$  no sistema é inversamente proporcional à razão de aquecimento. Sendo assim, 3 s são necessários para que ocorra a variação de  $1^{\circ}\text{C}$  em um sistema submetido à razão de aquecimento igual a  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , enquanto este tempo é quatro vezes maior para uma razão de aquecimento igual a  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  – i.e. 12 s. Vale destacar também que a variação da temperatura de transição-vítrea é uma consequência natural da variação da relaxação estrutural do material.

Sendo assim, o tempo necessário para que o sistema responda à variação de temperatura justifica a ocorrência da relaxação estrutural e, portanto, da temperatura de transição-vítrea, primeiramente em sistemas submetidos a menores razões de aquecimento, os quais oferecem, por conseguinte, maior tempo para o sistema reagir à variação de temperatura. Sendo assim, descreve-se a dependência da temperatura de transição-vítrea à razão de aquecimento.

Analogamente, a reação química correspondente ao processo de cristalização do material apresentou-se deslocada para maiores valores de temperatura à medida que se aumentou a razão de aquecimento. A cristalização ocorre a partir de dois eventos – i.e. nucleação e crescimento cristalino –, os quais são dependentes da razão de aquecimento. O tempo necessário para que o sistema responda às variações de temperatura justifica, portanto, a ocorrência deste fenômeno a valores de temperatura sucessivamente maiores à medida que se aumenta a razão de aquecimento.

Além disso, observou-se que a intensidade do pico correspondente ao evento de cristalização também aumentou à medida que se elevou a razão de aquecimento. Este fenômeno pode ser compreendido à luz da relação entre a razão de aquecimento e o conteúdo energético fornecido ao sistema pelo aumento da potência térmica, indicada pela equação (56), onde  $C_p = m_{\text{sample}} \times c_{\text{sample}}$  – i.e. a capacidade térmica da amostra

é igual ao produto entre a massa da amostra e o seu calor específico. Os resultados referentes à temperatura de transição-vítrea e à cristalização foram reunidos na Tabela 7.

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \times \frac{dT}{dt} \quad (56)$$

Tabela 7. Valores de temperatura de transição-vítrea e cristalização para amostras de mesmo tamanho, porém submetidas a diferentes razões de aquecimento.

Heating rate (°C/min)	Glass-transition temperature, T <sub>g</sub> (°C)	Crystallization temperature (°C)
5	665.02	825.11
10	671.71	848.36
20	677.97	869.67

## Processo de produção do vidro e da vitro-cerâmica

A fusão do resíduo gerou uma massa cuja viscosidade exigiu celeridade na transferência para o estágio de conformação nas condições operacionais disponíveis. Nos instantes iniciais de transferência, a massa fundida apresentou escoamento sem resistência aparente. Contudo, os efeitos de gradientes de temperatura favoráveis ao aumento da viscosidade, em sequência, dificultaram a conclusão da transferência para o recipiente com água (rota de sinterização e cristalização concorrentes ou frita) ou para o molde (rota volumétrica ou *bulk*).

Em particular, a rota de sinterização e cristalização concorrentes (rota frita) foi realizada mediante o resfriamento abrupto da amostra fundida, vertendo-a em um recipiente metálico contendo um volume suficiente de água para promover o resfriamento dessa carga – i.e. *quenching*. O cadinho ZAS com a amostra acondicionada, e dotada de um orifício para exaustão de gases ao longo do aquecimento, o corte transversal do cadinho e a frita resultante do *quenching* foram reunidos na Figura 32.

Observou-se baixo impacto corrosivo da massa de resíduo fundida sobre as paredes do cadinho ZAS. Esta observação auxilia na definição da viabilidade técnica e econômica para a produção de materiais vítreos a partir do resíduo estudado. Além disso, verificou-se a geração de cerca de 40%<sub>p/p</sub> de frita a partir da massa inicial de resíduo.



Figura 32. Exibição do cadinho ZAS preenchido com a amostra de resíduo, a qual é dotada de um orifício, cuja finalidade é evitar (ou mitigar) a aspersão do material por liberação de gases. Exibe-se também o corte transversal do cadinho após o processamento térmico, indicando baixo impacto corrosivo sobre a superfície do acondicionador, justificando o seu uso. Por fim, a frita (fragmentos de vidro) resultante do *quenching* é exibida.

No que diz respeito à etapa de cominuição e classificação da frita, considerou-se analisar o tamanho de grãos para servir de referência em consultas futuras e/ou confrontar resultados de peças produzidas a partir de outras distribuições granulométricas. A Figura 33 reúne os aspectos referentes a diferentes faixas de tamanho de partículas. Verificou-se que a cor característica da amostra era marrom para faixas de menor tamanho, enquanto amostras maiores apresentaram tonalidades que variavam do preto para o cinza.

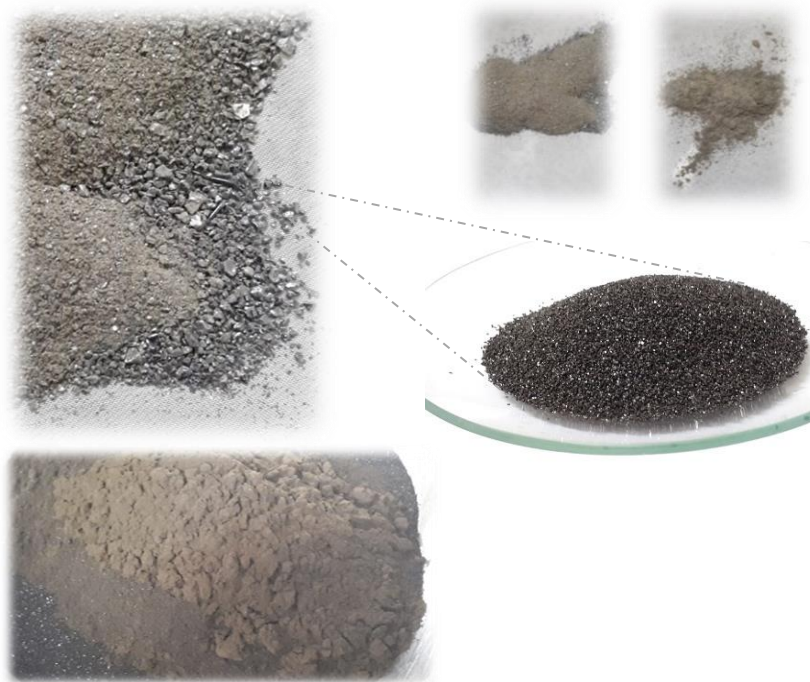


Figura 33. Aspecto de diferentes faixas granulométricas da amostra do vidro obtido da frita. Percebe-se a variação de cor à medida que se reduz o tamanho de grão, indicando uma transição do preto para o marrom.

A Tabela 8 e a Tabela 9 indicam as análises granulométricas realizadas para a preparação dos conceitos de prova, enquanto a Figura 34 exibe as distribuições de frequência simples e acumulada para ambas. Destaca-se que as distribuições de frequências acumuladas auxiliam na identificação da concentração de tamanhos de partículas da amostra.

Tabela 8. Análise granulométrica da amostra preparada para a conformação a quente.

Par de peneiras i	mesh Tyler	$\overline{d_{\#i}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$m_i$ (g)	Fração ponderal		
				$x_i (d_{\#i})$	$y_i (< d_{\#i}^+)$	$z_i (> d_{\#i}^+)$
1	- 150 + 200	90	37,6	0,376	0,624	0,376
2	- 200 + 270	64	27,4	0,274	0,350	0,650
3	- 270 + $\infty$	27	35,0	0,350	0,000	1,000

Tabela 9. Análise granulométrica da amostra preparada para a conformação a frio.

Par de peneiras i	mesh Tyler	$\overline{d_{\#i}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$m_i$ (g)	Fração ponderal		
				$x_i (d_{\#i})$	$y_i (< d_{\#i}^+)$	$z_i (> d_{\#i}^+)$
1	- 28 + 35	513	25,0	0,250	0,750	0,250
2	- 35 + 48	363	19,0	0,190	0,560	0,440
3	- 48 + 150	203	36,0	0,360	0,200	0,800
4	-150 + 270	80	11,0	0,110	0,090	0,910
5	-270 + $\infty$	27	9,0	0,090	0,000	1,000

Com base na observação das distribuições na Figura 34, a amostra preparada para conformação a quente apresentou cerca de 80% das partículas com tamanho médio inferior a 90  $\mu\text{m}$ . Por outro lado, a amostra preparada para conformação a frio apresentou cerca de 80% das partículas com tamanho médio inferior a 450  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio de Sauter da população de partículas – i.e.  $\overline{D}_S = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_i^3}}$  – referentes à primeira amostra é cerca de 47  $\mu\text{m}$ , enquanto o diâmetro referente à segunda amostra é aproximadamente 134  $\mu\text{m}$ .

Foi possível estimar também a temperatura de sinterização do vidro, a partir dos resultados da microscopia com aquecimento do material vítreo (Figura 35). O registro do comportamento da amostra vítrea durante a caracterização permitiu a mensuração da sua variação dimensional e, portanto, o cálculo da retração linear – i.e.  $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L-L_0}{L_0}$ . Vale

ressaltar que uma técnica alternativa é o registro da retração superficial, acompanhando a variação da área da amostra – i.e.  $\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A-A_0}{A_0}$  –, a qual, porém, não foi adotada neste procedimento.

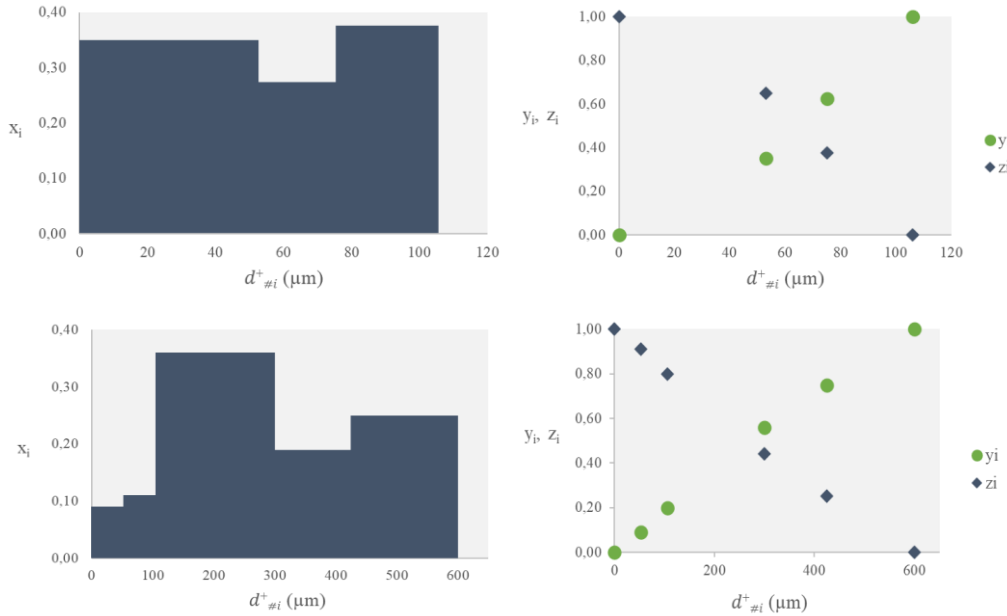


Figura 34. À esquerda, distribuição de frequências simples de tamanhos de partícula. À direita, distribuição de frequências acumuladas de tamanhos de partículas. As distribuições superiores correspondem à amostra destinada à conformação a quente, enquanto as distribuições inferiores correspondem à amostra destinada à conformação a frio.

