



## DESENVOLVIMENTO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA INCORPORANDO O SEDIMENTO DE CANDONGA

DUARTE, G. M. C.<sup>1</sup>, SILVA, F. G. P. A.<sup>2</sup>, PEREIRA, Y. S.<sup>3</sup>, LAMEIRAS F. S.<sup>4</sup>

<sup>1,3,4</sup>Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN

<sup>2</sup>Centro Universitário UNA

### RESUMO

A exploração do minério de ferro gera resíduos que necessitam ser empregados como matéria-prima na produção de bens de consumo para que não gerem, por exemplo, desastres ambientais como o que ocorreu em consequência do rompimento da barragem de Fundão da empresa Samarco Mineração S.A. Um recurso a ser utilizado são os geopolímeros, que substituem o uso de cimento Portland e são produzidos a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos que são capazes de incorporar uma quantidade de rejeito maior que o cimento. O objetivo deste trabalho, é, portanto, desenvolver argamassas geopoliméricas utilizando o rejeito de Candonga como agregado miúdo. Foi estudado, como precursor para a pasta cimentícia, o metacaulim, que foi ativado por uma solução alcalina de hidróxido de sódio e silicato de sódio, incorporando o rejeito em diferentes proporções (40 e 60%). Os produtos serão submetidos a ensaios mecânicos e físicos para atestar sua capacidade de substituição às argamassas convencionais. A caracterização do sedimento atestou seu uso como agregado e os ensaios mecânicos comprovaram resistência mecânica satisfatória, tanto com 40% quanto 60% de sedimento.

**PALAVRAS-CHAVES:** minério de ferro, rejeito, Candonga, argamassa, geopolímero.

### ABSTRACT

Iron ore's exploitation generates a large amount of waste. Therefore, to avoid storing this material and consequently reduce the risk of environmental disasters due to dams rupture, it is important to use this tailing as a raw material in the production of other consumer goods. One possible solution is geopolymers, which can replace the Portland cement use in conventional mortars and is produced from aluminosilicates' alkaline activation, that are capable of incorporating a larger amount of tailings than cement. Thus, this work aims to develop mortars using the Candonga sediment as a small aggregate. Therefore, Metakaolin was studied as a precursor for the cement paste. This received Candonga sediment, which were characterized as small aggregate, in different proportions (40 e 60%) and was activated by a sodium hydroxide and sodium silicate alkaline solution. The final products were mechanically and physically tested to certify their capacity to replace conventional mortars produced with Portland cement. Sediment characterization proved its use as an aggregate and the mechanical tests showed satisfactory mechanical resistance, with 40% as much as 60% sediment.

**KEYWORDS:** iron ore, waste, tailing, Candonga, mortar, geopolymer.

## 1. INTRODUÇÃO

O rompimento da barragem de Fundão, que pertencia à Samarco Mineração S.A., dispersou rejeito desde a região de Mariana, em Minas Gerais, até o litoral do Espírito Santo. Este rejeito era remanescente do processo de tratamento do material extraído da mineração de ferro e, aproximadamente 39,2 milhões de m<sup>3</sup> vazaram da barragem e ocuparam o córrego Santarém seguido pelos rios Gualaxo do Norte, Carmo e Rio Doce (RENOVA, 2017).

Resíduos e sedimentos das margens e do fundo dos rios foram carreados junto ao rejeito e chegaram à usina hidrelétrica Risoleta Neves (UHE), em Candonga, onde ficaram retidos 10,5 milhões de m<sup>3</sup>. O rejeito de Candonga é uma mistura da lama (gerada no processo de deslamagem do minério de ferro) e do rejeito arenoso (gerado no processo de flotação do beneficiamento do minério de ferro), contendo ainda partes do solo e de matéria orgânica arrastada dos rios (SAMARCO, 2016).

