



ECONOMIA CIRCULAR: DESENVOLVIMENTO DE CIMENTO ECOLÓGICO USANDO REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO

RICARDO A.A.¹, BARBOSA, S.R.M.¹, COSTA, N. P.¹, RODRIGUES, L.M.¹,
GALÉRY, R.¹, MAZZINGHY, D.B.¹,

¹Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia de Minas,
e-mail: arthur.andrade.ricardo@gmail.com

RESUMO

A crescente demanda por materiais cada vez mais puros aliada à redução de teores das reservas de ferro no Quadrilátero Ferrífero levou a um aumento progressivo da quantidade de rejeitos produzidos pela mineração. No atual cenário brasileiro de grandes entraves no licenciamento de barragens, é necessário buscar alternativas para destinar os rejeitos gerados, incluindo o desenvolvimento de novos produtos com viabilidade econômica a partir dos mesmos. Como alternativa à destinação destes materiais em barragens, o presente trabalho estuda a utilização de rejeito de minério de ferro na formulação do cimento geopolimérico, investigando a influência da proporção de metacaulim e da inclusão de pó de vidro em sua composição. Sua aplicabilidade na indústria de construção civil é avaliada através de ensaios de resistência à compressão uniaxial, nos quais foi possível obter uma resistência de 43,1 MPa após 28 dias.

PALAVRAS-CHAVE: Geopolímeros, Metacaulim, Rejeito de Mineração, Economia Circular, Sustentabilidade.

ABSTRACT

The increasing demand for pure materials combined with the reduction of iron grades in Quadrilátero Ferrífero reserves led to a progressive increasing in the volume of tailings generated in mining operations. In the current Brazilian scenario of major obstacles in the licensing for tailing dams, it is necessary to look for alternatives for tailings destination, including the development of new products with economic feasibility. As an alternative to the disposal of these materials in dams, the present study analyzes the use of iron ore tailings in the formulation of geopolymers, evaluating the influence of the proportion of metakaolin and addition of glass powder in its composition. The applicability in the civil construction industry is evaluated through tests of uniaxial compression strength, in which it was possible to obtain a resistance of 41.3 MPa after 28 days.

KEYWORDS: Geopolymers, Metakaolin, Mine Tailings, Circular Economy, Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil figura atualmente como o segundo maior exportador de minério de ferro do mundo, com uma produção de 394,24 milhões de toneladas em 2018, de acordo com a SEXEC (2019). No entanto, naturalmente após a lavra contínua desde o século XIX no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, as reservas lavradas apresentam teores cada vez menores, implicando assim numa crescente geração de rejeitos. A alternativa mais utilizada para a disposição desse resíduo no estado ainda são as barragens. A Lista de Barragens 2018 divulgada pela FEAM (2019) identifica, somente em Minas Gerais, 498 barragens de contenção de rejeitos com um volume total de aproximadamente 2,2 bilhões de m³ de material. Faz-se necessário, então, o estudo de alternativas que possam substituir de maneira eficaz, sustentável e segura a forma como esse material é descartado, explorando métodos para seu reaproveitamento.

O termo “geopolímero”, cunhado pelo cientista francês Davidovits, descreve uma classe de polímeros inorgânicos formados em ambiente alcalino cuja estrutura é composta principalmente de aluminossilicatos (Olawale, 2013). Suas diversas aplicações na construção civil decorrem de sua alta resistência à compressão, elevada durabilidade, resistência térmica e a ataques ácidos. O processo de geopolimerização envolve diretamente a ativação alcalina da adição mineral com propriedades pozolânicas e se assemelha a síntese de polímeros orgânicos por meio de condensação e utilização de materiais cimentícios suplementares (Pinto, 2004).

Os cimentos geopoliméricos são constituídos por um aluminossilicato, um reagente alcalino (silicatos solúveis de sódio ou potássio com uma razão molar SiO₂:M₂O > 1,65; “M” sendo Na ou K) e água. O produto resultante é um sistema ligante que endurece em temperatura ambiente e atinge grande parte de sua resistência em um tempo de cura significativamente curto (Davidovits, 1999).