Sendo assim, a retração linear permitiu estimar a retração unidimensional do material a partir do comprimento inicial,  $L_0$ , durante o aquecimento controlado. A Figura 35 indica as temperaturas características obtidas pela microscopia com aquecimento do vidro, enquanto a Figura 36 exhibe o comportamento da curva de retração linear em função da temperatura. Esta curva foi utilizada como referência para a estimativa da temperatura de sinterização do material a partir de duas técnicas: temperatura no ponto de inflexão, definida em 1120°C, e temperatura inicial extrapolada, definida em 1080°C.

Com isso, o compactado de partículas de vidro foi introduzido no forno elétrico e processado sob aquecimento controlado. A amostra foi tratada à temperatura de 675°C, correspondente à temperatura de transição-vítrea, sob a qual o material foi recozido para eliminação de tensões residuais, com tempo de permanência igual a 2 horas.

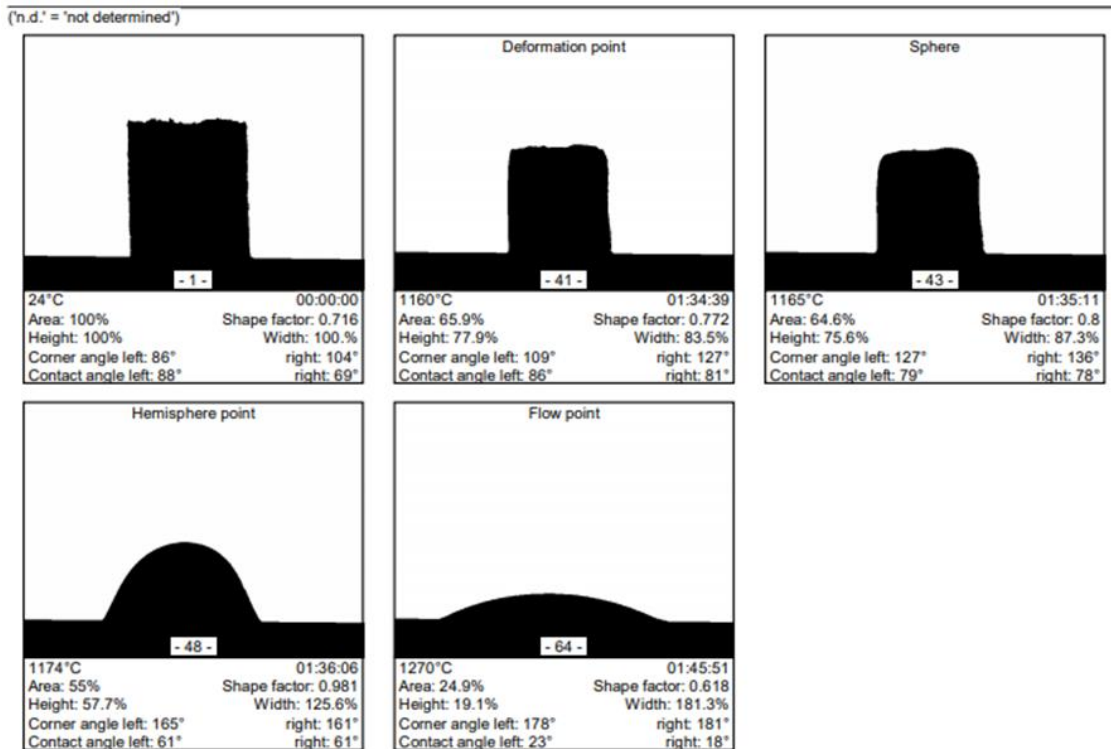


Figura 35. Resultado da análise de microscopia com aquecimento do vidro, indicando as temperaturas características do material.

Em seguida, o material foi aquecido à temperatura de sinterização e mantido por um tempo de permanência igual a 8 horas. Ensaios foram feitos alterando esta temperatura entre 1050°C e 1120°C, sendo o melhor resultado obtido para a temperatura igual a 1080°C. A peça resultante do processo de sinterização e cristalização concorrentes após o estágio de polimento está exibida na Figura 36, à direita.

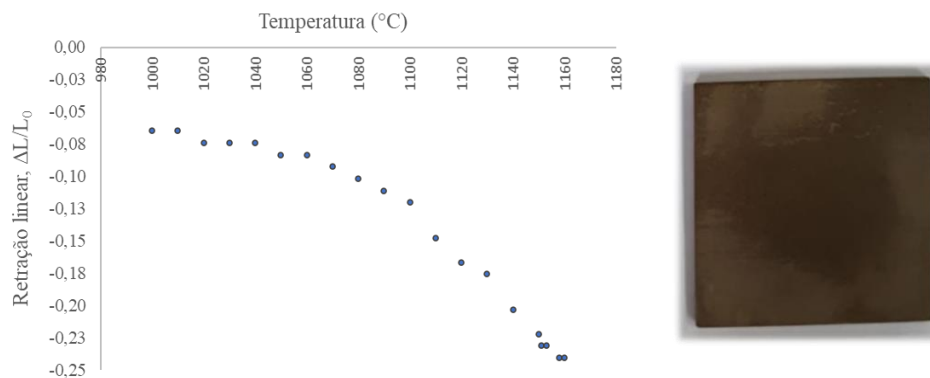


Figura 36. Curva de sinterização do vidro obtido do resíduo. Ao lado, prova de conceito de peça vitro-cerâmica produzida pela rota de sinterização e cristalização concorrentes após o polimento sequencial com lixas de  $Al_2O_3$  e SiC e de abrasividades iguais a 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200.

No que diz respeito à rota volumétrica (ou *bulk*), à fusão seguiu-se à conformação a quente do conteúdo do cadinho ZAS. Dessa forma, a massa fundida foi vertida para o interior do molde e transferida para outro forno, mantido à temperatura de 675°C. O sistema

permaneceu nesta temperatura por 2 horas. Em seguida, duas rotas foram definidas: (a) a rota de produção da peça de vidro e (b) a rota de produção da peça vitro-cerâmica.

Para a produção da peça de vidro, o sistema foi desligado após o tempo de permanência de 2 horas e, assim, resfriado naturalmente. O resultado foi a produção da peça exibida na Figura 37, à esquerda. Por outro lado, para a produção da peça vitro-cerâmica, elevou-se a temperatura do sistema para a temperatura de cristalização ( $850^{\circ}\text{C}$ ), mantendo-se esta temperatura ao longo de 6 horas. O resultado foi a produção da peça vitro-cerâmica exibida na Figura 37, à direita. Nesta rota, o polimento não se faz necessário.



Figura 37. À esquerda, prova de conceito de peça de vidro. À direita, prova de conceito de peça vitro-cerâmica.

### **Efeito da variação do tamanho de partícula sobre a cristalização**

Com a intenção de compreender o efeito da variação do tamanho da amostra vítrea sobre a temperatura de cristalização, cominuiu-se a amostra de vidro obtida por *quenching* e procedeu-se à classificação por peneiramento. A distribuição granulométrica permitiu reunir partículas vítreas em faixas de tamanho, de modo que amostras de cerca de 9.0 mg foram obtidas a partir de cada uma destas faixas e destinadas à análise térmica diferencial. As amostras foram novamente submetidas às razões de aquecimento iguais a  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Os resultados foram reunidos na Tabela 10 e exibidos nas Figura 38 – Figura 40.

Os resultados indicaram a presença de um único pico de cristalização para as amostras maiores – i.e. SELMAN e  $300\mu\text{m} < \phi < 425\mu\text{m}$  –, diferentemente do comportamento observado para as amostras menores – i.e.  $125\mu\text{m} < \phi < 149\mu\text{m}$ ,  $37\mu\text{m} < \phi < 44\mu\text{m}$  e  $\phi < 37\mu\text{m}$  –, as quais apresentaram dois picos de cristalização em suas respectivas curvas DTA. Ambos estes picos apresentaram tendência à sobreposição à medida que se elevou sequencialmente a razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  para  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Esta constatação sugere a cristalização de novas fases cristalinas, induzidas pelo aumento da razão entre área e volume. O surgimento destas novas fases é uma indicação da necessidade de suas identificações em estudos futuros.

Uma vez que a redução do tamanho da partícula representa um aumento na razão entre área e volume do material particulado, buscou-se estimar a ordem de grandeza deste aumento para cada faixa granulométrica. Para tal intento, duas premissas foram admitidas como hipóteses simplificadoras: (a) a amostra SELMAN apresentaria geometria cilíndrica e (b) as demais amostras consistiriam em misturas de esferas cujo diâmetro estaria compreendido entre os limites inferiores e superiores correspondentes àqueles definidos para cada faixa de tamanho. O resultado indicado na Tabela 11 exibe a magnitude da razão entre área e volume do material particulado, apontando uma ordem de grandeza 10 vezes superior das amostras finamente divididas quando comparadas àquela da amostra SELMAN.

Tabela 10. Dados referentes às análises térmicas das diferentes distribuições granulométricas submetidas a diferentes razões de aquecimento

	5°C · min <sup>-1</sup>			10°C · min <sup>-1</sup>			20°C · min <sup>-1</sup>		
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>C,1</sub> (°C)	T <sub>C,0</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>C,1</sub> (°C)	T <sub>C,0</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>C,1</sub> (°C)	T <sub>C,0</sub> (°C)
SELMAN	665.43	-	825.16	671.95	-	848.36	677.20	-	869.67
300µm < φ < 425µm	686.35	-	828.43	673.43	-	850.88	677.75	-	871.97
125µm < φ < 149µm	663.18	757.01	833.82	686.20	783.76	859.64	681.32	797.88	889.19
37µm < φ < 44µm	678.31	763.96	850.72	692.48	773.29	862.53	697.07	860.22	892.35
φ < 37µm	674.88	743.34	923.41	684.05	785.04	860.40	682.60	840.78	890.01



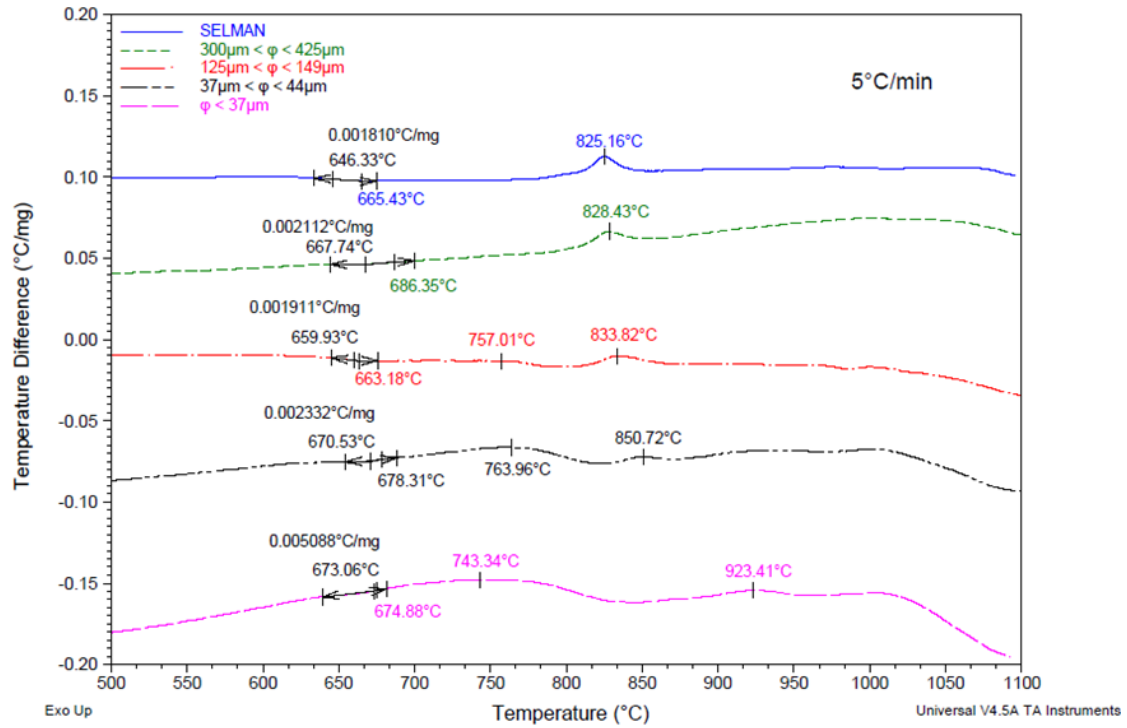


Figura 38. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual a  $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