Uma possível utilização desse rejeito é a incorporação do mesmo, como agregado miúdo, em materiais cimentícios como o *cimento Portland*. Franco *et al* (2014) utilizaram rejeito como agregado miúdo na fabricação de concreto e observaram uma melhora nas propriedades mecânicas se comparado ao concreto tradicional devido ao efeito filler (aumento da trabalhabilidade, diminuição da capilaridade e da permeabilidade). Zhao *et al* (2014) estudaram a produção de concreto de ultra alto desempenho (UHPC) com o rejeito de minério de ferro para substituir o agregado natural sob diferentes regimes de cura e concluíram que o rejeito era inerte e viável para ser utilizado como agregado fino. Costa *et al* (2014) empregaram os rejeitos de *sinter-feed* em elementos pré-fabricados destinados à pavimentação e apresentaram resistências mecânicas próximas às de referência na indústria. Filho *et al* (2017) avaliaram a viabilidade técnica e ambiental do uso de rejeito na produção de bloco intertravado e concluíram que as propriedades físicas e mecânicas foram similares ou superiores em comparação aos obtidos por processos convencionais.

Além destes estudos que utilizaram cimento *Portland*, outras pesquisas ainda sobre materiais cimentícios, referem-se aos geopolímeros. Davidovits (2002), apresentou estudos em que evidencia que a geopolimerização contribui para o desenvolvimento sustentável visto que o processo não exige calcinação a altas temperaturas como o cimento *Portland* (baixo consumo de energia) e gera menor emissão de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) na cadeia produtiva. Os geopolímeros podem ser definidos como polímeros inorgânicos obtidos pela ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina; são materiais não inflamáveis e aglomeram-se formando um material com rigidez semelhante ao cimento *Portland* (DAMILOLA, 2013).

Por serem considerados materiais de alto desempenho e baixo impacto ambiental (SKAF, 2008), os geopolímeros têm sido alvo de estudos inclusive no Brasil, porém, ainda é necessário ampliar os mesmos a fim de desenvolver um produto com uma matriz alternativa à matriz de cimento para incorporar rejeitos e potencializar seu uso na construção civil.

Neste trabalho foram desenvolvidas argamassas geopoliméricas com uma elevada incorporação de rejeito (40 e 60%) buscando o reaproveitamento de rejeitos de mineração, oriundos da barragem de Candonga, para reduzir o impacto ambiental provocado pelo rompimento da barragem de Fundão.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: rejeito de Candonga, caulim calcinado (metacaulim), hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

O rejeito de Candonga é uma mistura de rejeitos das etapas de deslamagem e flotação do beneficiamento de minério de ferro explorado pela empresa Samarco. Este rejeito era disposto na barragem de Fundão e, pós acidente, foi carregado junto à matéria orgânica presente ao longo de seu percurso, ficando grande parte retida na usina hidrelétrica Risoleta Neves em Candonga. O rejeito utilizado neste trabalho foi retirado de um dique onde foi sedimentado e secado por evaporação natural. O mesmo foi coletado pela Renova. A coleta deu-se da seguinte forma: a cada 100 metros de extensão da pilha de rejeito coletou-se duas porções de 50 kg em diferentes profundidades da pilha, totalizando 500 kg de material que foi homogeneizado manualmente.

O caulim utilizado na pesquisa é de grau técnico fornecido pela empresa Sulfal localizada em Belo Horizonte, Minas Gerais. Os reagentes utilizados na ativação alcalina do caulim calcinado (metacaulim) foram o NaOH e o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A base de NaOH foi escolhida baseada na pesquisa de Cheng e Chiu (2003) e o silicato de sódio foi escolhido para compor a mistura de reagentes por conter  $\text{SiO}_2$  reativa.

Os equipamentos utilizados na preparação dos corpos de prova foram balança, agitador, forno tipo mufla e estufa.

### 2.1 Preparação do rejeito

O rejeito foi peneirado para remoção de pedras, galhos secos, folhas e quaisquer sedimentos que pudessem dificultar o processo de mistura dos materiais durante a síntese. Após o peneiramento, o mesmo foi caracterizado conforme mostrado no fluxograma da Figura 1.

