



ESTUDO DE ROTAS TECNOLÓGICAS PARA A GEOPOLIMERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO VISANDO O APROVEITAMENTO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

OLIVEIRA, A.C.¹, FAGUNDES, T. V.², MATA, J. F. C.³, MAZZINGHY, D. B.⁴

¹Faculdade Kennedy, Dep. de Engenharia de Minas, e-mail: amandacristina_oliveira@yahoo.com.br

²Faculdade Kennedy, Dep. de Engenharia de Minas

³Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Dep. de Engenharia de Minas.

⁴Universidade Federal de Minas Gerais, Dep. de Engenharia de Minas.

RESUMO

Os geopolímeros são uma excelente alternativa ao cimento Portland, insumo altamente poluente e gerador de passivos ambientais. O processo de geopolimerização consiste na ativação alcalina de aluminossilicatos em fase amorfa. O objetivo desta pesquisa é efetuar experimentos para produzir pastas geopoliméricas utilizando-se o metacaulim como precursor, soluções alcalinas como ativador e os rejeitos de minério de ferro como agregados. Busca-se obter uma argamassa com resistência adequada para aplicações na construção civil. Os melhores resultados de resistência à compressão após 28 dias de cura (22,25 MPa) foram obtidos com um traço constituído de 50% de metacaulim e 50 % de rejeito arenoso, portanto, sem a participação de lama. Verificou-se que à medida que o percentual de lama aumenta há redução da resistência à compressão. Os resultados obtidos são promissores e indicam o potencial de uso dos rejeitos de minérios de ferro na produção de geopolímeros para usos diversos na construção civil.

PALAVRAS-CHAVE: geopolímeros; reciclagem de rejeitos; aluminossilicatos; concreto sustentável; rejeito de minério de ferro.

ABSTRACT

Geopolymers are an excellent alternative to Portland cement, a highly polluting input and generator of environmental liabilities. The geopolymerization process consists of the alkaline activation of amorphous aluminosilicates. The objective of this research is to perform experiments to produce geopolymeric pastes using metakaolin as precursor, alkaline solutions as activator and iron ore tailings as aggregates. The aim is to obtain a mortar with adequate strength for civil construction applications. The best compressive strength results after 28 days of curing (22.25 MPa) were obtained with a trace consisting of 50% metakaolin and 50% iron ore tailings, therefore, without slimes. As the percentage of slimes increases, there is a reduction in compressive strength. The results obtained are promising and indicate the potential use of iron ore tailings in the production of geopolymers for various uses in construction.

KEYWORDS: geopolymers; tailings recycling; aluminosilicates; sustainable concrete; iron ore tailings.

1. INTRODUÇÃO

O concreto é um dos materiais mais importantes na construção civil devido à sua versatilidade e durabilidade. Porém, o concreto utiliza o cimento Portland como ligante, sendo este material responsável por significativo gasto de energia e recursos naturais, além da liberação de CO₂ durante o processo de fabricação.

Conforme Torgal (2009), para cada tonelada de clínquer produzido, será liberado para a atmosfera 579 kg de CO₂, somando ainda aproximadamente 390 kg de CO₂ na utilização de combustíveis fósseis que são consumidos durante a produção do clínquer. Ou seja, 969 kg de CO₂ para 1.000 kg de clínquer.

Em consequência do grande impacto ambiental associado ao cimento Portland, tem surgido diversos estudos buscando a substituição do mesmo de forma parcial por materiais ambientalmente sustentáveis. Um destes estudos buscou produzir um tipo de cimento menos agressivo ao meio ambiente (SHI et al., 2011). Este material resulta-se de um processo de geopolimerização, que se apresenta como uma ativação alcalina de materiais ricos em alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂), dando origem a uma pasta capaz de aglomerar e endurecer como o cimento Portland hidratado, e cuja a resistência mecânica e durabilidade são similares ou superiores aos compostos cimentícios tradicionais (PALOMO et al., 2009).

De acordo com Zhang (2012), os geopolímeros apresentam diversas vantagens, como uma excelente durabilidade, economia em gastos de energia, além de possuir recursos de matéria-prima muito abundantes na crosta terrestre, como é o caso de rejeitos e lamas de mineradoras.