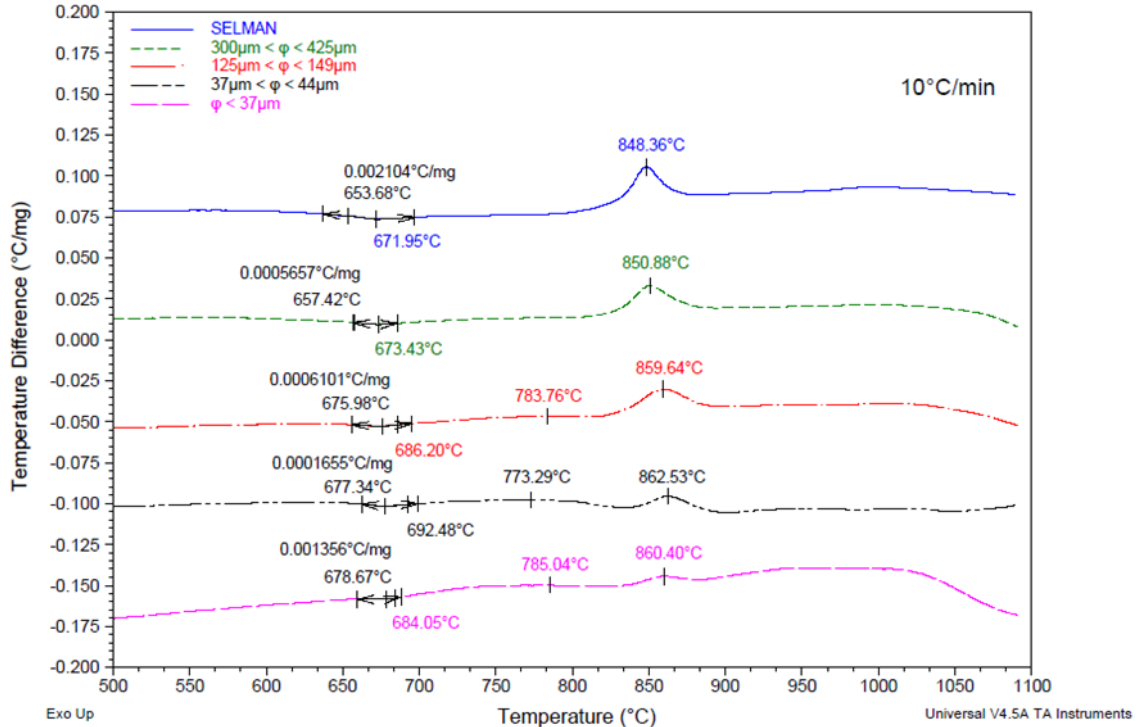


Figura 39. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual a  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

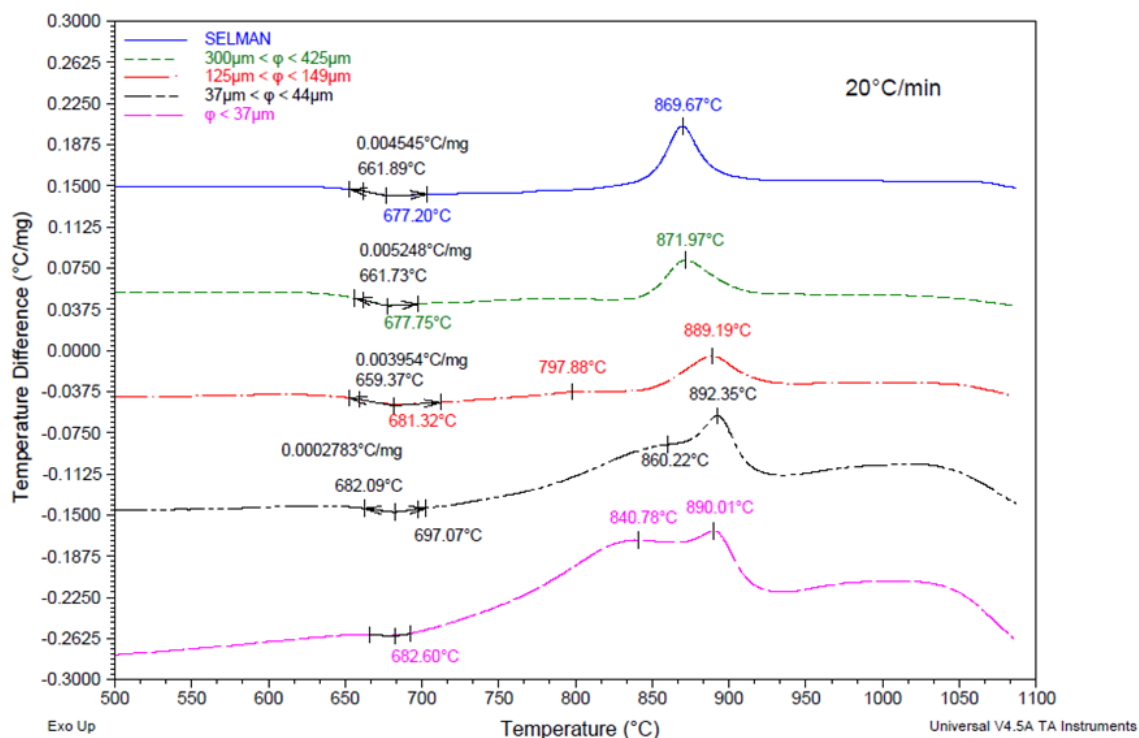


Figura 40. Avaliação do efeito do tamanho de partícula sobre a temperatura de cristalização à razão de aquecimento igual  $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tabela 11. Razão entre área e volume do material particulado e ordem de grandeza desta razão para cada faixa de tamanho considerada.

	$(A/V)_{\text{inferior}} [\text{m}^{-1}]$	$(A/V)_{\text{superior}} [\text{m}^{-1}]$	Ordem de Grandeza $[\text{m}^{-1}]$
SELMAN	$4,00 \cdot 10^3$		$10^4$
$300\mu\text{m} < \varphi < 425\mu\text{m}$	$2,00 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^4$	$10^4$
$125\mu\text{m} < \varphi < 149\mu\text{m}$	$4,80 \cdot 10^4$	$4,03 \cdot 10^4$	$10^5$
$37\mu\text{m} < \varphi < 44\mu\text{m}$	$1,62 \cdot 10^5$	$1,36 \cdot 10^5$	$10^5$
$\varphi < 37\mu\text{m}$	$> 1,62 \cdot 10^5$		$10^5$

A revelação de uma tendência à sobreposição das curvas de cristalização à medida que se aumenta a razão de aquecimento, mais evidente na faixa de tamanho  $\varphi < 37 \mu\text{m}$ , é uma consequência do atraso na resposta do sistema a processos mais rápidos de aquecimento, como discutido anteriormente. Vale ressaltar que o aumento da razão de aquecimento implica em um menor tempo para a nucleação, o que sugere um menor número de cristais

formados para um mesmo volume de controle da amostra considerada, e no deslocamento do pico de cristalização para maiores valores de temperatura.

### Identificação da fase cristalina majoritária na vitro-cerâmica

O DRX da amostra cristalizada revelou a presença majoritária da fase *hedenbergita* [(Fe, Ca)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], um clinopiroxênio, pertinente com a composição química do resíduo, e nomeado em homenagem ao químico sueco M. A. Ludwing Hedenberg (GUILLERMO *et al.*, 2017). O difratograma é apresentado na Figura 41 e exibe a sobreposição de picos referentes à *hedenbergita* a um conjunto de picos característicos da amostra, contudo não se trata da fase que contempla os picos de maiores intensidades – e.g.  $34^\circ < 2\theta < 35^\circ$  e  $2\theta = 41^\circ$ . A presença da fase cristalina indica que o processo de cristalização foi bem-sucedido.

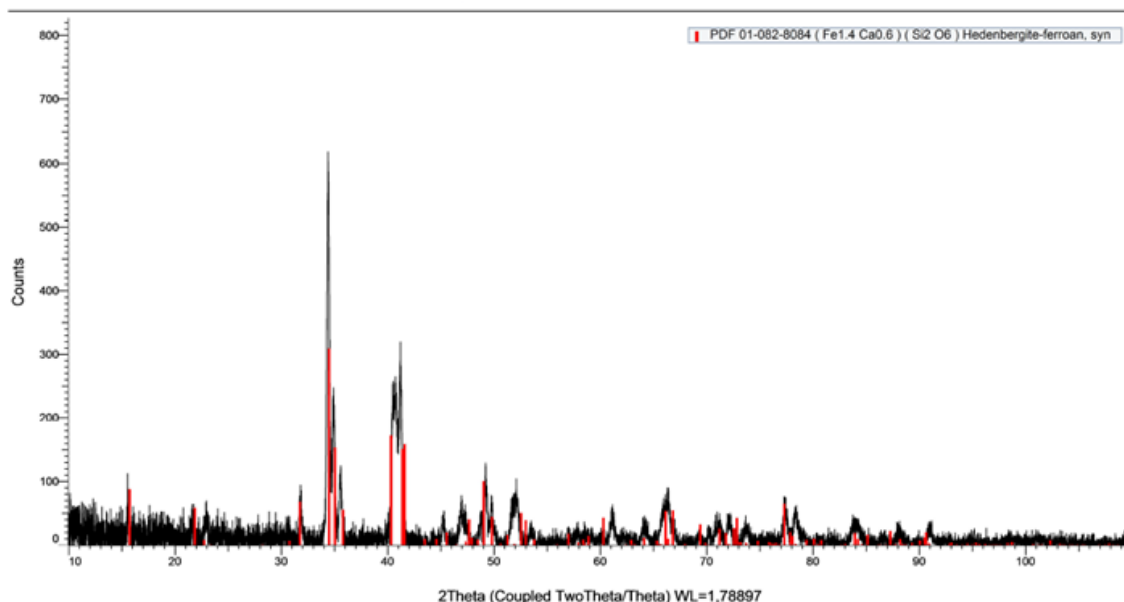


Figura 41. DRX da amostra de vitro-cerâmica, indicando presença de *hedenbergita* dentre as fases cristalinas presentes.