Os geopolímeros se assemelham quanto à sua constituição química as zeólitas - aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos de estrutura tridimensional tetraédrica (Maia et al., 2007) – diferindo apenas em sua estrutura, uma vez que para as zeólitas a reação se dá lentamente em fase aquosa abundante, enquanto os geopolímeros reagem rapidamente com fase líquida suficiente apenas para a hidratação dos vetores de reação.

Vários autores estabelecem critérios para que a reação de geopolimerização ocorra: o alumínio presente no aluminossilicato deve ser rapidamente solúvel e as razões molares entre alumina e sílica; sílica e óxidos de metais alcalinos devem respeitar certas proporções, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Razões molares entre óxidos avaliadas por diversos autores.

Referência	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	M ₂ O:Al ₂ O ₃	M ₂ O:SiO ₂	H ₂ O:M ₂ O
Duxson (2007)	3,3-4,5	0,80-1,60	0,20-0,48	10,00-25,00
Kamaloo et al. (2013)	3,6-3,8	1,00-1,20	0,31-0,41	10,00-11,00
Davidovits (2013)	4,86-5,90	1,50-2,42	0,31-0,41	10,00-25,00

*M é um metal alcalino (Na ou K)

O uso de subprodutos industriais na composição de geopolímeros tem sido cada vez mais aplicado. Além de representar uma alternativa para o reaproveitamento destes

materiais, é possível produzir um produto versátil, de alta qualidade (boa resistência mecânica, térmica e ao ataque ácido) e baixo custo. A emissão de CO₂ é significativamente menor do que a emissão obtida na fabricação do cimento Portland (Severo et al., 2013).

No entanto, ao utilizar geopolímeros como materiais na construção civil, enfrenta-se o desconhecimento popular acerca deste material, o que pode acarretar um receio na sua utilização, quando comparados com os materiais já consagrados e amplamente utilizados ao redor do mundo, como o próprio cimento do tipo Portland. Portanto, é necessário pensar em como disseminar o uso deste novo material.

De acordo com a Norma ABNT NBR 16697, a norma de especificação de cimento, a resistência à compressão mínima do cimento Portland é de 25 MPa aos 28 dias de idade, tendo como base o método de ensaio estabelecido pela ABNT NBR 7215. Assim, busca-se atingir no mínimo este valor de resistência à compressão para os geopolímeros fabricados a fim de utilizá-los como uma nova alternativa na construção civil, por exemplo. Índices físicos como densidade, absorção de água e índice de vazios também devem ser avaliados através da norma NBR 9778.

Guimarães *et al.* (2018) avaliou a incorporação do rejeito de minério de ferro da barragem de Fundão, em Mariana, em uma matriz geopolimérica para obtenção de produtos para a construção civil. A matriz cimentícia foi substituída pelo ligante geopolimérico devido aos seus benefícios ecológicos, energéticos e à alta capacidade de incorporação de materiais finamente granulados. A metacaulinita foi utilizada como precursor e soluções de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores alcalinos na proporção atômica Al/Na = 1 e Si/Al ≈ 1,5. O estudo indicou que as misturas de composição de 50% e 60% de rejeito em massa apresentaram maiores valores de resistência à compressão, enquanto as misturas de 60% e 70% em massa apresentaram os maiores teores de absorção de água.