Este projeto tem como objetivo desenvolver experimentos que visam gerar um material que seja tão bom quanto o cimento para a fabricação do argamassas e que emita quantidades reduzidas de CO₂.

2. METODOLOGIA

A respeito dos procedimentos utilizados, trata-se de uma pesquisa experimental, selecionando as variáveis influenciadoras do problema e, a partir daí, monitorando os efeitos de tais variáveis sobre o objeto de estudo. O método científico utilizado é o hipotético-dedutivo, pois são definidas hipóteses iniciais, que por meio dos experimentos poderão ser confirmadas ou refutadas (GERHALDT E SILVEIRA, 2009).

2.1. Materiais

A pesquisa foi direcionada ao estudo do processo de alcalinização de metacaulim e uso de rejeito de minério de ferro como agregado. Para isso, os seguintes materiais foram recebidos no início do projeto para serem utilizados nos ensaios:

- 100 kg de amostra global de rejeito arenoso de minério de ferro, proveniente do processo de flotação de uma mineradora de minério de ferro situada em Minas Gerais;
- 100 kg de amostra global de lama de minério de ferro, proveniente do processo de deslamagem de minério de ferro situada em Minas Gerais;
- 100 kg de metacaulim (MK), proveniente da Metacaulim do Brasil;

- 5 litros de silicato de sódio alcalino C 112 (Na_2SiO_3), proveniente da Sulfal Química Ltda;
- 5 litros de solução de hidróxido de sódio 50 % em peso (NaOH), proveniente da Sulfal Química Ltda.

As amostras de rejeitos foram secas e homogeneizadas, passando por quarteamento e análise química quantitativa, por meio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X. Para o metacaulim, a Metacaulim do Brasil emitiu um laudo técnico, o qual continha a composição química completa do mesmo. No caso dos reagentes (silicato de sódio alcalino C 112 e hidróxido de sódio), a Sulfal emitiu um certificado de qualidade, contendo a análise química de cada componente.

2.2. Métodos

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios, localizado na Escola de Engenharia da UFMG e no Laboratório de Tecnologia Mineral da Faculdade Kennedy. Foram feitos diversos ensaios com diferentes proporções de materiais sólidos (metacaulim, rejeito arenoso e lama) e reagentes ativadores (silicato de sódio e hidróxido de sódio). Neste interim, cada ensaio de ativação gerou corpos de prova cilíndricos, com altura de 4 cm e diâmetro de 2 cm, para testes de resistência a compressão simples em prensa mecânica. Foram efetuados testes para um tempo padrão de cura de 28 dias.

O procedimento dos ensaios contemplou os seguintes passos, nesta sequência:

- Pesagem e medição dos materiais;
- Colocação, em primeiro lugar, da amostra de metacaulim em um recipiente de plástico e, em seguida, as amostras de rejeito arenoso e lama;
- Mistura dos materiais sólidos com uma espátula de plástico, de forma a formar uma massa homogênea e aerada;
- Colocação, em primeiro lugar, do reagente hidróxido de sódio, agitando-se os materiais sólidos por 1 minuto; em seguida, colocação do reagente silicato de sódio;
- Agitação da massa formada durante 10 minutos, por meio de uma espátula de plástico, observando-se a viscosidade da mesma e adicionando-se água até que o material apresente boa fluidez;
- Colocação da massa fluida nos tubos PVC, para formação dos corpos de prova;
- Rompimento dos corpos de prova, conforme o tempo de cura previsto.
- Correlação das resistências à compressão simples dos corpos de prova com as proporções de cada material empregado e as relações químicas resultantes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 exibe a análise química dos materiais sólidos e reagentes químicos utilizados.

Tabela 1 - Análise química dos insumos dos ensaios

Insumos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Metacaulim - MK	60,00%	32,30%	0,10%	1,80%	
Rejeito Arenoso	69,94%	1,01			
Lama	16,50%	2,42			
Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	32,60%		14,63%		52,77%
Hidróxido de Sódio (NaOH)			50,00%		50,00%

Percebe-se a predominância da sílica (SiO₂) e da alumina (Al₂O₃) nos mesmos. Com relação aos reagentes químicos, o silicato de sódio possui um alto percentual de sílica e Na₂O, enquanto metade do conteúdo de hidróxido de sódio constitui-se de Na₂O.

