VALORIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO ATRAVÉS DE ATIVAÇÃO MECANOQUÍMICA PARA USO COMO SUBSTITUTO DO CLÍNQUER

VALORIZATION OF MINING TAILINGS THROUGH MECHANO-CHEMICAL ACTIVATION FOR USE AS A CLINKER SUBSTITUTE

Bruna L. F. Brito
Circlua | Belo Horizonte, MG | bruna.brito@circlua.com.br

Márlon Longhi
Circlua | Belo Horizonte, MG | marlon.longhi@circlua.com.br

Thainá Oliveira
Circlua | Belo Horizonte, MG | thaina.oliveira@circlua.com.br

Sarah Danieli
Circlua | Belo Horizonte, MG | sarah.danieli@circlua.com.br

Resumo

Rejeitos de mineração possuem alguns minerais que, ao serem incorporados ao cimento, têm potencial para substituir parcialmente o clínquer. Para isto estes devem ser ativados, e a calcinação é o método mais comum. No entanto, uma alternativa promissora ao processamento térmico é a ativação mecanoquímica. Este estudo investigou a ativação mecanoquímica de diferentes argilominerais provenientes de resíduos de mineração, comparando sua eficiência com a calcinação e avaliou os efeitos na pozolanicidade. Os resultados demonstraram que a ativação mecanoquímica possibilita a ativação dos materiais avaliados, podendo ainda ser mais efetiva que o processamento térmico para alguns casos, além de potencialmente mais sustentável. Os resultados indicam MCS com índice de atividade pozolânica adequados em relação a normativa.

Palavras-chave: Ativação mecanoquímica; Rejeito de mineração; Material cimentício suplementar; Cimento.

ABSTRACT

Mining waste has some minerals that, when incorporated into cement, have the potential to replace the clinker partially. To do this, they must be activated, calcination being the most common method. However, a promising alternative to thermal processing is mechano-chemical activation. This study investigated the mechanochemical activation of different clay minerals from mining waste, comparing its efficiency with calcination and evaluating the effects on pozzolanicity. The results showed that mechanochemical activation enables the activation of the materials evaluated and may even be more effective than thermal processing in some cases, potentially more sustainable. The results indicate that MCS has an adequate pozzolanic activity index relative to the standard.

Keywords: Mechanochemical activation; mining waste; supplementary cementitious materials; cement.

1 INTRODUÇÃO

Rejeitos e estéreis de mineração são subprodutos gerados pela extração mineral. A produção de minério de ferro no Brasil atingiu 378,5 Mt em 2023 (Schenk, 2024). Nesse mesmo ano, a Vale, registrou a geração de 330,9 Mt de rejeitos e estéreis associados ao minério de ferro (Vale, 2024), o que configura grande massa de material considerado passiva ambiental, necessita de adequada destinação e gera elevado custo de manutenção.

A busca por soluções sustentáveis na indústria cimenteira tem se intensificado e visa a redução de impactos ambientais e a otimização do uso de recursos naturais. Uma das soluções mais promissoras é a ampliação do uso de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS). Os MCSs são minerais reativos que, de forma geral, quando combinados ao cimento, promovem uma melhoria nas suas propriedades, como resistência,

durabilidade e sustentabilidade. Parte do seu benefício ambiental está relacionado com o potencial para substituir uma parcela do clínquer, que é o material de maior impacto ambiental dentro da composição do cimento. Esses materiais são ricos em sílica e alumina, que, ao serem ativados, reagem com o hidróxido de cálcio, resultante da hidratação das fases silicato presente no cimento, formando produtos hidratados que contribuem para a resistência mecânica e durabilidade dos materiais cimentícios e seus derivados. Nesse contexto, a produção de MCS a partir de rejeitos e estéreis de mineração surge como uma alternativa promissora. Esses resíduos são geralmente argilominerais que podem ser transformados em componentes de alto valor agregado para a produção de concretos e outros produtos de construção. Para uso como MCS, as argilas tradicionalmente precisam passar por um processo de ativação térmica, usualmente entre 700 °C e 800 °C, que pode ser feito em fornos rotativos ou *flash calciner*, demandando uma fonte de energia térmica. Nesse processo ocorre a desidroxilação da argila, deixando o rejeito com uma estrutura amorfa mais reativa para potencializar seu uso. Uma nova opção de beneficiamento, que elimina a necessidade deste processamento térmico, e portando, a demanda de energia térmica associada, é a ativação mecanoquímica. Essa ativação consiste em um processo de moagem de alta intensidade que, devido à elevada energia mecânica imposta ao material, possibilita a transformação molecular, deixando o material com as características adequadas para ser utilizado como MCS. Este novo processo tende a ser mais benéfico em termos ambientais, uma vez que os combustíveis tradicionalmente utilizados para processos térmicos são fósseis, e, em contrapartida, o processo de moagem pode ser totalmente eletrificado, tendo benefícios especialmente se a matriz energética for majoritariamente renovável, a exemplo da brasileira (Empresa de Pesquisa Energética, 2025). A ativação mecanoquímica permite ativar materiais que tradicionalmente não possuem uma ativação tão efetiva por meios térmicos (Mañosa et al., 2024). Além disso, fases tradicionalmente encontradas em rejeito de mineração, como quartzo e ferro, são consideradas benéficas para ativação mecanoquímica, uma vez que podem atuar como corpos moedores durante o processo, aprimorando-o ainda mais (Zhang et al., 2022). Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar, em termos da desidroxilação efetiva dos argilominerais, a ativação mecanoquímica de resíduos de mineração e sua utilização como MCS, comparando com os resultados obtidos por ativação térmica.