Estudo semelhante conduzido por Figueiredo *et al.* (2018) avaliou a aplicação de aglomerantes geopoliméricos através da ativação alcalina do rejeito de minério de ferro da barragem de Forquilhas III, em Ouro Preto, MG. Utilizando solução alcalina de hidróxido de sódio (10 mol/L) foi possível obter um material de resistência compressão de 40,7MPa e à tração na flexão de 11,1 MPa curada a 100°C durante 7 dias, adequado ao uso para estruturas de edificações de pequeno porte e pavimentação, por exemplo. Também foi observado um menor teor de absorção de água (8,4%) para esta formulação, indicando uma matriz mais coesa e menos porosa.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho mecânico para aplicações industriais de formulações de geopolímeros utilizando rejeito de minério de ferro, metacaulim em diferentes proporções, pó de vidro e mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio como reagente alcalino, gerando uma matriz geopolimérica que endurece em temperatura ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As barragens que armazenam os rejeitos do processamento do minério de ferro em geral possuem cerca de 80 a 90% de rejeitos grossos oriundos da etapa de flotação, também chamado de rejeito arenoso, e de 10 a 20% dos rejeitos finos, também chamados de lamas, provenientes da etapa de deslamagem. O rejeito arenoso do beneficiamento do minério de

ferro, composto predominantemente de quartzo e hematita, será utilizado na composição de um geopolímero na forma de um cimento ecológico.

Na formulação do geopolímero, além do rejeito, também foram utilizadas outras matérias primas necessárias para a reação de geopolimerização e melhoria do desempenho mecânico do material, dentre elas o metacaulim, o pó de vidro e uma solução alcalina mista de hidróxido de sódio e silicato de sódio em razão 1:3. As matérias primas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX).

Ao longo do estudo, diversas proporções dos materiais foram testadas, utilizando as referências na literatura de relações entre os óxidos e buscando utilizar o máximo possível de rejeito, uma vez que a viabilidade econômica para aproveitamento do mesmo depende da quantidade utilizada na formulação.

As composições testadas são indicadas na Tabela 2. As proporções das matérias primas são semelhantes, porém a variação do aditivo metacaulim nos testes altera o balanço de sílica, alumina e outros componentes na formulação.

Tabela 2. Formulações dos geopolímeros.

Teste	Rejeito	Metacaulim A	Metacaulim B	Pó de vidro	Solução Alcalina
A	50%	15%	-	10%	25%
B	50%	-	15%	10%	25%

Os ensaios de geopolimerização foram realizados adicionando-se os componentes sólidos da mistura (rejeito, metacaulim e pó de vidro) em um recipiente e misturando-os por dez minutos até se tornarem um pó homogêneo. Em seguida, adicionou-se os reagentes alcalinos e manteve-se o sistema sob agitação por mais dez minutos, adicionando-se água lentamente de acordo com a necessidade, até obter uma pasta homogênea que pudesse ser moldada como corpos de prova.

A massa é vertida em moldes de aproximadamente 67,3 cm³ de volume, previamente lubrificadas com óleo mineral e com sua base revestida de filme plástico. Os tubos são colocados em mesa vibratória por cerca de 60 segundos para melhor o acondicionamento da massa e para promover a remoção de gases presos na mesma. Após 24h os corpos são desenformados e seguem para os ensaios de resistência à compressão. A resistência dos corpos de prova foi medida através de ensaios de resistência à compressão uniaxial após os intervalos de 7, 14 e 28 dias. Além disso, também foram realizados ensaios de densidade e índices físicos para determinar a absorção de água do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise granulométrica das matérias primas está mostrada na Tabela 3. O rejeito atuou como agregado e apresentou granulometria mais grossa quando comparada com o metacaulim A e B e o pó de vidro, que atuaram como precursores.

Tabela 3. Distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas.

Matérias primas	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _{médio} (µm)
Rejeito	19,88	78,90	169,90	88,82
Metacaulim A	2,34	11,80	27,73	13,53
Metacaulim B	12,10	22,42	38,00	24,00
Pó de vidro	1,43	7,84	21,35	9,88

A difração de raios-X identificou minerais como hematita, quartzo, mica (muscovita), caulinita e feldspato (microclina).

Na formulação do material, utilizou-se as matérias primas necessárias para a reação de geopolimerização. A Tabela 4 apresenta a composição das matérias primas utilizadas destacando os principais componentes de interesse (ferro, sílica, alumina e óxidos de sódio, potássio, cálcio e magnésio).