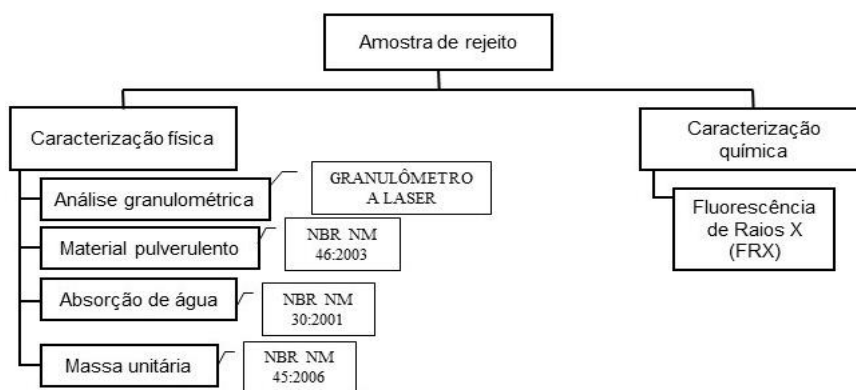


Figura 1 - Estrutura metodológica de caracterização do rejeito e normas utilizadas.

### 2.2 Preparação do metacaulim

A preparação do precursor iniciou-se pela calcinação do caulim a fim de transformá-lo em metacaulim (aluminossilicato amorfo reativo). Esta calcinação foi feita em forno tipo mufla à temperatura de 800°C (temperatura que ocorre a perda de água por desidroxilação e é mantida a estrutura do cristal na ordem bidimensional) durante o período de 4 horas.

Pós calcinação o mesmo foi caracterizado por Difração de raios X para atestar sua estrutura amorfa.

### 2.3 Preparação do ativador alcalino

A solução de NaOH utilizada na obtenção do ativador alcalino foi em uma concentração de 10 mol/L. Como durante a preparação da solução ocorre uma reação exotérmica que provoca o aquecimento do recipiente, esta deve ser preparada previamente para sua utilização.

O ativador alcalino utilizado é uma mistura da solução de NaOH com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Esta solução alcalina bicomponente acelera a reação de síntese do geopolímero pelo fato da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) solubilizada presente no silicato de sódio estar disponível para reagir com o tetraedro de alumínio presente no metacaulim.

### 2.4 Produção dos corpos de prova

A produção do geopolímero iniciou-se pela ativação alcalina do metacaulim com NaOH em solução e silicato de sódio, sendo incorporadas ainda diferentes quantidades do rejeito de Candonga (40 e 60% - essas quantidades foram acrescentadas na melhor proporção do geopolímero sem adição de rejeito) como agregado. As proporções mássicas desses reagentes foram calculadas com base nas composições do metacaulim de tal forma a se obter uma relação molar Si/Al entre 1,5 e 2.

As argamassas formadas neste processo foram submetidas a moldagem manual em moldes cilíndricos para o ensaio de compressão. Em seguida, foram agitadas para que as bolhas geradas durante o processo de moldagem migrassem para a superfície de forma a não afetar a resistência do material. Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas do seu preparo e o processo de cura foi realizado à temperatura ambiente por 7 e 28 dias.

### 2.5 Caracterização dos corpos de prova

Após desmoldados e passado o tempo de cura, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de caracterização conforme o fluxograma da Figura 2 a seguir.

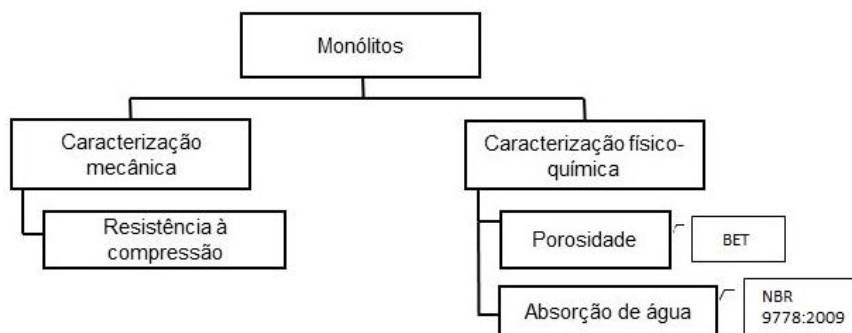


Figura 2 - Caracterização dos monólitos. Fonte: os autores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os resultados referentes à caracterização do rejeito, do precursor, e dos monólitos produzidos. Sendo assim foi possível avaliar o desempenho do metacaulim incorporando rejeito sendo submetido à cura em temperatura ambiente e com diferentes concentrações de rejeito (40 e 60%).