Em particular, a *hedenbergita* é classificada como um inossilicato, uma classe de silicatos de cadeia unidimensional e cuja razão entre Si e O é proporcional a 1:3. Cristais de *hedenbergita* apresentam coloração característica, exibindo-se como verde escuro, marrom escuro ou preto (GUILLERMO *et al.*, 2017). Os inossilicatos são reportados em vitro-cerâmicas dotadas de elevada resistência e tenacidade à fratura (HÖLLAND & BEALL, 2012). Estas características mecânicas resultam da estrutura unidirecional da cadeia de sílica tetraédrica, em um arranjo alternado (ou *zig-zag*), e da ocupação dos sítios

M1 e M2, no caso particular da *hedenbergita*, por íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), respectivamente, conforme ilustrado na Figura 42.

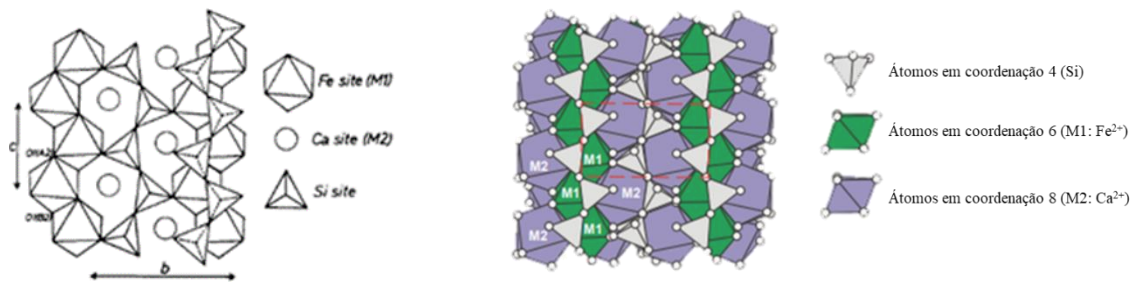


Figura 42. Ilustração do arranjo espacial da *hedenbergita*, um inossilicato, exibindo a cadeia unidirecional de sílica tetraédrica em *zig-zag*, os sítios octaédricos M1 ocupados por íons  $\text{Fe}^{2+}$  e os sítios M2 ocupados por íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Atribui-se à estrutura espacial dos inossilicatos a causa para melhores propriedades mecânicas exibidas por vitro-cerâmicas dotadas desta classe de cristais (COEY & GHOSE, 1985; GUILLERMO *et al.*, 2017).

Os cristais de inossilicatos são comumente agrupados ao sistema monoclinico e descritos como aciculares – i.e. em forma de agulhas – ou prismáticos. Inclusive, essa descrição é apontada por HÖLLAND & BEALL (2012) como uma justificativa para a resistência das vitro-cerâmicas cuja fase cristalina majoritária é um inossilicato. Os cristais presentes no material vitro-cerâmico seriam análogos ao reforço particulado que se exhibe como fase dispersa em compósitos, atribuindo melhores propriedades mecânicas ao material. Neste caso, em particular, os cristais apresentam-se dispersos na matriz vítrea.

Os inossilicatos foram identificados também nas misturas de resíduos industriais e da mineração estudadas por OLIVEIRA (2000): escória de alto-forno (EAF), catalisador de craqueamento exausto (CCE) e resíduo de processamento de cromita (JIG). O autor identificou o *diopsídio* – i.e. fórmula geral  $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6]$  – nas vitro-cerâmicas derivadas das misturas de 70%<sub>p/p</sub> EAF e 30%<sub>p/p</sub> CCE e de 40%<sub>p/p</sub> EAF, 30%<sub>p/p</sub> CCE e 30%<sub>p/p</sub> JIG. Por sua vez, observou a *wollastonita* – i.e. fórmula geral  $[\text{CaSiO}_3]$  – na vitro-cerâmica derivada da mistura de 70%<sub>p/p</sub> EAF e 30%<sub>p/p</sub> CCE e a *enstatita* – i.e. fórmula geral  $[\text{MgSiO}_3]$  – na vitro-cerâmica derivada da mistura de 70%<sub>p/p</sub> JIG e 30%<sub>p/p</sub> CCE.

Ilustrações das cadeias unidirecionais de sílica tetraédrica para os cristais de *diopsídio*, *wollastonita* e *enstatita* estão indicadas na Figura 43. Observe que há uma alteração do cátion metálico, enquanto a estrutura unidirecional em *backbone* da sílica é mantida. Sendo assim, verifica-se que um inossilicato apresenta estrutura constituída pela polimerização de grupos aniônicos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), formando cadeias a partir do compartilhamento de dois ou três dos quatro oxigênios com outros tetraedros  $\text{SiO}_4^{4-}$ , formando cadeias unidimensionais infinitas (MHE, 2021).

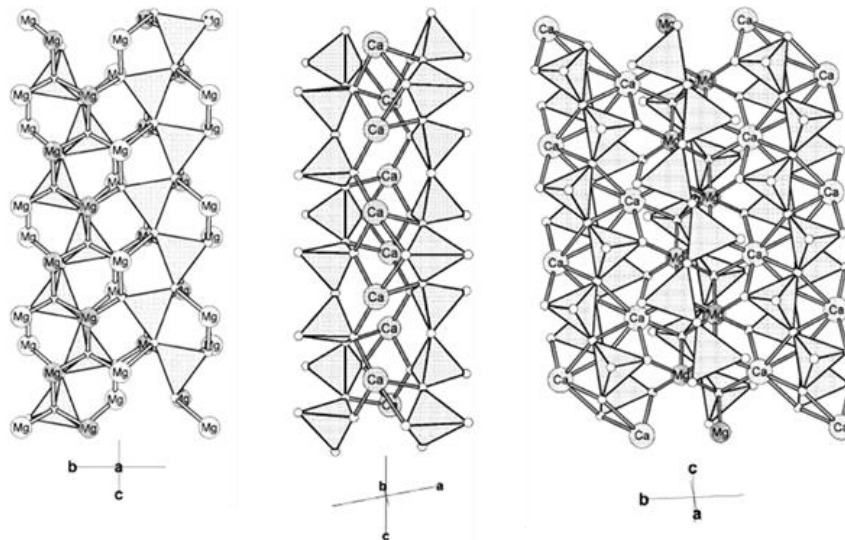


Figura 43. Cadeias unidirecionais de sílica tetraédrica comuns aos inossilicatos. Da esquerda para a direita, ilustrações das cadeias características da *enstatita*, *wollastonita* e *diopsídio*, indicando os grupos aniônicos tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ ) e os cátions naturais de cada um destes cristais. Fonte: HÖLLAND & BEALL, 2012.

Vitro-cerâmicas constituídas majoritariamente por cristais de *wollastonita* são reportadas como apropriadas para uso em aplicações ópticas, na medicina e como revestimentos para a Construção Civil, assemelhando-se ao mármore ou granito (HÖLLAND & BEALL, 2012). A Figura 44 exhibe exemplos de aplicação da vitro-cerâmica Neopariés®, cuja fase majoritária é a *wollastonita*, produzida pela empresa japonesa Nippon Electric Glass (HÖLLAND & BEALL, 2012). Observa-se o material aplicado como revestimento em prédio e como bancada de cozinha. A *enstatita* por sua vez apresenta-se como um dos cristais majoritários presentes na vitro-cerâmica destinada à aplicação como substrato de disco de gravação magnética.



Figura 44. Exemplos de aplicação de materiais vitro-cerâmicos cujas fases cristalinas majoritárias são a *wollastonita* e a *enstatita*, dois inossilicatos. À esquerda e ao centro, uso de vitro-cerâmicas Neopariés® como revestimentos e bancadas para a Construção Civil. Estas vitro-cerâmicas são dotadas de *wollastonita* como fase cristalina majoritária. À direita, disco de gravação magnética dotado de um disco de vitro-cerâmica cuja fase cristalina majoritária é a *enstatita*. Fonte: NIPPON ELECTRIC GLASS, 2021; TGP, 2021.

## Predição da ordem de reação, energia de ativação e mecanismos de cristalização

Os resultados obtidos a partir da análise térmica diferencial foram utilizados para o cálculo de parâmetros cinéticos – e.g. energia aparente de ativação e ordem de reação – pela aplicação sequencial dos métodos de Kissinger (1957), Augis & Bennett (1978), Matusita & Sakka (1980) e Zanotto & Müller (1991). Os métodos de Matusita & Sakka (1980) e Zanotto & Müller (1991) foram considerados para inferir sobre o mecanismo de crescimento cristalino, a partir do conhecimento do parâmetro de Avrami, oriundo do método de Augis e Bennett, e o mecanismo de nucleação a partir do valor da temperatura de transição-vítrea reduzida ( $T_{gr}$ ), respectivamente.

O método de Kissinger foi adotado para estimar a ordem de reação, a partir do cálculo do fator de forma,  $S$ . Este fator foi estimado a partir do valor absoluto da razão entre as inclinações tangentes à curva de cristalização nos pontos de inflexão da curva DTA para cada razão de aquecimento considerada. Para o seu cálculo, obteve-se, portanto, os dados referentes a dois pontos de temperatura (eixo  $x$ ) definidos pela interseção entre os segmentos de reta tangentes à curva de cristalização nos pontos de inflexão e um segmento de reta imaginário, secante a eles e paralelo ao eixo das abscissas.

Isso porque utilizou-se a razão entre as inclinações, isto é,  $\frac{\Delta Y / \Delta X_1}{\Delta Y / \Delta X_2}$ , para o cálculo do fator de forma  $S$ , conforme o método de Kissinger (1957). Vale ressaltar, porém, que o termo  $\Delta Y$  é comum às inclinações e o cálculo do fator de forma é reduzido à razão entre as diferenças de temperatura definidas pelos intervalos  $\Delta X_1$  e  $\Delta X_2$ , o que permitiu reescrever a relação anterior como  $S = \Delta X_2 / \Delta X_1$ , equivalente à razão  $S = a/b$  indicada anteriormente na Figura 19.

A sequência dos resultados tratados do DTA de amostras SELMAN homogêneas do vidro produzido em uma única batelada (ou *batch*) para os diferentes valores de razão de aquecimento – i.e.  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (diagrama azul),  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (diagrama verde) e  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  (diagrama vermelho) – foram reunidos na Figura 45, bem como a equação de Kissinger relacionando o fator de forma com a ordem de reação. Por sua vez, os dados extraídos de cada um dos resultados foram reunidos na Tabela 12, bem como as estimativas para a ordem de reação.