2 METODOLOGIA

Para um estudo amplo da gama de rejeitos da mineração, foram selecionados quatro estéreis de mineração, de características geológicas distintas, encontrados nas regiões com maior atividade mineradora do Brasil: serra de carajás e quadrilátero ferrífero, e um rejeito produzido através do processo de flotação, que tem uma geração anual de mais de 200 Mt (Vale, 2024). Os rejeitos foram secos e britados até um diâmetro menor que 2 mm. As amostras foram caracterizadas quimicamente por fluorescência de raio X e a mineralogia foi determinada por difração de raio X (DRX) usando o método de refinamento Rietveld, empregando o software JADE e o banco de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD, PDF5+) o teor de caulinita também foi determinado por análise termogravimétrica (TGA) na faixa de temperatura de 400°C a 700°C. Os resultados encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1: Caracterização química e mineralógica dos rejeitos

Elemento	E-CGQ	R-HQC	E-MQG	E-CQ	E-CG
SiO_2	46,45	55,94	69,5	41,3	32,86
Al_2O_3	23,92	6,59	19,2	35	26,83
Fe_2O_3	17,64	32,6	4,8	10,3	25,39
CaO	0,03	0,02	-	-	0,15
MgO	0,01	0,14	0,4	0,16	0,27
TiO_2	2,85	0,15	0,4	1,5	1,9
P_2O_5	0,51	0,33	0,1	0,1	0,4
Na_2O	0,12	0,13	0,2	0,16	0,16
K_2O	-	0,2	4,5	0,1	0,07
MnO	-	-	0	0,03	0,29
Perda ao fogo (%)	10,38	4,73	2,6	13,3	13,47
Caulinita (DRX)	56,1	15,8	6,53	76,3	68,2
Quartzo (DRX)	20,7	48,1	15,13	10,66	-
Muscovita (DRX)	-	-	69,8	-	-
Hematita (DRX)	0,7	11,7	-	7,32	-
Goetita (DRX)	20,7	24,4	8,3	4,18	31,6
Caulinita (TGA)	48,1	15,1	6,53	74,04	67,23

* E – Estéril; R- Rejeito; C-Caulinita; Q- Quartzo; M- Muscovita; H- Hematita; G- Goetita.

Para a moagem mecanoquímica, os materiais foram moídos em moinho planetário de bolas a 600 RPM por 120 min e 180 min com grau de enchimento mássico de 1:3 (material:carga de bolas). As amostras moídas foram analisadas por TGADRX, granulometria a laser e seu desempenho foi avaliado pelo ensaio de Índice de Atividade Pozolânica (IAP) (ABNT, 2014). Os resultados das amostras ativadas mecanoquimicamente foram comparados com o mesmo material calcinado em mufla a 800 °C por 3h.

3 RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta os resultados do teor de caulinita, nos casos que ela é o material reativo majoritário, e teor de muscovita para o material E-MQG; o cálculo da conversão de argilominerais em relação ao material cru e a granulometria do material cru britado, do material após o processo de moagem e após a calcinação.