Tabela 4. Composição química das matérias-primas.

Material	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO+MgO	H ₂ O
Rejeito	15,47%	69,94%	1,01%	-	-	-	-
Metacaulim A	0,90%	51,33%	38,04%	0,08%	2,80%	1,01%	-
Metacaulim B	1,92%	47,51%	44,29%	-	0,87%	0,27%	-
Pó de vidro		72,84%	1,73%	11,57%	-	13,87%	-
Silicato de Sódio (NaSiO ₃)	-	32,60%	-	14,63%	-	-	52,77%
Hidróxido de Sódio (NaOH)	-	-	-	77,48%	-	-	22,52%

O metacaulim foi utilizado com a finalidade de fornecer sílica e alumina à mistura geopolimérica para formar a rede tridimensional que é estabilizada pelos íons Na⁺ presentes nos reagentes NaOH e Na₂SiO₃ adicionados. A razão 1:3 da solução alcalina foi estabelecida a partir estudos de geopolimerização realizados por Karuppuchamy (2018), que indicaram que esta proporção apresenta melhores resultados na resistência mecânica.

O silicato de sódio é responsável por fornecer sílica ao sistema, também contribuindo na resistência à compressão e térmica do concreto (Wiley-VCH, 2005). A solução de hidróxido de sódio de 10 mol/L foi utilizada por apresentar melhores resultados na formulação de geopolímeros com maiores resistências à compressão e redução da corrosão em estruturas de aço e concreto (Alonso & Palomo, 2001; Chindapasirt et al. 2009; Somna et al., 2011). Valores acima desta concentração reduzem a resistência do concreto e a mobilidade dos íons, dificultando a ocorrência da reação de polimerização (Alonso & Palomo, 2001).

Estudou-se a utilização do pó de vidro em combinação proporcional com o metacaulim analisando possível melhoria na resistência do material formado. O rejeito exerceu a função de “filler” na mistura preenchendo os vazios da matriz, tornando-a mais íntegra e mais homogênea, melhorando suas propriedades mecânicas, mas sem participar da reação, uma vez que está praticamente todo como fase cristalina, conforme DRX. As proporções molares obtidas nos dois testes estão registradas na Tabela 5.

Tabela 5. Proporções molares dos elementos.

Ensaio	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	M ₂ O:Al ₂ O ₃	M ₂ O:SiO ₂	H ₂ O:M ₂ O
Teste A	6,09	2,53	0,41	6,42
Teste B	5,11	2,13	0,42	6,5

Compararam-se estes resultados com os critérios estabelecidos para que a reação de geopolimerização ocorra. Devido à carência de estudos sobre o reaproveitamento de rejeitos de minério de ferro como geopolímeros, tomou-se como referência autores que utilizaram outras matérias primas como escórias e cinzas volantes como base de comparação (Tab. 1). A relação SiO₂:Al₂O₃ atende a faixa tabelada de 3,3 a 5,9 e as formulações apresentaram resultados bem próximos, de 6,09 e 5,11 para os testes A e B, respectivamente.

A relação de M₂O:Al₂O₃ nos ensaios realizados também se apresentam dentro ou muito próximos ao intervalo de referência de 0,8 a 2,42. A proporção M₂O:SiO₂ utilizadas nos testes, no valor de 0,41 e 0,42 apresenta o mesmo comportamento, segundo à faixa referência de 0,2 a 0,41. No caso da relação de H₂O:M₂O o valor obtido para o teste A de 6,42 e o obtido para o teste B de 6,5 ficaram abaixo da relação mínima de 10 estabelecida pelas referências.

Durante a mistura das matérias primas foram adicionados 21 mL de água na formulação A e 18 mL de água na formulação B. A Figura 1 apresenta os resultados de resistência à compressão obtidos nas formulações após os períodos de 7 dias, 14 dias e 28 dias.

