



## COMPARAÇÃO DO USO DE NaOH E KOH NA ATIVAÇÃO ALCALINA DE ESTÉRIL DE MINERAÇÃO DE FERRO

FILIZZOLA, M.<sup>1</sup>, SEDIRA, N.<sup>2</sup>, LAMEIRAS, F.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEM).  
e-mail: filizzolamarina@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade da Beira Interior (UBI), Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura, Centre of Materials and Building Technologies (C-MADE)

<sup>3</sup>Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEM)

### RESUMO

O processo de beneficiamento de minério de ferro produz, como efeito colateral, grande quantidade de rejeitos e estéreis. Este estudo teve como objetivo comparar ligantes produzidos pela ativação alcalina do estéril de mineração de ferro, calcinado, Metakflex<sup>®</sup> por meio de duas soluções ativadoras diferentes, sendo a primeira solução a base de silicato de sódio e hidróxido de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH) e a segunda, solução a base de silicato de sódio e hidróxido de potássio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e KOH). Os dois tipos de ligantes produzidos foram comparados quanto a sua resistência à compressão aos 1, 7, 14 e 28 dias de cura. Os resultados das análises indicaram que a resistência a compressão dos ligantes obtidos por ativação alcalina do estéril com a solução a base de KOH foi maior do que a dos ligante produzido com a solução contendo NaOH. Verificou-se também que o tempo de cura favoreceu o aumento da resistência à compressão dos ligantes produzidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ativação alcalina, Estéril, Minério de ferro, NaOH, KOH

### ABSTRACT

The iron ore beneficiation process produces large quantity of waste. This study aimed to compare binders produced by alkaline activation of the calcined iron ore overburden, Metakflex<sup>®</sup>, by two different activating solutions, the first being sodium silicate and sodium hydroxide (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and NaOH) and the second, sodium silicate and potassium hydroxide solution (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and KOH). The two types of binders produced were compared for their compression strength at 1, 7, 14 and 28 days of cure. The results of the analyzes indicated that the compressive strength of the binders obtained by alkaline activation of the overburden with the KOH solution was higher than that of the binder produced with the solution containing NaOH. It has also been found that the curing time favors the increase in the compressive strength of the binders produced.

**KEYWORDS:** Alkaline Activation, Overburden, Iron ore, NaOH, KOH.

---

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de se prevenir possíveis danos causados por processos produtivos impulsiona o desenvolvimento de alternativas e tecnologias que possibilitem melhorar a eficiência do processo sem desprezar o compromisso com o meio ambiente. Nesta circunstância, os ligantes obtidos por ativação alcalina vem se destacando por suas boas propriedades físicas e químicas, como elevada durabilidade e resistência mecânica, resistência a ataques químicos e ao fogo e a mudanças bruscas de temperatura (BAKHAREV, 2005). Outra vantagem é apresentada por esses ligantes é o custo de produção relativamente baixo, uma vez que, em geral, são produzidos a partir de materiais fonte de aluminossilicatos (MURILLO *et al.*, 2017). Esses materiais incluem, além de minerais de aluminossilicatos, que são abundantes na crosta terrestre, resíduos industriais como cinzas volantes, escória de alto forno, entre outros (XU e VAN DEVENTER, 2002). Além disso, o processo de produção desses ligantes não requer grandes quantidades de energia, uma vez que pode ser curado a temperaturas abaixo de 100 ° C (SALMAN *et al.*, 2014).

Todas as propriedades dos ligantes álcali ativados, assim como sua viabilidade econômica, favorecem a sua utilização em diferentes setores industriais, contribuindo para o aumento de produtividade associado à diminuição dos impactos ambientais dos processos.

Dentre suas diversas utilidades, a principal aplicação dos ligantes obtidos por ativação alcalina é no setor da engenharia civil, atuando como alternativa ao cimento Portland. Estudos apontam inúmeras vantagens dos ligante álcali ativados em relação ao cimento convencional, como menor emissão de CO<sub>2</sub> e inferior consumo de energia em sua produção (HASANBEIGI *et al.*, 2012).

Em geral, os ligantes álcali ativados são obtidos pela ativação alcalina de materiais ricos em SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O mecanismo de síntese desse produto inicia-se com a dissolução do Al e Si do precursor em meio alcalino. Na próxima etapa, ocorre a orientação das espécies dissolvidas, seguida de polimerização e endurecimento do ligante formado (DAVIDOVITS, 1994).