Outra constatação importante é que a principal fonte de alumina é o metacaulim (MK). Este material é originário de uma argila anteriormente cristalina (no presente caso, caulim) que, após passar por um processo de calcinação em temperatura acima de 600 °C, modificou-se para um material amorfo. A amorfização deste insumo, sob a presença dos reagentes alcalinos, é capaz de gerar propriedades aglomerantes, permitindo a formação de uma pasta semelhante ao cimento Portland.

Já os rejeitos utilizados são cristalinos, fazendo o papel de “filler” (materiais de enchimento) no geopolímero resultante. Estes possuem baixo conteúdo em alumina, dificultando a obtenção da relação molar ideal, no sistema, de SiO₂/Al₂O₃, que deveria ficar entre 3,5 e 4,5, conforme Davidovits (1999).

Em contrapartida, é possível ajustar a relação molar Na₂O/SiO₂ para a faixa ideal, entre 0,2 e 0,48, graças à adição criteriosa de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Portanto, as razões molares destes reagentes não foram pré-definidas, e sim foram ajustadas para atender a relação molar citada acima. A relação H₂O/Na₂O, por sua vez, resulta da água presente nos reagentes, além da água adicionada durante a mistura, para proporcionar a viscosidade ideal da pasta durante a sua moldagem nos tubos PVC.

A Tabela 2 apresenta os testes realizados e suas respectivas proporções de materiais sólidos e razões molares resultantes. São apresentados os resultados de resistência à compressão (Mpa) após o tempo de cura de 28 dias. Os ensaios onde os corpos de prova não permitiram o ensaio foram indicados com a inscrição “NEGATIVO”.

Tabela 2 – Ensaios realizados

Nº Ensaio	% Metacaulim	% Rejeito Arenoso	% Lama	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	H ₂ O/Na ₂ O	Resistência (MPa)
1	20	0	80	5,502	0,307	9,453	NEGATIVO
2	20	40	40	11,515	0,342	7,12	NEGATIVO
3	20	80	0	18,464	0,355	6,549	NEGATIVO
4	25	0	75	8,094	0,329	10,026	3,45
5	25	37,5	37,5	9,715	0,336	7,461	9,45
6	25	75	0	11,398	0,342	7,308	15,32
7	50	0	50	3,87	0,278	10,587	7,65
8	50	25	25	6,21	0,379	7,337	12,53
9	50	50	0	7,37	0,324	6,966	22,25

Observa-se que a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ficou fora da faixa desejada para quase todos os ensaios, exceto o ensaio nº 7. Isto se deve à baixa porcentagem de Al_2O_3 dos rejeitos. Sabe-se que este componente é benéfico ao aumento da resistência dos geopolímeros. Com relação à razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, a totalidade dos ensaios apresentou conformidade neste quesito. Portanto, a estratégia de planejar as quantidades de reagentes de forma a equilibrar este indicador foi bem-sucedida. Por sua vez, a relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ apresentou-se abaixo da faixa esperada para quase a totalidade dos ensaios, exceto os ensaios nº 4 e 7. Porém, considera-se que este fato é benéfico, pois a redução da quantidade de água contribui para uma menor porosidade e permeabilidade do corpo de prova, minimizando o fraturamento do mesmo durante a ruptura.

Para os ensaios com apenas 20 % de metacaulim, os corpos de prova se apresentaram quebradiços e com baixa coesão, não permitindo a realização dos ensaios de resistência à compressão. Uma possível causa é a baixa proporção resultante de material amorfo na mistura alcalinizada, gerando assim uma argamassa com aglomeração insuficiente de seus componentes. Conforme citado anteriormente, os rejeitos participantes dos ensaios não possuem comportamento aglomerante após a ativação alcalina, pois são originalmente cristalinos. O metacaulim, ao contrário, é amorfo e forma um ligante quando misturado com as soluções alcalinas.

Para os ensaios feitos com 25 % e 50 % de metacaulim foram obtidos corpos de prova coesos, permitindo a determinação das resistências à compressão. O Gráfico 1, a seguir, apresenta uma correlação entre as resistências encontradas nos testes de ruptura e as respectivas proporções entre o rejeito arenoso (RA) e a lama (LM), em cada ensaio de geopolimerização.