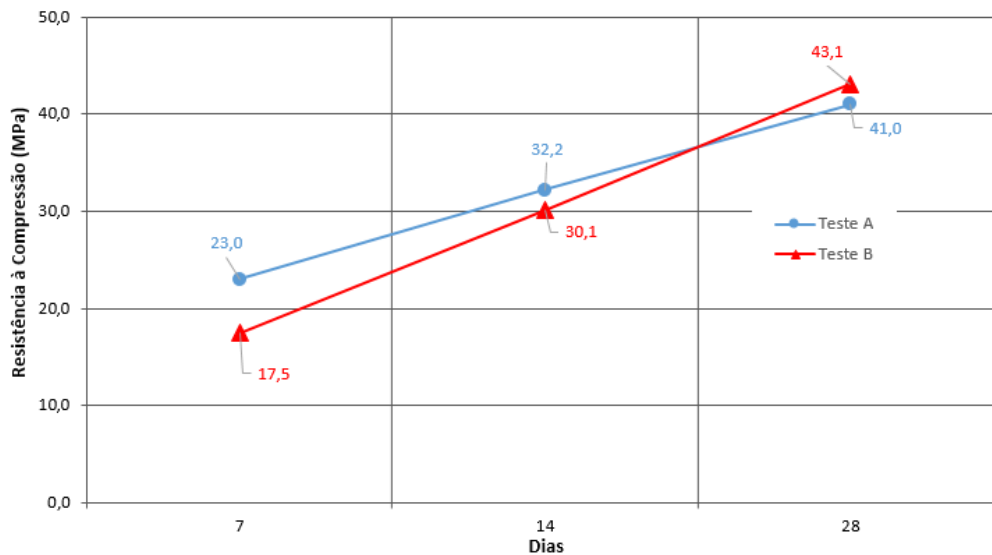


Figura 1. Resultados de Resistência à Compressão (MPa).

As formulações apresentaram bons resultados de resistência a compressão, atingindo 41,0 MPa e 43,1 MPa para os testes A e B, respectivamente. Observa-se que em sete dias, o teste B apresenta menor resistência, porém esta aumenta progressivamente atingindo resultados melhores que o teste A após 28 dias. Isso pode ser devido às menores proporções entre sílica e alumina e M₂O e alumina na formulação B, que estão dentro das faixas de referências encontradas na literatura.

Os corpos de prova tiveram sua densidade calculada e foram submetidos à ensaios de absorção de água. Para isto, foram imersos em recipiente com água por 24h, período no qual a água penetra pelos poros. Após o ensaio, os corpos são secados e pesados (massa final) e seu índice de absorção de água é calculado em função da sua massa inicial, pela Equação 1:

$$A_{H_2O} = \frac{(massa\ final - massa\ inicial)}{massa\ final} \times 100 \quad (1)$$

Os resultados encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Índices físicos (densidade e absorção de água) dos geopolímeros.

Teste	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)
A	2,08	2,47
B	2,07	1,65

As densidades dos geopolímeros se apresentaram próximas entre si, porém a absorção de água do material da formulação B foi bem menor, indicando a menor presença de poros (vazios) em sua estrutura. Um menor índice de vazios contribui para um aumento na resistência à compressão e nas propriedades estruturais do cimento.

Apesar do bom desempenho mecânico ser uma possível vantagem econômica, é importante ressaltar que esta não é a única utilização a ser estudada para o aproveitamento de rejeito, uma vez que o mercado cimenteiro sozinho não é capaz de absorver a totalidade dos rejeitos de mineração. Sugere-se um estudo de viabilidade econômica mais detalhada sobre os testes e o rejeito utilizado em sua formulação, de modo a quantificar os ganhos e despesas decorrentes da alternativa de reaproveitamento dos rejeitos como geopolímeros.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou o uso do rejeito do beneficiamento de minério de ferro na formulação de um geopolímero na forma de cimento ecológico. Foi possível obter resultados satisfatórios atingindo uma resistência à compressão acima de 40 MPa após 28 dias de cura, utilizando-se 50% do rejeito como *filler* na composição, além de metacaulim (15%), pó de vidro (10%), solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio (25%) e água.