#### 3.1 Preparação e caracterização do rejeito

Pós peneirado o rejeito teve uma curva de distribuição granulométrica contínua, o que significa menor quantidade de vazios e conseqüente menor consumo de pasta cimentícia na argamassa. O diâmetro médio das partículas é de 69,35  $\mu\text{m}$ , sendo que 10% das partículas possuem diâmetro abaixo de 7,67  $\mu\text{m}$ , 50% abaixo de 59,60  $\mu\text{m}$  e 90% abaixo de 145,80  $\mu\text{m}$ .

A análise de material pulverulento do rejeito foi realizada em triplicata e obteve um valor médio de 28%. Altos teores de material pulverulento diminuem a aderência do agregado à argamassa, porém, o rejeito da barragem de Candonga é proveniente da mineração de ferro. Portanto, ao analisar quimicamente o material pulverulento através da técnica de FRX, é possível constatar a presença de óxidos de silício, alumínio e ferro em 81%, 5,5% e 11,3% respectivamente.

Os resultados de absorção de água, massa unitária e caracterização química por fluorescência de raios X estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Resultados de caracterização do rejeito.

1) Absorção de água	2) Massa unitária	3) Fluorescência de raios X
0,71%	1656,95 kg/m <sup>3</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 11,3% SiO <sub>2</sub> : 70,9% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 14,6%

- 1) A absorção de água de agregados aumenta proporcionalmente à quantidade de material pulverulento presente na amostra, o que é explicado pelo aumento da superfície específica do material.
- 2) Os agregados são classificados em leves, normais e pesados quanto à massa unitária. O valor de 1656,95 kg/m<sup>3</sup> classifica o rejeito como um agregado normal (massa unitária entre 1500 e 1800 kg/m<sup>3</sup>). Este rejeito, assim classificado, exige o uso de vibrador para que o adensamento seja realizado de forma correta devido à baixa trabalhabilidade e consistência seca e, sua resistência mecânica à compressão pode variar de 10 a 40 MPa.
- 3) O rejeito possui teor de ferro em torno de 15% e alto teor de óxido de silício em torno de 71% (quartzo). Foi identificado também um teor de óxido de alumínio em torno de 11%, e, a junção destes três principais óxidos faz com que o material tenha um possível efeito pozolânico.

#### 3.2 Caracterização do precursor

Através de análise por difração de raios X constatou-se que a calcinação do caulim para metacaulim cumpre o objetivo de transformar a estrutura cristalina para amorfa afim de tornar o material reativo para o ativador alcalino.

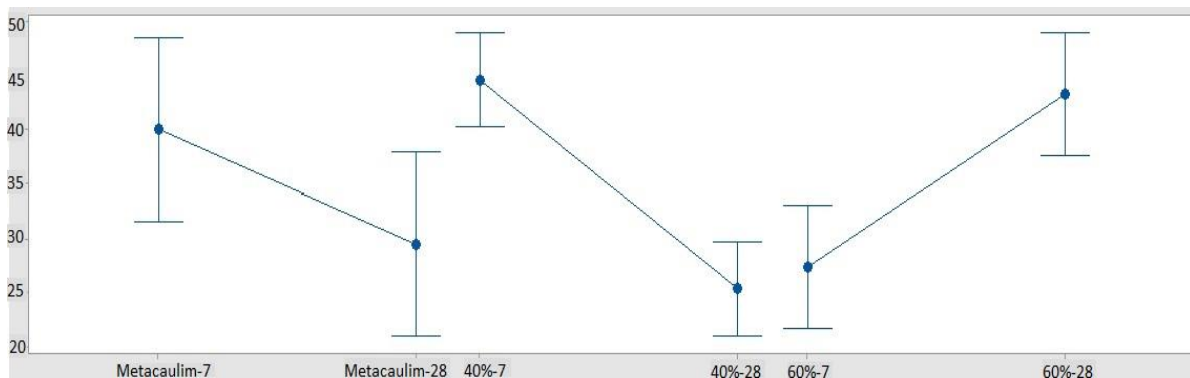
### 3.2 Caracterização dos corpos de prova