Tabela 2: Taxa de conversão de caulinita/muscovita e granulometria a laser dos materiais após moagem mecanoquímica e calcinação

Material	Condição	Caulinita/Muscovita (%)	Conversão (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Dm (µm)
E-CGQ	Cru	48,1	-	2,92	20,26	63,21	28,95
	M120	13,8	71%	1,65	15,34	47,62	21,87
	M180	13,0	73%	1,76	15,76	47,11	22,03
	Calc	5,0	92%	1,38	11,61	42,51	18,14
R-HQC	Cru	15,2	-	1,16	9,52	41,63	16,42
	M120	4,1	73%	0,75	7,10	26,53	11,34
	M180	3,8	75%	0,68	6,27	26,77	10,99
	Calc	1,2	92%	2,33	14,06	86,43	31,83
E-MQG	Cru	69,8	-	1,99	9,92	40,83	17,13
	M120	16,75	76%	1,77	16,71	50,43	23,26
	M180	10,79	85%	2,17	16,42	49,05	22,89
	Calc	34,36	51%	1,29	8,81	49,93	18,31
E-CQ	Cru	74,0	-	4,49	20,18	50,32	25,71
	M120	33,3	61%	1,65	12,66	48,73	20,59
	M180	20,4	80%	2,13	17,21	52,86	24,15
	Calc	1,7	97%	4,08	16,24	37,25	19,92
E-CG	Cru	67,2	-	5,44	16,12	40,11	20,85
	M120	26,1	61%	1,66	13,00	39,75	18,08
	M180	24,7	63%	1,46	13,36	49,09	20,93
	Calc	1,8	97%	6,08	17,55	43,23	22,57

Figura 1: DRX dos materiais após moagem mecanoquímica e calcinação

Como pode ser visto, os materiais tiveram diferentes comportamentos durante o processo de moagem de alta energia, atingindo conversões distintas, isto se deve às diferentes mineralogias e teores dos minerais, que podem facilitar ou não este processo. No geral, nas condições estudadas, obteve-se menor grau de conversão do material moído em relação ao material calcinado. As amostras E-MQG e E-CQ apresentaram aumento da conversão com o aumento do tempo de 120 min para 180 min, já os outros resíduos apresentaram conversões similares entre os dois tempos. Ao contrário do que se imagina, a moagem de alta energia não diminuiu significativamente o tamanho das partículas. Apesar do processo de cominuição, a alta energia somada a umidade liberada pelo material durante o processo, faz com que inicialmente as partículas se aglomerem com o processo de moagem. Assim, conclui-se que, mesmo sendo um processo de moagem de alta intensidade, ele pode não interferir de forma expressiva no aumento da área superficial e consequente demanda d'água.

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras, comparando a amostra crua, após o processo térmico e após o mecânico. Pode se verificar pela diminuição do pico da caulinita ou muscovita a efetividade do processo de moagem mecanoquímica. No caso do estéril E-MCG, em virtude da presença majoritária de muscovita, observa-se, como esperado, que a temperatura de calcinação empregada não é efetiva para sua desidroxilação, enquanto a moagem mecanoquímica foi apresentando-se como uma alternativa mais adequada para este tipo de mineral.

A Figura 2 mostra o resultado de índice de atividade pozolânica, comparando as amostras calcinadas e moídas. Os materiais E-CGC, E-CQ e E-CG quando calcinados apresentaram IAP acima de 90%. O material E-MQG calcinado apresentou 58% da resistência do cimento, porém ao ser moído por 180 min, seu IAP aumentou para 95%. Todas as amostras moídas por 180 min apresentaram atividade pozolânica, isto é devido além do efeito químico de transformação da caulinita e muscovita em estruturas reativas, como visto pela desaparecimentos dos seus picos no DRX, também ao efeito físico de aumento na proporção de borda: área de superfície basal área de superfície basal (Marsh et al., 2024)

Figura 1 – Difratogramas dos 5 resíduos estudados crus e ativados mecanicamente e termicamente.