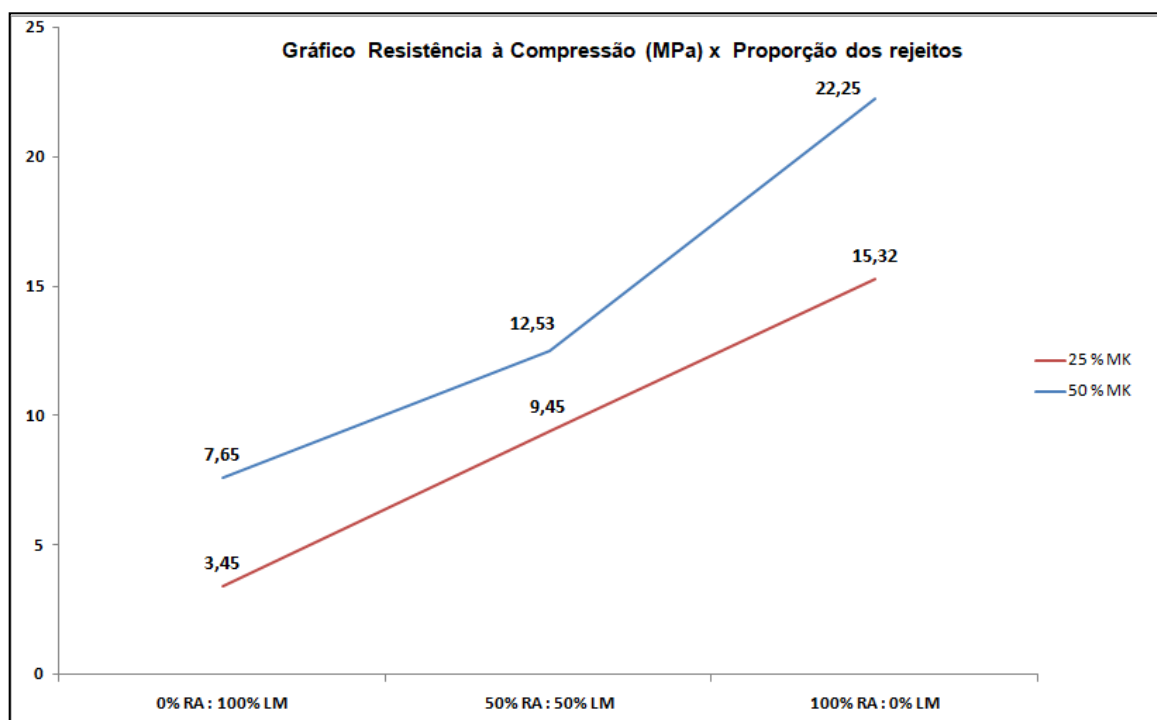


Gráfico 1 - Correlação Resistência a Compressão x Proporção RA : LM

Percebe-se, portanto, que os corpos de prova mais resistentes foram aqueles onde o metacaulim participou com 50 % da mistura. Esta proporção pode se constituir em um ponto de equilíbrio entre o material amorfo (metacaulim) e os rejeitos, notadamente materiais cristalinos e que fazem o papel de enchimento e sustentação do geopolímero. Com 25 % de metacaulim, os resultados são menores, indicando o decréscimo da coesão dos corpos de prova quando se trabalha com menos de 50 % de metacaulim na mistura.

Para a série de ensaios exibidos no gráfico 1, verifica-se que a redução da participação relativa da lama nos rejeitos permite um aumento na resistência à compressão dos corpos de prova. Com 100 % de lama, as resistências alcançam os menores valores, havendo uma melhoria significativa com 50 % de lama e um ponto máximo com 0 % de lama. Este fenômeno precisa ser melhor investigado, mas podem ser levantadas uma hipótese: a lama possui uma granulometria muito fina, estando totalmente abaixo de 38 micrômetros, acarretando maior plasticidade e facilidade de deformação do que o rejeito arenoso, que possui grãos de tamanho menores que 0,150 mm e se comporta como uma areia fina.

Para os ensaios contendo 50 % MK, fez-se uma correlação entre a proporção rejeito arenoso (RA) / lama (LM) e a relação molar H_2O/Na_2O . O Gráfico 2 exibe tal correlação.