A caracterização mecânica quanto a resistência à compressão dos monólitos de metacaulim e com adição de rejeito como agregado está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1 - Resistência mecânica a compressão (MPa) dos corpos de prova em função do tempo de cura.**

	Metacaulim (7 dias)	Metacaulim (28 dias)	40% rejeito (7 dias)	40% rejeito (28 dias)	60% rejeito (7 dias)	60% rejeito (28 dias)
	35,87	36,68	44,67	26,05	23,93	33,39
	41,09	27,33	42,78	24,55	19,17	32,82
	43,09	24,37	38,87	22,17	18,13	29,83
<b>Média</b>	40,02	29,46	42,11	24,26	20,41	32,01

Observa-se que para os materiais compostos de metacaulim e metacaulim + 40% rejeito a resistência cai aos 28 dias se comparada a sete dias, e, para a composição de 60% há um aumento na resistência aos 28 dias de cura. Por essa razão optou-se por realizar o teste de Tukey, com nível de significância de 5%, para analisar se as diferenças de resistência tem significado estatístico (Figura 3).



**Figura 3 - Teste de Tukey para as diferenças das resistências.**

A composição somente de metacaulim sofreu queda na resistência aos 28 dias (aproximadamente 26%), porém, através do teste de Tukey, constatou-se que essa queda não tem significado estatístico. A composição com incorporação de 40% de rejeito e cura de sete dias é a que apresenta maior resistência, porém observou-se uma queda significativa com 28 dias de cura (aproximadamente 43%). Já a composição de 60% teve menor resistência à compressão com sete dias de cura, em relação às amostras anteriores, e ganho significativo de resistência aos 28 dias (aproximadamente 57%). Os corpos de prova passaram pelo processo de cura à temperatura ambiente, e, a resistência mecânica é uma propriedade que pode melhorar com aumento de temperatura.

A distribuição de tamanho e volume de poros está apresentada na Tabela 2 e vê-se que as três composições apresentam valores diferentes entre si. A área de superfície específica varia com a textura do corpo de prova, sendo que, quanto mais lisa (menos

rugosa) e uniforme maior será o valor da área. O volume de poros apresenta a mesma tendência da área específica, porém o diâmetro dos poros varia proporcionalmente à rugosidade, o que justifica os poros do monólito de 60% rejeito serem maiores, o que afeta negativamente a resistência do material.

Tabela 2 - BET dos corpos de prova.

	Metacaulim	Metacaulim + 40% rejeito	Metacaulim + 60% rejeito
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	22,38	12,64	5,07
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,063	0,039	0,029
Diâmetro médio dos poros (Å)	112,20	122,86	227,10

A absorção de água, medida em triplicata após 28 dias de cura, está apresentada no Figura 4, sendo que, de 1 a 3 representa os monólitos somente de metacaulim, 4 a 6 os de metacaulim + 40% rejeito e 7 a 9 os monólitos de metacaulim + 60% rejeito. Vê-se, através destes resultados, que o material tem grande tendência a absorver água, porém, a faixa de teores de absorção, em norma, varia com as condições climáticas do local e uso final do produto. Com a adição de rejeito essa absorção cai, no mínimo, em 54% do valor do metacaulim puro.