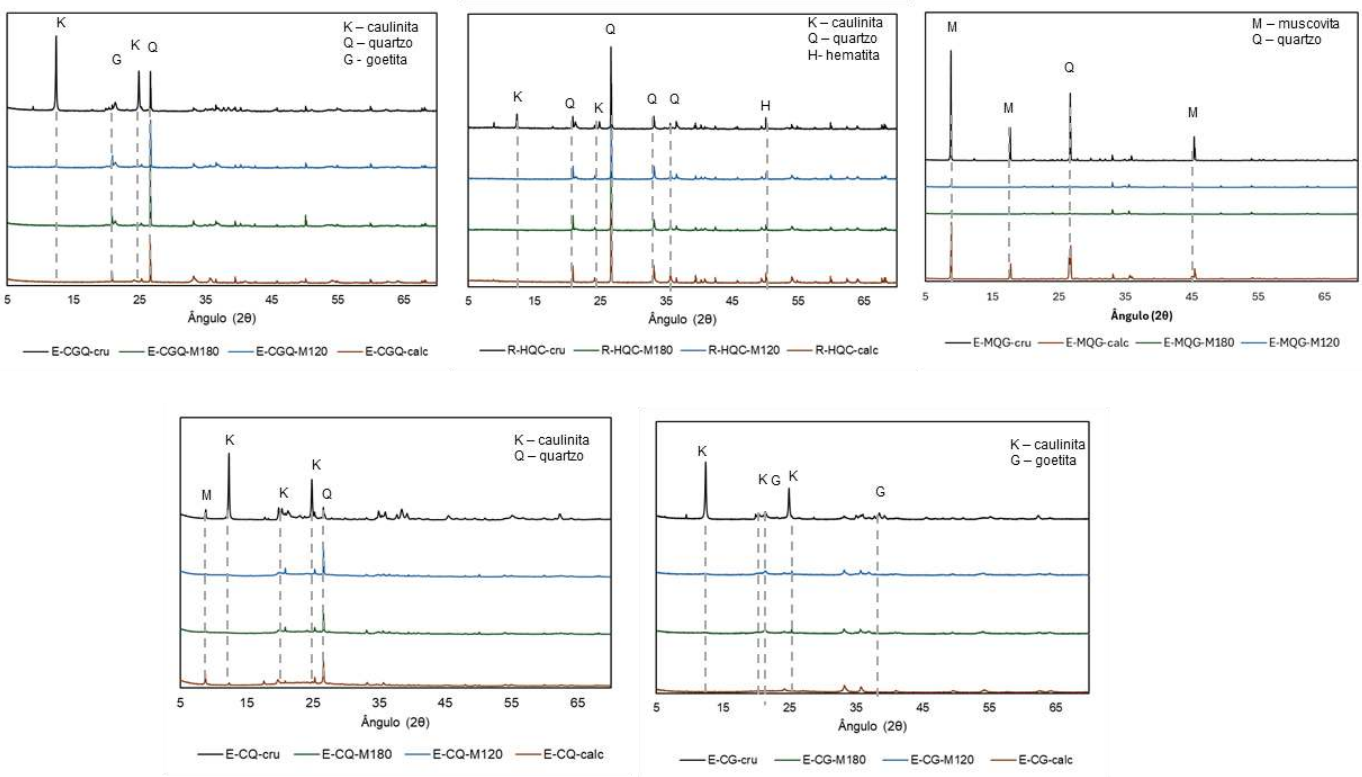
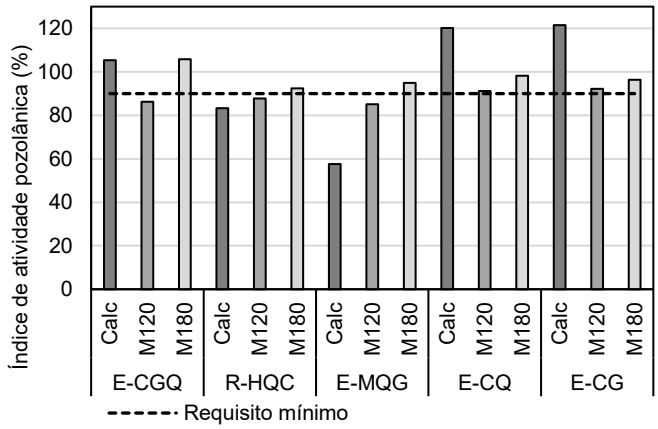


Figura 2 – IAP dos 5 materiais provenientes de rejeitos de mineração ativados mecanicamente e termicamente



4 CONCLUSÃO

A moagem mecanoquímica mostrou-se efetiva na desidroxilação de argilominerais com predominância tanto de caulinita como muscovita, sendo particularmente mais benéfico para muscovita, tendo em vista que sua ativação térmica demanda temperaturas acima de 1000 °C. Com o ajuste de tempo de moagem, esse processamento conferiu atividade pozolânica adequada em relação aos requisitos normativos a todos os materiais estudados.

REFERÊNCIAS

ABNT. (2014). Materiais pozolânicos-Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. www.abnt.org.br

Mañosa, J., Alvarez-Coscojuela, A., Marco-Gibert, J., Maldonado-Alameda, A., & Chimenos, J. M. (2024). Enhancing reactivity in muscovitic clays: Mechanical activation as a sustainable alternative to thermal activation for cement production. Applied Clay Science, 250. https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107266

Schenk, A. C. D. (2024). Com faturamento estável, a previsão de investimentos do setor mineral aumentou, segundo levantamento do Ibram. https://revistamineracao.com.br/2024/01/31/faturamento-setor-mineral-brasileiro-2023/

VALE, Gestão de resíduos, Disponível em: https://vale,com/pt/esg/gestao-de-residuos, 2024, Acesso em: 19 dez, 2024

Zhang, Y., Liu, B., Gu, X., Nehdi, M. L., & Zhang, L. V. (2022). Mechanochemical activation of iron ore tailing-based ternary supplementary cementitious materials. Construction and Building Materials, 346. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128420