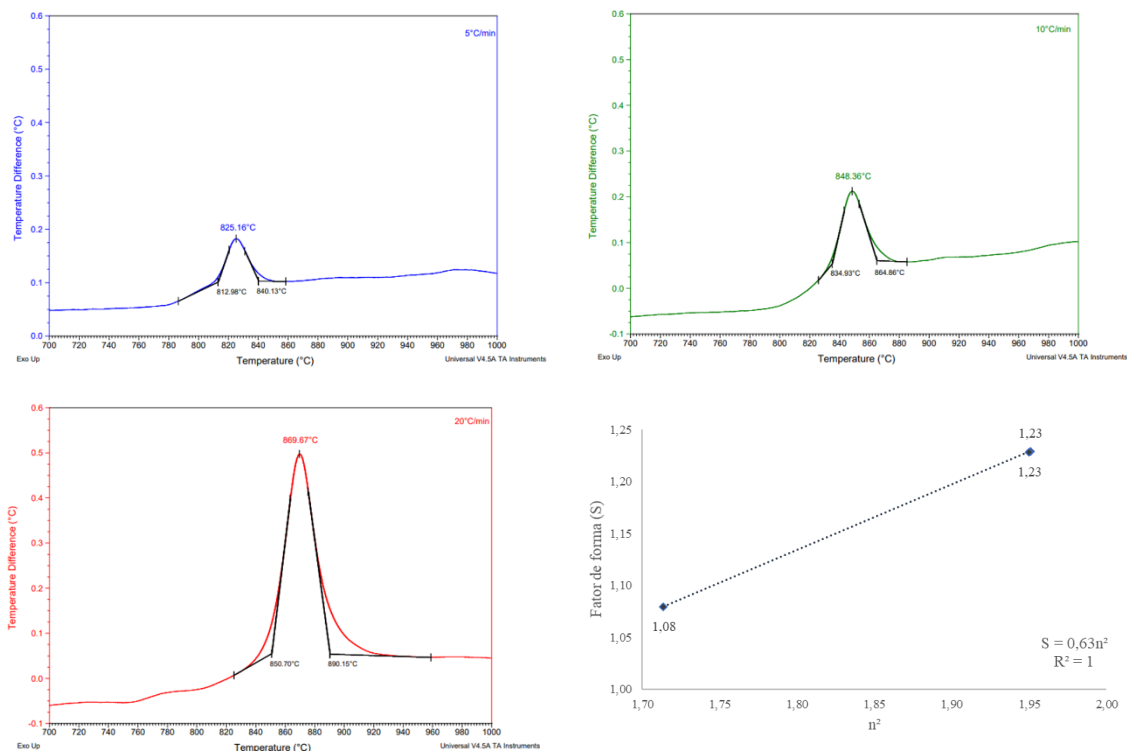


Figura 45. Picos de cristalização identificados no DTA de amostras SELMAN de vidro submetidas a diferentes razões de aquecimento para aplicação do método de Kissinger, cuja validade é identificada pela verificação da equação 36.

Tabela 12. Dados obtidos do tratamento das curvas DTA referentes à cristalização da amostra vítrea SELMAN sob diferentes razões de aquecimento.

	$T_{inicial,1}$ (°C)	$T_{final,1}$ (°C)	$\Delta X_1$ (°C)	$T_{inicial,2}$ (°C)	$T_{final,2}$ (°C)	$\Delta X_2$ (°C)	S	$n^2$	n
5°C/min	812,98	825,16	12,18	825,16	840,13	14,97	1,23	1,95	1,40
10°C/min	834,93	848,36	13,43	848,36	864,86	16,50	1,23	1,95	1,40
20°C/min	850,70	869,67	18,97	869,67	890,15	20,48	1,08	1,71	1,31

A aplicação do método resultou na predição de reação de 1ª ordem, indicando um valor médio igual a 1,37. Este resultado é coerente com a simetria da curva DTA independentemente dos diferentes valores de razão de aquecimento (KISSINGER, 1957), fato verificado pelo comportamento observado nas curvas reunidas na Figura 45. Vale ressaltar que Kissinger (1957) pontuou que a curva DTA torna-se progressivamente assimétrica à medida que a ordem de reação diminui.

Além da estimativa da ordem de reação, o método de Kissinger permitiu estimar a energia aparente de ativação, a partir do comportamento do gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \times \frac{1}{T_p}$ . Verificou-se que a equação permite explicar cerca de 99,9% de variabilidade do modelo – i.e. coeficiente de determinação igual a 0,9986 (Figura 46). Segundo a metodologia proposta



por Kissinger (1957), o coeficiente angular  $\alpha$  da reta predita é a razão entre a energia aparente de ativação e a constante dos gases perfeitos; R. Neste sentido, admitindo  $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\times\text{K}}$  e  $\alpha = -3,6866 \times 10^4 \text{ K}$  (Figura 46), a energia aparente de ativação é o produto  $E = \alpha \times R = 306,4 \text{ kJ/mol}$ .

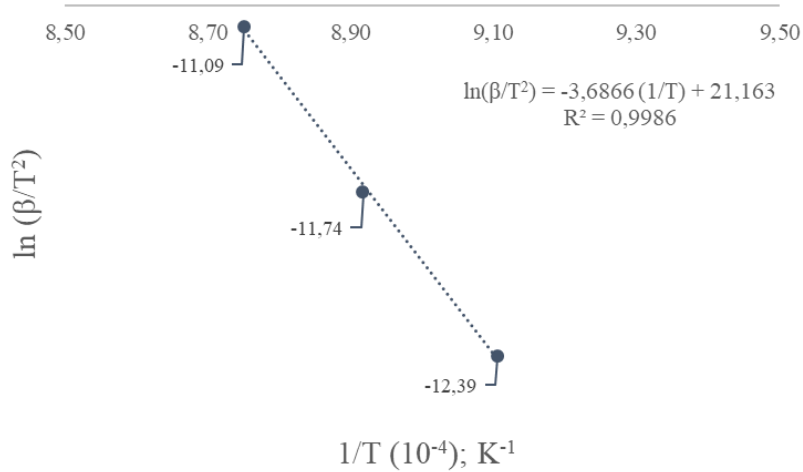


Figura 46. Gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) \times \frac{1}{T_p}$  para estimar a energia aparente de cristalização.

A energia aparente de ativação corresponde à barreira energética ao fenômeno de cristalização. No entanto, este método permite avaliar o valor da barreira energética após o primeiro núcleo de cristalização manifestar-se, tendo em vista que o pico de cristalização do DTA encontra-se em uma região intermediária entre a máxima taxa de nucleação e a máxima taxa de crescimento cristalino. Isso ocorre porque o fenômeno de cristalização corresponde a dois mecanismos, a nucleação e o crescimento cristalino.

Por sua vez, o método proposto por Augis e Bennett (1978) foi adotado porque permite comparar a magnitude da energia aparente de ativação com o método anterior e calcular o parâmetro de Avrami. Dessa forma, a energia aparente de ativação foi estimada a partir do método de Kissinger modificado por estes autores, avaliando o comportamento do gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p - T_0}\right)$  e  $\frac{1}{T_p}$ , enquanto o parâmetro de Avrami foi calculado em função da temperatura referente à largura à meia altura do pico da curva, segundo a equação 40

$$\text{– i.e. } n = \frac{2,5 \times T_M^2}{\Delta T_{LMA} \times \frac{\Delta E}{R}}$$

Sendo assim, observou-se o comportamento do gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p - T_0}\right) \times \frac{1}{T_p}$  e verificou-se que a equação permite explicar cerca de 99,9% de variabilidade do modelo – i.e.



coeficiente de determinação igual a 0,9988. Segundo a metodologia proposta por Augis & Bennett (1978), o coeficiente angular da reta predita é a razão entre a energia aparente de ativação e a constante dos gases perfeitos; R. Neste sentido, admitindo  $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\times\text{K}}$  e  $\alpha = -3,7636 \times 10^4 \text{ K}$  (Figura 47), a energia aparente de ativação é o produto  $E = \alpha \times R = 312,8 \text{ kJ/mol}$ .

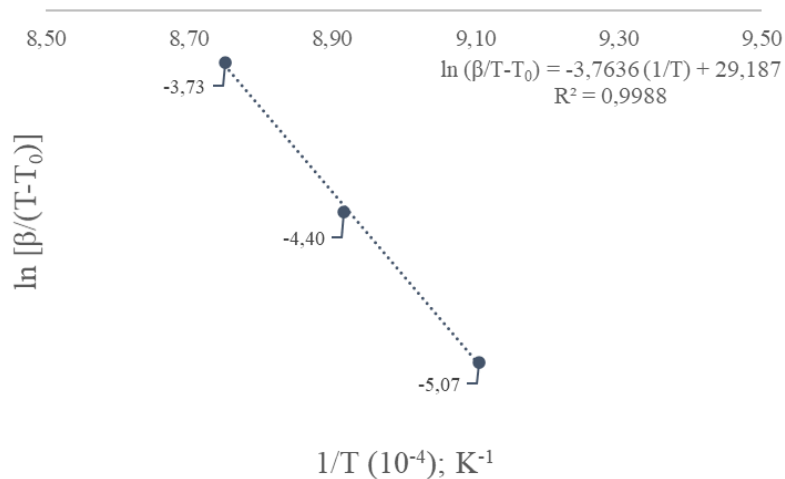


Figura 47. Gráfico entre  $\ln \left( \frac{\beta}{T_p - T_0} \right) \times \frac{1}{T_p}$  para estimar a energia aparente de cristalização.

Este valor é apenas 2,1% maior do que a estimativa obtida pela aplicação do método de Kissinger (1957), indicando concordância numérica entre os resultados. Contudo, Augis & Bennett sustentam que o modelo pioneiro e genérico de Kissinger não pode ser utilizado em situações nas quais prevalece a cinética de Avrami, o que justificaria a preferência pelo método modificado para processos de cristalização.

A Figura 48, a seguir, reúne os tratamentos realizados sobre as curvas DTA para a determinação da largura à meia altura do pico de cristalização nas diferentes razões de aquecimento consideradas para o cálculo do parâmetro de Avrami. Este valor representa a diferença entre os valores de temperatura referentes à meia altura do pico da curva DTA, avaliada a partir dos pontos médios das regiões ascendente e descendente da curva.

Dessa forma, foi possível calcular o valor do parâmetro de Avrami para cada análise, dispondo-se do valor da energia aparente de ativação, da temperatura observada no pico da curva, para cada razão de aquecimento considerada, e da largura à meia altura do pico de cristalização. Estas variáveis foram substituídas por seus respectivos valores na equação 40, e os resultados foram indicados na Tabela 13.

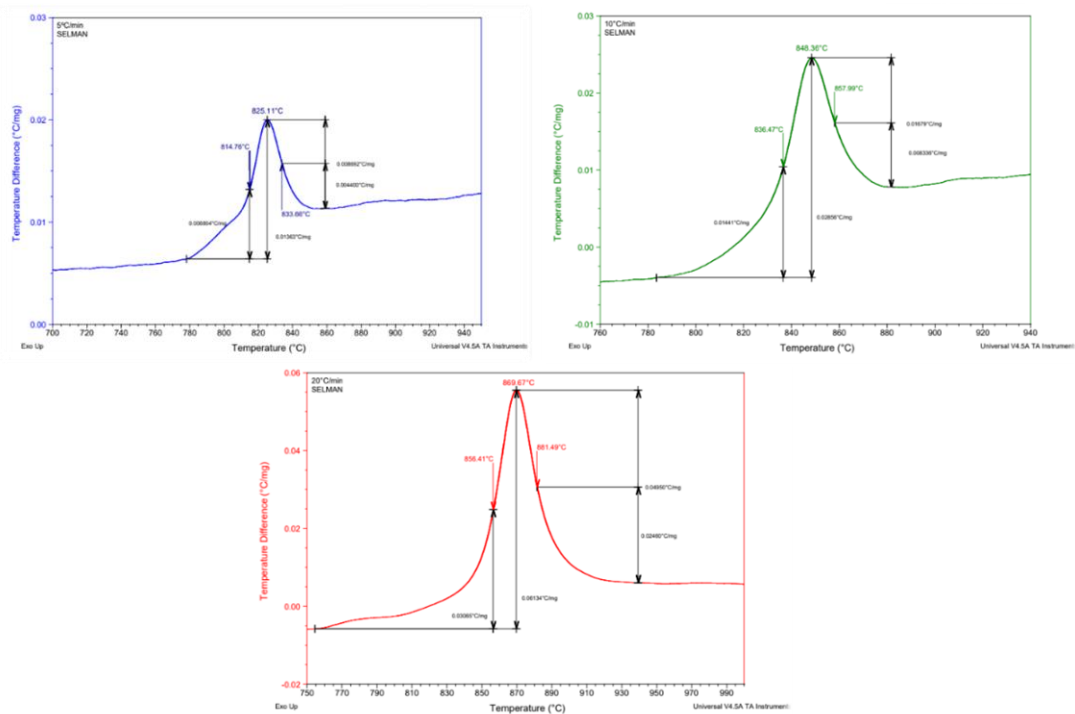


Figura 48. Picos de cristalização identificados no DTA de amostras SELMAN de vidro submetidas à diferentes razões de aquecimento para aplicação do método proposto por Augis & Bennett.