Os melhores resultados foram obtidos no teste B, utilizando o metacaulim B em sua formulação, atingindo uma resistência à compressão uniaxial de 43,1 MPa após 28 dias. Essa formulação foi a que mais se adequou às proporções molares de referência e apresentou menor porosidade e absorção de água.

A utilização de rejeitos de minério de ferro para produção de geopolímeros é uma alternativa tecnicamente viável para redução dos volumes dispostos em barragens. No entanto, a possibilidade de aceitação no mercado e avaliação de custo mais detalhada devem ser realizadas. Acredita-se que sua utilização seja competitiva economicamente, já que este é subproduto do processo de beneficiamento.

5. REFERÊNCIAS

- Alonso S, Palomo A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, 2001.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5738: Concreto — Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, p.2. 2015.
- Bittencourt CS, Teider BH, Gallo JB, Pandolfelli VC. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. *Cerâmica*, 2012. vol.58, n.345, 20-28.
- Chindaprasirt P, Jaturapitakkul C, Chalee W, Rattanasak U. Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers. *Waste Management*, 2009; vol.29, 539-543.
- Davidovits J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology". *Proceedings of the Second International Conference Geopolymère*, 1999, Saint-Quentin, França; 9-40.
- Davidovits J. Cimento geopolimérico: uma revisão. Disponível em: <http://www.geopolymer.com.br/>.
- Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new material; *J. THERM. ANAL.*, 1991, vol.37, 1633-1656.
- Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM, Deventer JSJ, Van. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. *Colloids Surf*, 2007; 8-20.
- Duxson P, Provis JL, LUKEY GC, Separovic FJ, Deventer V, Van. Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir*, 2005; vol.21, 3028-3036.
- Figueiredo LS, Defáveri KCS, Elói FPF, Andrade HD, Peixoto RAF, Brigolini GJ. Estudo da ativação alcalina do rejeito de barragem de minério de ferro. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; 2018 Nov 4-8; Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
- Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM): Gestão de Barragens, 2019. Disponível em: <http://www.feam.br/monitoramento/gestao-de-barragens>.
- Guimarães ACPD, Oliveira MFM, Silva JP, Lameiras FS. Obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce – MG, Brasil). In: 3º Congresso Luso-Brasileiro, Materiais de Construção Sustentáveis; 2018 Feb 14-16; Coimbra, Portugal.
- Karuppachamy K, Ananthkumar M, Raghavapriya SM. Effect of alkaline solution with varying mix proportion on geopolymer mortar. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018.
- Maia AAB, Saldanha E, Angélica RS, Souza CAG, Neves RF. Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A. *Cerâmica*, 2007. São Paulo, v. 53, p.327.
- Olawale MD. Syntheses, characterization and binding strength of geopolymers: A review. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2013; v.2, n.6; 185-193.
- Pinto AT. Introdução ao Estudo dos Geopolímeros. Editora UTAD, 2006, Portugal, 105 p.
- Provis JL, Duxson P, Van Deventer JSJ, Lukey GC. The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology. *Chemical Engineering Research and Design*, 2005, Vol. 83, Issue7, 853-860.
- Quaresma LF. Perfil da mineração de ferro. Relatório técnico n.18 do Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia – Projeto Estal, 2009; Brasília: SGM/MME; BIRD, 63p.
- Secretaria de Comércio Exterior (SECEX): Base de dados do Comex Stat, 2019. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/base-de-dados-do-comercio-exterior-brasileiro-arquivos-para-download>.
- Severp CGS, Costa DL, Bezerra IMT, Menezes RR, Neves GA. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, 2013; v.8.2, 55-67.
- Somna K, Jaturapitakkul C, Kajitvichyanukul P, Chindaprasirt P. NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature. *Fuel*, 2011; vol.90, 2118-2124.
- Wiley VCH, In *Encyclopedia of industrial chemistry*. 2005; 7th ed.