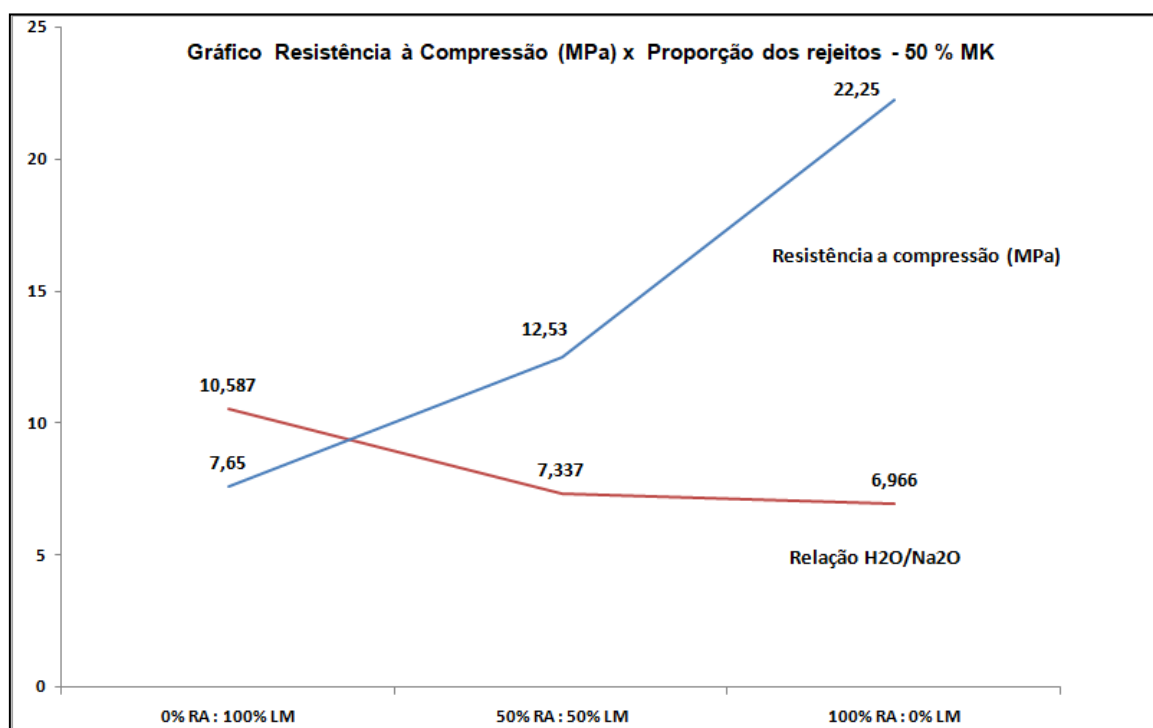


Gráfico 2 - Correlação H_2O/Na_2O x Proporção RA : LM

Portanto, quanto maior o percentual relativo de lama na mistura, maior foi o consumo de água no processo. Isto se deve ao fato de que a pasta geopolimérica, contendo maior proporção de lama, demanda a adição de maior volume de água para obter uma viscosidade adequada, visando preencher os tubos PVC para a formação dos corpos de prova. Por conseguinte, a maior dosagem de água contribui para o aumento da porosidade e

permeabilidade dos corpos de prova, possibilitando o aparecimento de fissuras prematuras durante o processo de cura.

O efeito inverso pode ser notado, ou seja, a maior dosagem de rejeito arenoso permite o alcance da viscosidade ideal com menor adição de água, favorecendo a formação de corpos de prova mais resistentes.

A resistência máxima alcançada foi de 22,25 MPa para o ensaio com a proporção relativa RA : LM de 100 % : 0 %. Tal resistência à compressão permitiria a utilização em aplicações menos exigentes na construção civil.

4. CONCLUSÕES

Conforme já estudado, o geopolímero pode proporcionar boas alternativas frente a diversos tipos de materiais muito utilizados, como no caso do cimento. Os materiais geopoliméricos apresentam a vantagem de permitir a reutilização de materiais, em muitos casos, sem utilidade, como rejeitos de mineração. Tais resíduos, frequentemente, acarretam altos custos investidos em armazenamento, controle e segurança operacional.