Tabela 13. Dados calculados a partir da aplicação do método proposto por Augis & Bennett às curvas DTA referentes à cristalização da amostra vítrea SELMAN sob diferentes razões de aquecimento.

	5°C/min	10°C/min	20°C/min
T (inicial); °C	814,76	836,47	856,41
T (final); °C	833,66	857,99	881,49
$\Delta T$ ; °C	18,9	21,52	25,08
$n_A$	4,24	3,88	3,46

Os valores calculados para o parâmetro de Avrami apresentaram desvios consideráveis entre si à medida que se variou a razão de aquecimento. Admitindo um valor médio para esta distribuição de valores, verificou-se que este valor é igual a 3,86 e, portanto, aproximadamente 4. A definição do parâmetro de Avrami é uma referência para a previsão do crescimento dimensional do cristal, conforme discute Matusita & Sakka (1980) em seu modelo preditivo para a cinética de cristalização em materiais vítreos.

O método de Matusita & Sakka (1980) foi considerado pois permite obter o valor da energia de ativação efetiva, a partir do conhecimento anterior de fatores numéricos ou dos mecanismos de cristalização. Uma vez que o parâmetro de Avrami corresponderia ao fator numérico  $n$  do método de Matusita & Sakka (1980), poder-se-ia assim prever a

energia de ativação efetiva e compará-la com os métodos anteriores, bem como os mecanismos de cristalização.

Sendo assim, aplicando a equação (41), correspondente à nucleação volumétrica, o valor da energia de ativação efetiva corresponderia a 248,0 kJ/mol (Figura 49) – cerca de 20,1% inferior à energia aparente predita pelo método de Augis & Bennett (1975) e 19,1% inferior àquela prevista pelo método de Kissinger (1957). Por sua vez, o mecanismo de cristalização previsto por Matusita & Sakka (1978) para um parâmetro de Avrami igual a 4 é aquele para o qual o crescimento cristalino é tridimensional (Tabela 5), nas condições do mecanismo de nucleação observado ser a nucleação homogênea e a taxa de nucleação ser constante.

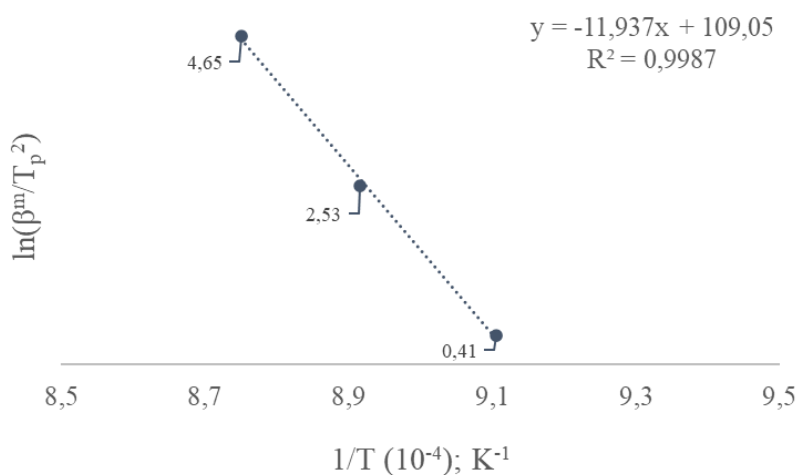


Figura 49. Gráfico entre  $\ln\left(\frac{\beta^m}{T_p^2}\right) \times \frac{1}{T_p}$  para estimar a energia de cristalização real.

Na perspectiva de sustentar a hipótese de crescimento tridimensional, resultante da aplicação sequencial dos métodos anteriores, avaliou-se a consideração de Zanutto & Müller (1991) sobre a temperatura de transição-vítrea reduzida e meios de distinção entre mecanismos de nucleação, ainda que sua proposta tenha sido realizada para o caso particular de sistemas vítreos estequiométricos. Segundo os autores, o mecanismo de nucleação de um vidro de composição genérica pode ser predito por um procedimento relativamente simples, admitindo a temperatura de transição-vítrea reduzida – i.e.  $T_{gr} = \left(\frac{T_g}{T_1}\right)$ . Dessa forma, com base nos resultados da microscopia com aquecimento, identificou-se que a temperatura *liquidus* para o vidro produzido corresponde a 1270°C, sob  $\beta = 10^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$  na faixa entre 800°C e 1500°C, enquanto a temperatura de transição-vítrea foi obtida a partir da curva DTA.

É provável que a temperatura *liquidus* seja pouco menor para  $\beta = 5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  e pouco maior para  $\beta = 20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . No entanto, admitiu-se que as variações decorrentes seriam pouco significativas e definiu-se  $T_l = 1270^{\circ}\text{C}$ , independentemente da razão de aquecimento, ainda que este conjunto de premissas corresponda a uma fonte de erros de medida, mas suficiente para uma avaliação preliminar. Espera-se, em geral, que o comportamento seja similar entre os eventos térmicos característicos, uma vez que os deslocamentos observados na curva DTA em função da variação da razão de aquecimento são semelhantes, ou seja, tanto a  $T_g$  quanto a  $T_l$  deslocam-se para valores de temperatura maiores à medida que se aumenta a razão de aquecimento, o que permite inferir que a razão entre estas temperaturas deve se manter constante.

Com isso, verificou-se que a temperatura de transição-vítrea reduzida é cerca de 0,6 para a amostra vítrea SELMAN (Tabela 14), independentemente da razão de aquecimento, o que dificulta prever se a taxa máxima de nucleação ocorre anterior ou posteriormente à temperatura de transição-vítrea. Isso porque o valor 0,6 é justamente o critério para tal distinção, ou seja, valores de temperatura-vítrea reduzida menores que 0,6 indicam que a taxa máxima de nucleação ocorre posteriormente à  $T_g$ , enquanto valores maiores indicam que a taxa ocorre anteriormente.

Tabela 14. Temperatura de transição-vítrea reduzida para análises da amostra vítrea SELMAN.

	5°C/min	10°C/min	20°C/min
$T_{gr}$	0,6	0,6	0,6

Os resultados da picnometria para o resíduo, a amostra vítrea e vitro-cerâmica foram reunidos na Tabela 15. “Se os arranjos estruturais entre as fases forem similares para composições que sofrem nucleação homogênea, as densidades dos materiais devem igualmente sê-lo” (ZANOTTO & MÜLLER, 1991). Consideram-se similares as densidades entre as fases vítrea e cristalina se o valor absoluto de  $\frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{vidro}}}$  for até 10%. Este caso é verificado para as amostras consideradas, tendo em vista os resultados da Tabela 15 e a equação (57). A Tabela 16 reúne um resumo dos dados pertinentes à aplicação do método.

Verificou-se haver similaridade entre os valores de densidade do vidro e da vitrocerâmica, o que pode ser um indicativo de similaridade entre as estruturas, na condição pressuposta de nucleação homogênea. Contudo, a partir dos resultados observados não é possível inferir o mecanismo de nucleação provável, pois a condição de similaridade entre densidades não é suficiente, embora necessária, para assegurar o tipo de mecanismo de nucleação.

Tabela 15. Resultados da picnometria do resíduo, do vidro e da vitrocerâmica

Amostra	Densidade da amostra (g/cm <sup>3</sup> )
Resíduo	2,6858
Vidro	2,8573
Vitro-cerâmica	3,0873

$$\left| \frac{\Delta\rho}{\rho_{\text{vidro}}} \right| = \left| \frac{2,8573-3,0873}{2,8573} \right| = 8,05\% \quad (57)$$

Tabela 16. Resumo dos dados pertinentes à aplicação do método Zanotto-Müller (1991).

Heating rate (K · min <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>l</sub> (K)	T <sub>gr</sub>	ρ <sub>glass</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>glass-ceramic</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
5	938,17		0,6		
10	944,86	1543,15	0,6	2.8573	3.0873
20	951,12		0,6		

Ainda que os resultados obtidos sejam previsões teóricas a partir de modelos recorrentes na literatura sobre processos de cristalização em materiais vítreos e a análise de microscopia seja uma técnica de caracterização recomendável para validação do método sequencial, a fim de constatar o tipo de crescimento dimensional do cristal, a identificação da fase cristalina majoritária através do DRX permitiu fortalecer a hipótese de crescimento cristalino mediante nucleação homogênea e sob taxa de nucleação constante.

Sabe-se que a *hedenbergita* é reunida na classe cristalográfica prismática, particularmente, um cristal monoclinico no sistema de Bravais (GUILLERMO *et al.*, 2017). Esta evidência corrobora a previsão do método sequencial quanto ao tipo de crescimento dimensional previsto, tendo em vista que um número de Avrami em torno de 4 corresponde a um crescimento tridimensional, conforme Tabela 6 (MATUSITA & SAKKA, 1980). Contudo, a validação do método sequencial proposto depende da

microscopia e da verificação do comportamento das taxas de nucleação e crescimento cristalino.

## Conclusão

Os resíduos sólidos considerados neste trabalho foram convertidos a vidros e, posteriormente, vitro-cerâmicas, sem a necessidade de incluir aditivos ao processo, com o objetivo de fornecer ao setor de construção civil provas de conceito de produtos alternativos aos pisos e revestimentos convencionais, os quais utilizam matérias-primas oriundas da exploração de recursos naturais. Dessa forma, apresentou-se uma alternativa sustentável à destinação destes resíduos às barragens e pilhas de rejeitos secos, as quais representam riscos já materializados à adequada gestão, imobilização e aproveitamento de resíduos sólidos.

A viabilidade técnica da produção de vidros e vitro-cerâmicas a partir do resíduo de processamento de minério de zinco foi atestada pela verificação da presença de óxidos formadores de rede vítrea em sua composição, pelos valores de temperatura de escoamento comuns àqueles convencionais, pela ausência de fases cristalinas no vidro produzido por *quenching* e pelo pico exotérmico de cristalização bem definido e observado posteriormente à temperatura de transição-vítrea. Além disso, a análise cristalográfica por Difração de Raios-X permitiu identificar fases cristalinas no resíduo cuja decomposição térmica deve integrar o tratamento/aproveitamento de gases gerados, além da fase cristalina majoritária *hedenbergita* na vitro-cerâmica produzida.

Em particular, a geração de gases decorrentes da decomposição térmica das fases identificadas, como o trióxido de enxofre, potencializa a obtenção de produtos cuja comercialização é possível mediante sua inclusão no modelo de negócios da empresa produtora do resíduo ou seu reciclo para atender ao processo de produção de zinco metálico. Além disso, verificou-se a possibilidade de aumentar a circularidade nos processos industriais a partir do aproveitamento do resíduo sólido. A reciclagem deste resíduo consiste, portanto, em um processo de *upcycling* uma vez que permite transformar um material sem valor para a unidade produtiva em uma alternativa para setores a jusante, isto é, a conversão de um passivo ambiental em um ativo industrial.