Na produção dos aglomerantes álcali ativados, as principais matérias primas utilizadas são materiais ricos em minerais que contêm SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que tenham sido submetidos a tratamento térmico, tornando o material amorfo e conseqüentemente mais reativo. Os principais materiais utilizados são resíduos industriais como cinzas volantes, pozolanas naturais e argilas calcinadas (PROVIS e BERNAL, 2014).

As empresas de mineração buscam tecnologias que possibilitam o aproveitamento de seus rejeitos e estéril e sua transformação em matéria prima para a fabricação de produtos que podem ser aplicados em outras áreas, por exemplo na produção de concreto, argamassa, cerâmica, blocos e tijolos.

Nesse contexto, esta pesquisa se propôs a analisar a viabilidade de aplicação do material, estéril de mineração de ferro, calcinado, denominado Metakflex<sup>®</sup>, como matéria prima para a produção de ligantes álcali ativados.

Os ligantes foram produzidos a partir da ativação alcalina do estéril usando duas soluções ativadoras diferentes, sendo a primeira solução a base de silicato de sódio e hidróxido de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e NaOH) e a segunda, solução a base de silicato de sódio e hidróxido de potássio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e KOH). Comparou-se a resistência à compressão dos dois tipos de ligantes produzidos após 1, 7, 14 e 28 dias de cura.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Precursor

Neste estudo utilizou-se como material precursor o estéril de mineração de ferro calcinado, previamente submetido ao processo de calcinação rápida (flash), patenteado como Metakflex® (GAMA, 2003).

A curva de distribuição granulométrica da fração retida do estéril de minério de ferro foi obtida pelo analisador de tamanho de partículas a laser marca Cilas, modelo 1064L. O precursor também foi caracterizados quanto à sua composição mineralógica por difratometria de raios X. O equipamento utilizado para esta técnica foi difratômetro de raios X Rigaku semi-automático, modelo Geigerflex. A composição química elementar do material foi detectada por análise de fluorescência de raios x, modelo EDX 720 – marca Shimadzu.

### 2.2 Ativador alcalino

Para a ativação alcalina do precursor foram testadas as seguintes soluções:

- Solução formada pela mistura de uma solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e outra de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) 10M;
- Solução contendo silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e solução de hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$  10M).

Essas soluções foram preparadas com uma relação de silicato/ hidróxido igual a 2:1 em massa, baseada em estudos preliminares (SEDIRA et al., 2018).

As soluções de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio foram preparadas 24 horas antes dos experimentos. O silicato de sódio usado foi fornecido por Sulfal Química Limitada (composto por 32,6% de  $\text{SiO}_2$ , 15,0% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 52,7% de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.3.Preparação do ligante

A síntese do ligante foi realizada a partir da mistura do material precursor com as soluções ativadoras, em temperatura ambiente, possibilitando a formação de pastas, como indicado na Tabela 1. Em todas as misturas, a razão entre o precursor e a solução ativadora foi determinada de modo que todas as composições atingissem as proporções molares  $\text{Al/Na} = 2,07$  e  $\text{Si/Al} = 0,75$ .

Tabela 1- Composição dos ligantes produzidos

Ligante	Precursor	Ativador alcalino
Tipo 1	Estéril de minério de ferro	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$
Tipo 2	Estéril de minério de ferro	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$

Os ligantes produzidos foram manualmente moldadas em moldes cúbicos com dimensões de 2,0 cm. Após a moldagem os corpos de prova produzidos foram curados em estufa a 60 °C por 24 h, seguidos de cura em temperatura ambiente por 1, 7, 14 e 28 dias.

## 2.4. Ensaio de resistência à compressão

Os corpos de prova produzidos foram submetidos à ensaios resistência à compressão utilizando uma prensa hidráulica com aplicação de força axial. Observou-se a tensão de ruptura de cada amostra. Para a execução dos ensaios as amostras tiveram as superfícies planas lixadas. Em seguida realizou-se a medição e pesagem de cada amostra. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em três corpos de prova de cada composição investigada para cada idade, 1,7, 14 e 28 dias.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do precursor

A curva de distribuição granulométrica da fração retida do estéril é mostrada na Fig 1. O tamanho médio de partícula ( $d_{50}$ ) foi determinado em 17,26  $\mu\text{m}$ .