Foi possível viabilizar a produção de corpos de prova coesos, quando o Metacaulim participa da mistura entre 25 % e 50 % em massa. O ponto máximo de resistência (22,25 MPa) foi alcançado com 50 % de Metacaulim, 50 % de rejeito arenoso e 0 % de lama. Verificou-se, também, que à medida que o % de Lama aumenta, há redução da resistência a compressão obtida após 28 dias de cura. Outra constatação é a necessidade de aumentar a dosagem de água na mistura para manter-se a viscosidade adequada, com o aumento da lama.

Com relação à razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, quase a totalidade dos ensaios não cumpriram a faixa desejada. Isto se deve ao baixo teor de alumina nos rejeitos, influenciando no teor global das misturas. Para estudos futuros, é recomendado buscar-se um material adicional com alto teor de Al_2O_3 , que seria dosado para equilibrar este parâmetro. Em relação à razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, todos os ensaios atingiram a faixa desejada.

Foi possível identificar certo êxito quanto a utilização dos materiais visados, uma vez que com o número de experimentos limitados, em decorrência do tempo e disponibilidade de material, foi possível obter-se corpos de prova adequados para aplicações que necessitem de resistências a compressão próximas a 20 MPa. Verificou-se, também, a viabilidade da adição conjugada de materiais com boa viscosidade (neste estudo seria o rejeito arenoso) e boa absorção de água (lama e Metacaulim), uma vez que estas características são complementares. Desta forma, o corpo de prova resultante não apresentará uma taxa de saturação excessiva, e nem tenderá a exibir um aspecto grosseiro e sem plasticidade.

Salienta-se ainda que é necessário um maior aprofundamento, em futuros estudos, da investigação da influência do Ferro (Fe) presente nos rejeitos arenosos e lamas na resistência à compressão dos geopolímeros produzidos, em comparação com argamassas feitas com cimento Portland, bem como outros fatores, como a resistência a ataques químicos.

REFERÊNCIAS

Davidovits, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology In: Proceedings of 99 International Conference.eds. Joseph Davidovits, R. Davidovits& C. James, France, 1999.

Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications, (4^aed), InstitutGéopolymère, Saint-Quentin, France. 2015.

Fernández-Jiménez, Ana; Palomo, J. G.; Puertas, F. Alkali-activated slag mortars: mechanical strength behaviour. Cementand Concrete Research, v. 29, n. 8, p. 1313-1321, 1999.

Gerhaldt, T. E.; Silveira, D. T. Métodos de Pesquisa. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

Granizo, M. L. Activation alcalina de metacaolin: Desarrollo de nuevosmaterials cementantes. University Autonoma of Madrid, Spanish, 1998.

Palanisamy, P.; Kumar, P. S. Effect of molarity in geo polymer earth brick reinforced with fibrous coir wastes using sandy soil and quarry dust as fine aggregate. Case Studies in Construction Materials 8 (2018) pp. 347-358. Available to: <http://www.elsevier.com/locate/cscm>. Accessed 10 of August 2018.

Palomo, A.; Blanco-Varela, M. T.; Granizo, M. L.; Puertas, F.; Vasquez, T; Grutzeck, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. Cementand Concrete Research, v. 29, n. 7, p. 997-1004, 1999.

Palomo, A.; Ruiz-Santaquiteria, C.; Fernández-Jiménez, A.; Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos. X Congresso Latino Americano de Patologia y XII Congresso de Calidad em la Construcción. CONPAT 2009. Valparaíso-Chile, 2009.

Pinto, Amândio Teixeira. Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina de metacaulim. Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2004.

Shi, C., Jimenez A.F., Palomo A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement, Cement and Concrete Research, vol. 41 (7), p. 750-763, 2011.

Torgal, F. P. Ligantes Geopoliméricos. Uma Alternativa ao Cimento Portland? Unidade de Investig. C-TAC, Univ. do Minho. 2009.

Živica, V.; Martin, T. P.; Martin, K. Geopolymer cements and their properties: a review. 2014.

Zhang L. Recycling and Utilization of Mine Tailings as Construction Material through Geopolymerization. Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics University of Arizona, Tucson, Arizona. U.S. EPA Hardrock Mining Conference. 2012.