Por fim, este estudo sobre a produção de materiais vítreos a partir de resíduo sólido do processamento de minérios de zinco permitiu aplicar uma metodologia sustentada em métodos sequenciais para predição dos valores de energia aparente de ativação, ordem de reação e dos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino. Constatou-se coerência

entre a previsão teórica e os resultados práticos, a partir da verificação da fase cristalina majoritária *hedenbergita*, a partir da técnica de DRX.



## **Perspectivas Futuras**

Análises complementares devem ser realizadas futuramente para avaliar a metodologia sequencial proposta a fim de predizer os valores da ordem de reação e da energia de ativação, bem como os mecanismos de nucleação e de crescimento cristalino no material vítreo produzido a partir do resíduo sólido de mineração. Um estudo de cinética isotérmica pode ser também considerado para efeitos de comparação entre os resultados.

Além disso, podem ser considerados futuramente o cálculo da energia de ativação para o escoamento viscoso, a partir, por exemplo, da equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) e análises de microscopia óptica e/ou eletrônica de varredura (MEV) para constatar, respectivamente, o valor de energia aparente de ativação e os mecanismos de nucleação e crescimento cristalino previstos.

Vale ressaltar também a importância da introdução de novos resíduos com o objetivo de aplicar a metodologia desenvolvida neste trabalho. Sendo assim, julga-se necessário avaliar a vitrificação como alternativa para imobilização de resíduos sólidos, a possibilidade de produzir materiais cerâmicos, vítreos e/ou vitro-cerâmicos para o mercado e o controle sobre a cristalização a fim de definir tamanho, distribuição e microestruturas de cristais.

## Referências Bibliográficas

ALMEIDA, D.; OLIVEIRA JUNIOR, L. B.; VASCONCELOS, C.R.F. *Evolução histórica da paridade do poder de compra como instrumento de comparação interpaíses*. Heera (UFJF, Online), v.8, p. 121-139, 2013.

ANM. Brasil. Agência Nacional de Mineração. *Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas*. 34 p. Brasília. Ano Base 2017. ANM, 2018.

ANM. Brasil. Agência Nacional de Mineração. *Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas*. 30 p. Brasília. Ano Base 2019. ANM, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE PESQUISA MINERAL (ABPM). *Alta de zinco e lítio impulsiona recuperação de projetos de mineração*. Notícias, jan/2021. Disponível em: <<http://www.abpm.net.br/noticia/alta-do-zinco-e-litio-impulsiona-recuperacao-de-projetos-de-mineracao>>. Acesso em: mar/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE PESQUISA MINERAL (ABPM). *Votorantim Metais vende participações em projetos de zinco*. Notícias, nov/2014. Disponível em: <<http://www.abpm.net.br/noticia/votorantim-metais-vende-participacoes-em-projetos-de-zinco>>. Acesso em: mar/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS METAIS PRECIOSOS (ABRAMP). *Do ouro ao ferro, minérios são imprescindíveis em nosso dia a dia*. Disponível em: <<https://www.abramp.org.br/noticias/do-ouro-ao-ferro-minerios-sao-imprescindiveis-em-nosso-dia-a-dia/>>. Acesso em: mar/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS METAIS PRECIOSOS (ABRAMP). *Garimpeiros poderão extrair ouro de forma legalizada na Região de Aripuanã*. Notícias, jun/2020. Disponível em: <<https://www.abramp.org.br/noticias/garimpeiros-poderao-extrair-ouro-de-forma-legalizada-na-regiao-de-aripuanã/>>. Acesso em: mar/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS METAIS PRECIOSOS (ABRAMP). *Garimpeiros de Aripuanã se unem para criar Cooperativa*. 2019 Disponível em: <<https://www.abramp.org.br/noticias/garimpeiros-de-aripuanã-se-unem-para-criar-cooperativa/>>. Acesso em: mar/2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS METAIS PRECIOSOS (ABRAMP). *O Dia do Meio Ambiente e a sustentabilidade humana*. Notícias, jun/2020. Disponível em: <<https://www.abramp.org.br/noticias/o-dia-do-meio-ambiente-e-a-sustentabilidade-humana/>>. Acesso em: mar/2021.

ASTM INTERNATIONAL C162-05. *Standard Terminology of Glass and Glass Products*. 2015.

AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. *Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions using a Modification of the Kissinger Method*. *Journal of Thermal Analysis*, vol. 13, pp. 283-292, 1978.

AVRAMI, M. *Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change III*. *J. Chem. Phys.* 9, 177. 1941.

AVRAMI, M. *Kinetics of Phase Change I. General Theory*. *J. Chem. Phys.* 7, 1103. 1939.

AVRAMI, M. *Kinetics of Phase Change II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. *J. Chem. Phys.* 8, 212. 1940.

BEALL, G. H. *Dr. S. Donald (Don) Stookety (1915-2014): Pionnering Researcher and Adventurer*. *Frontiers in Materials* v.3 article 37, 2016.

BERGER, M.; SONDEREGGER, T.; ALVARENGA, R.; BACH, V.; CIMPRICH, A.; DEWULF, J.; FRISCHKNECHT, R.; GUINEÉ, J.; HELBIG, C.; HUPPERTZ, T.; JOLLIET, O.; MOTOSHITA, M.; NORTHEY, S.; PEÑA, C.A.; RUGANI, B.; SAHNOUNE, A.; SCHRIJVERS, D.; SCHULZE, R.; SONNEMANN, G.; VALERO, A.; WEIDEMA, B. P.; YOUNG, S. B. *Mineral resources in life cycle impact assessment – part II: recommendations on application-dependent use of existing methods and on future method development needs*. *The International Journal of Life Cycle Assessment* v. 25 p. 798-813. 2020.

BEVERIDGE, P.; DOMÉNECH, I.; PASCUAL, E. *O Vidro*. Editora Estampa 1ª ed. Lisboa, 2004.

BRANDA, F. *Nucleation and crystal growth in inorganic glass-forming systems. A DTA study*. *Thermochimica Acta* 203, 373-378 p. 1992.

BRASIL. Lei 14066, 30 de setembro de 2020. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/lei-n-14.066-de-30-de-setembro-de-2020-280529982>>. Acesso em: mar/2021.

BRASIL. MME. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/desempenho-do-setor-mineral-em-2020-supera-expectativas-e-contribui-para-impulsionar-a-retomada-da-economia>>. Acesso em: mar/2021.

BRASIL. MME. Ministério de Minas e Energia. *Programa Mineração e Desenvolvimento: Plano de Metas e Ações 2020/2023*. Portaria MME n° 354 de 28 de setembro de 2020. 2020.

BRITANNICA ACADEMIC. *Radio telescope*. Encyclopædia Britannica. 2020. Disponível em: [academic-eb-britannica.ez29.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/radio-telescope/62417](http://academic-eb-britannica.ez29.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/radio-telescope/62417). Acesso em: fev. 2021.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH D.G. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons 3<sup>rd</sup> ed. 2008.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química*. Editora LTC, 1<sup>a</sup> ed. 1995.

CHIHULY, D.; BREMSER, S.E. *Chihuly Courtyards*. Honolulu Academy of Arts, 1992.

COEY, J. M. D.; GHOSE, S. *Magnetic Order in Hedenbergite: CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>*. Solid State Communications v. 53 n° 2 p. 143-145, 1985.

DEUBENER, J.; ALLIX, M.; DAVIS, M. J.; DURAN, A.; HÖCHE, T.; HONMA, T.; KOMATSU, T.; KRÜGER, S.; MITRA, I.; MÜLLER, R.; NAKANE, S.; PASCUAL, M. J.; SCHMELZER, J. W. P.; ZANOTTO, E. D.; ZHOU, S. *Updated definition of glass-ceramics*. Journal of Non-Crystalline Solids 501 3-10p. 2018.

ELIA, V; GNONI, M. G; TORNESE, F. *Measuring circular economy strategies through index methods: A critical analysis*. Journal of Cleaner Production, 142 pp. 2741-2751. 2017.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION; GRANTA DESIGN; LIFE. *Circularity Indicators: An Approach to Measuring Circularity. Methodology*. Disponível em: <http://www.ellenmacarthurfoundation.org/circularity-indicators/>. Acesso em: 13 fev. 2020.

FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D.; YURITSYN, N. S.; SCHMELZER, J. W. P. *Homogeneous crystal nucleation in silicate glass: A 40 years perspective*. Journal of Non-Crystalline Solids 352 p. 2681-2714, 2006.

FONSECA, M. V. A.; MOTTA, C. F. C.; RODRIGUES, L. M.; SIQUEIRA, M. F.; MONTEIRO, J. K. L. S.; GOMES, R. A. M. *Uso de Rejeitos de Mineração como Matéria-Prima para Produção de Materiais Vitro-cerâmicos*. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte, 2019.

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*. 6<sup>th</sup> International Congress on Environment and Social Responsibility in Mining. Sustainablemining 2019 p. 1-8, 2019.

FONSECA, M. V. A.; OLIVEIRA, C. H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO, A. *Sintering and Crystallization Studies of Industrial Waste Glasses*. Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Congress on Applied Mineralogy, International Congress on Applied Mineralogy; 2004b; Águas de Lindóia, Brasil, p. 285-288.

FONSECA, M. V. A.; SANTOS, P.S. *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.

FONSECA, M. V. A.; SOUZA, J. J. F.; TORRES-TAPIA, E. C.; VUGMAN, N. V. *On the nature of the reflecting coat in glass ceramic produced from industrial waste: Mössbauer and ESR spectroscopy*. Journal of Materials Science Letters 14 p. 799-801, 1995.

FONSECA, M.V.A. *Reciclagem de Rejeitos Sólidos: Desenvolvimento, em escala de laboratório, de Materiais Vítreos a partir do Xisto Retortado de São Mateus do Sul, PR*. Orientador: Pérsio de Souza Santos. São Paulo : USP/Escola Politécnica, 1990, 224p. Tese. (Doutorado em Engenharia – Engenharia Química).

GUILLERMO, R. B.; NAVARRO, A. Z.; MONTIBELLER, C. C.; LEME, T. G. *Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: INOSSILICATOS*. Museu de Minerais, Minérios e Rochas Prof. Dr. Heinz Ebert, 2017. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/hedenberguita-hedenbergite/>. Acesso em: jul/2021.

HEIDE, K. *Thermal Analysis of Glass*. Thermochemica Acta 110. 419-425 p. 1987.