O difratograma de raios X do estéril (Fig. 2) indicou a presença de picos de difração correspondentes às fases cristalinas: muscovita, caulinita, quartzo, rutilo e hematita. No gráfico, verifica-se também notável existência de ruídos que pode estar associado à presença de fases amorfas no material.

A composição química elementar do material, detectada por análise de fluorescência de raios x, é apresentada na tabela 2. Nota-se que o estéril analisado é rico em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que indica a presença de minerais de aluminossilicatos no material estudado.

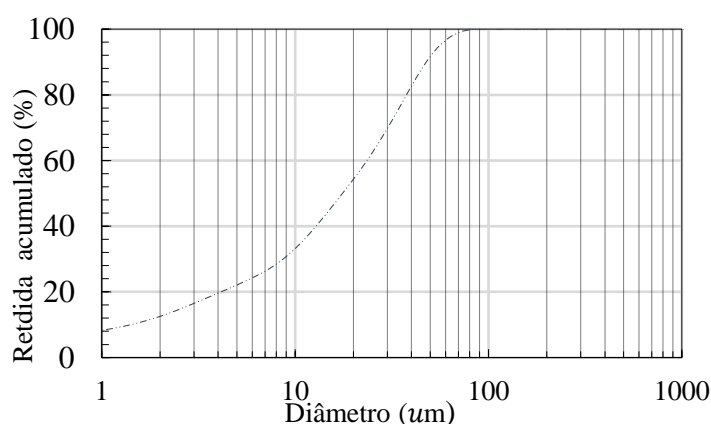


Figura 1- Análise granulométrica do estéril

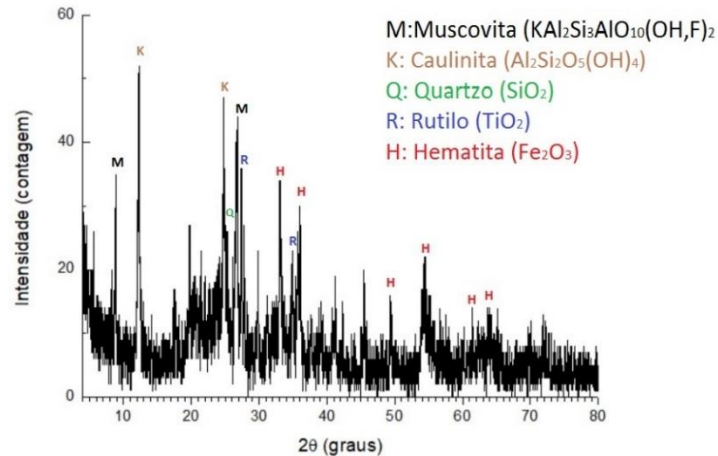


Figura 2- Difratograma de raios X do estéril

Tabela 2- Composição química do estéril determinado por análise FRX

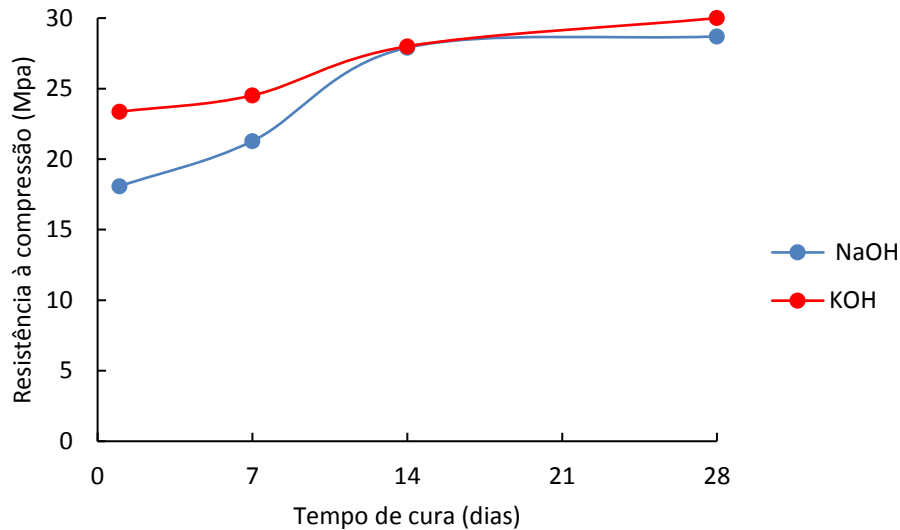
Oxídeos (Massa%)	Estéril de minério de ferro	Silicato de sódio
Na <sub>2</sub> O	-	30,7
SiO <sub>2</sub>	41.1	68,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.8	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.4	-
TiO <sub>2</sub>	5.7	-
K <sub>2</sub> O	2.5	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.6	-
MgO	0,3	-
MnO	0,3	-
BaO	0,1	-