HÖLLAND, W.; BEALL, G. H.; *Glass-Ceramic Technology*. The American Ceramic Society, 2<sup>a</sup> Ed. 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Demanda por metais e minerais deve crescer*. Portal de Notícias IBRAM, jul/2017. Disponível em: <http://portaldamineracao.com.br/ibram/demanda-por-metais-e-minerais-deve-crescer/>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Ibram descarta risco de fechamento de operações no Brasil*. Portal de Notícias IBRAM, jul/2020. Disponível em: <http://portaldamineracao.com.br/ibram/ibram-descarta-risco-de-fechamento-de-operacoes-no-brasil/>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *IBRAM fala sobre plano para montar uma bolsa de ações do setor mineral*. Portal de Notícias IBRAM, dez/2019. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/ibram-fala-sobre-plano-para-montar-um-bolsa-de-acoes-do-setor-mineral/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Mineração expande faturamento e recolhe quase R\$ 50 bi em tributos e encargos*. Portal de Notícias IBRAM, fev/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/mineracao-expande-faturamento-e-recolhe-quase-r-50-bi-em-tributos-e-encargos/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Nexa diz que impacto do coronavírus ainda é incerto*. Portal de Notícias IBRAM, mar/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/nexa-diz-que-impacto-do-coronavirus-ainda-e-incerto/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Nexa investe US\$ 46 milhões no projeto Aripuanã no segundo trimestre de 2020*. Portal de Notícias IBRAM, ago/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/nexa-investe-us-46-milhoes-no-projeto-aripuana-no-segundo-trimestre-de-2020/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Nexa promove ‘Batalha de Galvanização’*. Portal de Notícias IBRAM, ago/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/nexa-promove-batalha-de-galvanizacao/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Nexa renova Agenda Social de 2020 para fortalecer redes comunitárias*. Portal de Notícias IBRAM, jul/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/nexa-renova-agenda-social-de-2020-para-fortalecer-redes-comunitarias/>>. Acesso em: mar/2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). *Setor Mineral tem incremento positivo em quase todos os indicadores no 3º trimestre*. Portal de Notícias IBRAM, out/2020. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/setor-mineral-tem-incremento-positivo-em-quase-todos-os-indicadores-no-3o-trimestre/>>. Acesso em: mar/2021.

JESUS, A; MENDONÇA, S. *Lost in Transition? Drivers and Barriers in the Eco-innovation Road to the Circular Economy*. Ecological Economics, 145 pp. 75-89. 2018.

KALMYKOVA, Y; SADAGOPAN, M; ROSADO, L. *Circular economy – From reviews of theories and practices to development implementation tools*. Resources, Conservation & Recycling, 135 pp.190-201. 2018.

- KELTON, K. E. *Estimation of the Nucleation Rate by Differential Scanning Calorimetry*. J. Am. Ceram. Soc. 75 2449-2452 p. 1992.
- KIRSCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. *Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions*. Resources, Conservation & Recycling, 127 p. 221-232, 2017.
- KISSINGER, H. E. *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry v.29, No 11 1702-1706. 1957.
- KLÖPPFER, W.; GRAHL, B. *Life Cycle Assessment (LCA). A Guide to Best Practice*. Wiley-VCH, 2014.
- KRISTENSEN, H. S; MOSGAARD, M. A; *A review of micro level indicators for a circular economy – moving away from the three dimensions of sustainability?* Journal of Cleaner Production, 243 pp. 118-531. 2020.
- LEWIS, S.L; MASLIN, M.A. *Defining Anthropocene*. Nature. Vol 519. p.p. 171-180. 2015.
- LINDER, M; SARASINI, S; van LOON, P. *A Metric for Quantifying Product-Level Circularity*. Journal of Industrial Ecology 21, No 3. 2017.
- MATUSITA, K.; SAKKA, S. *Kinetic Study on Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis – Criterion on Application of Kissinger Plot*. Journal of Non-Crystalline Solids 38 & 39 p. 741-746, 1980.
- MINISTÉRIO DA ECONOMIA (BRASIL). SECRETARIA ESPECIAL DE COMÉRCIO EXTERIOR E ASSUNTOS INTERNACIONAIS (SECINT). Disponível em: <<https://www.gov.br/produktividade-e-comercio-exterior/pt-br/assuntos/comercio-exterior/estatisticas/balanca-comercial-brasileira-acumulado-do-ano>>. Acesso em: mar/2021.
- MORAGA, G; HUYSVELD, S; MATHIEUX, F; BLENGINI, G. A; ALAERTS, L; van ACKER, K; de MEESTER, S; DEWULF, J. *Circular economy indicators: What do they measure?* Resources, Conservation & Recycling, 146 pp. 452-461. 2019.
- MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. *Welcome to the Glass Age*. International Journal of Applied Glass Science. 2016,
- NAVARRO, J. M. F. *Nucleación y cristalización em vidrios*. Bol. Soc. Esp. Cerám. v.7 No 4, 431-458. 1968.
- NAVARRO, J.M.F. *El Vidrio : Constitución, Fabricación, Propiedades*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Ceramica y Vidrio 667 p. 1985.

NIERO, M; KALBAR, P. P. *Coupling material circularity indicators and life cycle based indicators: A proposal to advance the assessment of circular economy strategies at the product level*. Resources, Conservation & Recycling, 140 pp. 305-312. 2019.

NIPPON ELECTRIC GLASS. Disponível em: <<https://www.neg.co.jp/en/product/cg/neoparie>>. Acesso em: jul/2021.

OGUNMAKINDE, O. E. *A Review of Circular Economy Development Models in China, Germany and Japan*. Recycling, 2019, 4, 27.

OLIVEIRA, C.H. 2000. *Reaproveitamento de Rejeitos Industriais Inorgânicos Sólidos: avaliação do potencial de desenvolvimento de materiais vítreos e vitro-cerâmicos*. Tese (Doutorado) – UFRJ, IQ.

p. 4.

PILOYAN, G. O.; RYABCHIKOV, I. D.; NOVIKOVA, O. S. *Determination of Activation Energies of Chemical Reactions by Differential Thermal Analysis*. Nature 5067, 1229 p. 1966.

PNRS. POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. LEI 12305, 02 de agosto de 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm)>. Acesso em: fev. 2020.

PNSB. POLÍTICA NACIONAL DE SEGURANÇA DE BARRAGENS. LEI 12334, 20 de setembro de 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/112334.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112334.htm)>. Acesso em: mar/2021.

POPOV, A. I. *What is glass?* Journal of Non-Crystalline Solids 502 pp. 249-250, 2018.

RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. *Glass-ceramics: Their production from wastes – A Review*. J Mater Sci 41 p.733-761. 2006.

REIKE, D; VERMEULEN, W. J. V; WITJES, S. *The circular economy: New or Refurbished as CE 3.0? – Exploring Controversies in the Conceptualization of the Circular Economy through a Focus on History and Resource Value Retention Options*. Resources, Conservation & Recycling, 135 pp. 246-264. 2018.

RINCON, J. Ma. *Principles of Nucleation and Controlled Crystallization of Glasses*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 31: 3-4, 309-357. 1992.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). *Estudos da CPRM aponta jazimentos de ouro, diamante, ametista e metais básicos em Aripuanã (MT)*. Portal de Notícias IBRAM, jun/2020. Disponível em: <<https://www.cprm.gov.br/publique/Noticias/Estudo-da-CPRM-aponta-jazimentos-de-ouro%2C-diamante%2C-ametista-e-metais-basicos-em-Aripuanã%28MT%29-6270.html>>. Acesso em: mar/2021.



- SONDEREGGER, T.; BERGER, M.; ALVARENGA, R.; BACH, V.; CIMPRICH, A.; DEWULF, J.; FRISCHKNECHT, R.; GUINEÉ, J.; HELBIG, C.; HUPPERTZ, T.; JOLLIET, O.; MOTOSHITA, M.; NORTHEY, S.; RUGANI, B.; SCHRIJVERS, D.; SCHULZE, R.; SONNEMANN, G.; VALERO, A.; WEIDEMA, B. P.; YOUNG, S. B. *Mineral resources in life cycle impact assessment – part I: a critical review of existing methods*. The International Journal of Life Cycle Assessment v. 25 p. 784-797. 2020.
- STAHEL, W.R. *Comment: Circular Economy*. Nature. Vol 531. p.p. 435-438. 2016.
- STEFFEN, W.; RICHARDSON, K; ROCKSTRÖM, J; CORNELL, S. E.; FETZER, I.; BENNETT, E. M. BIGGS, R.; CARPENTER, S. R.; DE VRIES, W.; DE WIT, C. A.; FOLKE, C.; GERTEN, D.; HEINKE, J.; MACE, G. M.; PERSSON, L. M.; RAMANATHAN, V.; REYES, B.; SÖRLIN, S. *Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet*. Science 347, Edição 6223. 2015.
- STRNAD, Z. *Glass-Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glasses*. Glass Science and Technology 8. Elsevier. 1986.
- TGP America. Disponível em: <https://www.tgpamerica.com/products/glass/neoparies-It/>. Acesso em: jul/2021.
- THE WORLD BANK DATA. *Current Dollar*. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.CD>>. Acesso em: fev. 2020.
- THE WORLD BANK DATA. *Purchasing Power Parity*. Disponível em: <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.PP.CD>>. Acesso em: fev. 2020.
- UHLMANN, D. R. *A kinetic treatment of glass formation*. J. Non-Cryst. Solids 7 337–348p. 1972.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). Disponível em: <https://www.unep.org/circularity>>. Acesso em: mar/2021.
- UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs, Population Division. *World Population Prospects 2019: Highlights* (ST/ESA/SER.A/423). 2019.
- UNITED NATIONS. Sustainable Development: *Cities*. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/cities/>>. Acesso em: fev. 2020.
- UNITED NATIONS. Sustainable Development: *Hunger*. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/hunger/>>. Acesso em: fev. 2020.
- UNITED NATIONS. Sustainable Development: *Poverty*. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/poverty/>>. Acesso em: fev. 2020.
- UNITED NATIONS. Sustainable Development: *Water and sanitation*. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/water-and-sanitation/>>. Acesso em: fev. 2020.
- UNITED NATIONS. *World Economic Situation and Prospects 2019*.
- VASCONCELOS, Y. *Muito além do vidro*. Revista Pesquisa. FAPESP ed.76. 2002.

VENTURELLI, C. *Heating Microscopy and its Applications*. Cambridge University Press 11 p. 20-25, 2011.

VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*. Springer Link, 1939.

WEETMAN, C. *A circular economy handbook for business and supply chains: repair, remake, redesign, rethink*. Autêntica Business©, 2019.

WEINBERG, M.C.; BERNIE, D.P. III; SHNEIDMAN, V.A. *Crystallization kinetics and the JMAK equation*. Journal of Non-Crystalline Solids 219: 89 – 99. 1997.

WORLD ECONOMIC FORUM; ACCENTURE. *Beyond Supply Chains Empowering Responsible Value Chains*. Industry Agenda. Janeiro, 2015.

ZANOTTO, E. D. *A bright future for glass-ceramics*. American Ceramic Society Bulletin vol. 89, N°8 p. 18-27. 2010.

ZANOTTO, E. D. *Crystallization of Liquids and Glasses*. Brazilian Journal of Physics, vol. 22, No 2 77-84. 1992.

ZANOTTO, E. D.; COUTINHO, F. A. B. *How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table?* Journal of Non-Crystalline Solids 347 pp. 285-288, 2004.

ZANOTTO, E. D.; GALHARDI, A. *Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass*. Journal of Non-Crystalline Solids 104 73-80 p. 1988.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. A. *Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass*. Journal of Non-Crystalline Solids 104 70-72 p. 1988.

ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. *Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 74 373-394p. 1985.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate*. Journal of Non-Crystalline Solids 471 490-495p. 2017.

ZANOTTO, E. D.; MÜLLER, E. *A simple method to predict the nucleation mechanism in glass*. Journal of Non-Crystalline Solids 130 pp. 220-221, 1991.

ZHU, J; FAN C; SHI, H; SHI, L. *Efforts for a Circular Economy in China: A Comprehensive Review of Policies*. Journal of Industrial Ecology. 2018.