### 3.2 Resistência à compressão

Os resultados da resistência à compressão dos ligantes produzidos pela ativação alcalina do estéril de mineração de ferro são mostrados na figura 3. Os ligantes tipo 1, produzidos com solução a base de KOH, após um dia de cura, apresentaram resistência à compressão de 23,4 MPa, que corresponde a 78% da resistência à compressão final, 30,0 Mpa após 28 dias de cura. Já os ligantes tipo 2, obtidos com solução a base de NaOH, apresentaram resistência à compressão de 18,1 MPa após 1 dia e 28,7 Mpa após 28 dias de cura, o que representa um aumento de 58% de ganho de resistência.

Ao observar a figura 3, nota-se que a resistência à compressão dos ligantes produzidos aumentou mais significante até 14 dias e mais lento após esse período.

Os ligantes obtidos com solução a base de KOH apresentaram maior resistência à compressão quando comparado aos ligantes produzidos com solução de NaOH. Fato semelhante é encontrado na literatura. XU e VAN DEVENTER (2000) observaram em seus estudos que minerais de aluminossilicatos apresentaram maior extensão de dissolução em solução NaOH, porém ligantes sintetizados com esses minerais e solução de KOH apresentam maiores valores de resistência a compressão.



**Figura 3- Resistência à compressão dos ligantes obtidos com diferentes soluções ativadoras e diferentes tempos de cura**

#### 4. CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo comparar a resistência à compressão de ligantes produzidos por meio da ativação alcalina de estéril de minério de ferro calcinado, por meio de duas soluções ativadoras distintas. Os resultados mostraram que:

- Os ligantes tipo 1, produzidos com solução a base de KOH, apresentaram maiores valores de resistência à compressão do que os ligantes tipo 2, produzidos com a solução contendo NaOH.
- Todos os ligantes produzidos apresentaram resistência à compressão elevada com 1 dia de cura e esses valores aumentaram ao longo do tempo.
- A resistência à compressão dos ligantes produzidos apresentaram um aumento mais significativo com até 14 dias de cura e que após esse período a resistência aumentou ligeiramente.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES/CNPQ/FAPEMIG pelo apoio financeiro, ao CDTN Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear pela infraestrutura e ao professor Dr. Evandro Moraes da Gama pelo fornecimento do material Metakflex®.

## **6. REFERÊNCIAS**

Bakharev, T. Resistance of geopolymer materials to acid attack. *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 4, p. 658–670, 1 Abr 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604002595>

Davidovits, J. Properties of geopolymer cements. *Alkaline Cements and Concretes.*, 1994. Disponível em: [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org).

Gama, E. M. (2003) patente FR98001149. PI 9809941-8.

Hasanbeigi A, Price L, Lin E. Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 6220–6238, 1 Out 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032112004601>

Murillo L M, Delvasto S, Gordillo M. A study of a hybrid binder based on alkali-activated ceramic tile wastes and portland cement. *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*, p. 291–311, 1 Jan 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081020012000139>.

Provis J L, Bernal S A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*, v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

Salman, M et al. Effect of curing temperatures on the alkali activation of crystalline continuous casting stainless steel slag. *Construction and Building Materials*, v. 71, p. 308–316, 30 Nov 2014.

Sedira N. Castro-Gomes J, Magrinho M. Red clay brick and tungsten mining waste-based alkali-activated binder: Microstructural and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, v. 190, p. 1034–1048, 30 Nov 2018.

Xu H, Van Deventer J S J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, v. 59, n. 3, p. 247–266, 1 Jun 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751699000745>.

Xu H, Van Deventer J S J. Geopolymerisation of multiple minerals. *MINERALS ENGINEERING*, v. 15, n. 12, p. 1131–1139, 2002.