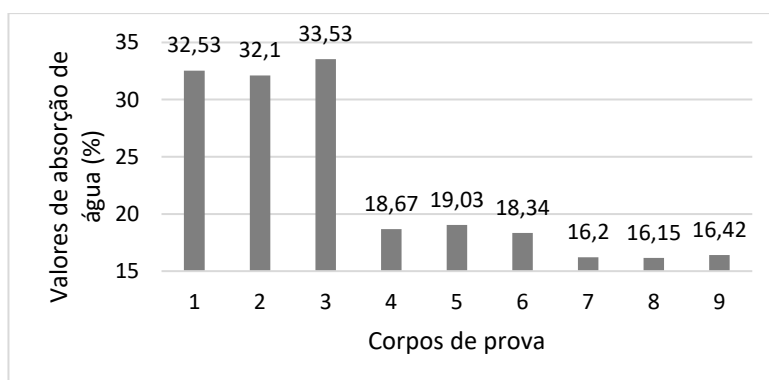


Figura 4 - Absorção de água dos corpos de prova com 28 dias.

#### 4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos com a incorporação do rejeito de Candonga em matriz geopolimérica como agregado miúdo, foi possível concluir que:

- A distribuição granulométrica contínua do rejeito acarreta menor consumo de pasta cimentícia e conseqüentemente exige-se menos calor de hidratação e menor retração do produto final, o que acarreta menor custo;
- A diminuição da aderência do agregado à argamassa causada pela alta quantidade de material pulverulento prejudica a resistência mecânica e a trabalhabilidade do concreto e, além disto, acarreta maior quantidade de água na argamassa em consequência do prejuízo à fluidez que este material traz. Porém, a análise química do material

pulverulento constata a presença de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que podem causar efeito pozolânico no material;

- O agregado foi classificado em normal e a principal aplicação para este é em concretos convencionais ou normais, que são os mais utilizados em obras de construção;
- A calcinação do caulim resulta em perda de água pelo processo de desidroxilação e torna o material amorfo e reativo para sofrer ativação alcalina;
- O ensaio de porosidade constatou maior volume de poros nos corpos de prova somente de metacaulim, seguidos pelo metacaulim + 40% rejeito e por último metacaulim + 60% rejeito. Porém o diâmetro de poros segue ordem inversa com o metacaulim + 60% rejeito com valor maior de diâmetro.
- Os resultados da resistência à compressão indicaram melhores resultados para os corpos de prova com adição de 40% de rejeito com sete dias de cura, porém, estes tiveram queda significativa de aproximadamente 43% para 28 dias de cura. Já os valores para a adição de 60% são menores aos sete dias de cura com aumento significativo de aproximadamente 57% de resistência aos 28 dias. Os resultados, tanto de 40% rejeito quanto 60% rejeito são satisfatórios e usuais para algumas finalidades;
- Quanto à absorção de água, as composições de metacaulim apresentaram valores maiores seguida da composição de 40%, o que corrobora com o resultado de porosidade visto que, quanto maior o volume de poros, maior o teor de absorção de água. Já para o material 60% rejeito a hipótese, tanto para o aumento de resistência quanto para a menor absorção de água, é de que com o tempo esses poros fechem, melhorando a resistência e diminuindo a absorção.

## 5. REFERÊNCIAS

CHENG, Ta-Wui; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals engineering*, v. 16, n. 3, p. 205-210, 2003.

COPYRIGHT. Fundação Renova: manejo de rejeitos. Disponível em: <<https://www.fundacaorenova.org/>>.

COSTA, A. V.; GUMIERI, A. G.; BRANDÃO, P. R. G. Piso intertravado produzido com rejeito de sinter feed. *RIEM-IBRACON Structures and Materials Journal*, v. 7, n. 2, 2014.

DAMILOLA, O. M. Syntheses, characterization and binding strength of geopolymers: A review. *Int. J. Mater. Sci. Appl*, v. 2, n. 6, p. 185-193, 2013.

DAVIDOVITS, J. Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs. In: *Geopolymer 2002 Conference*. Geopolymer Institute Saint-quentin (France), Melbourne (Australia), 2002. p. 29.

FRANCO, L. C. *et al.* Aplicação de rejeito de mineração como agregado para a produção de concreto. In: *Anais do 56 Congresso Brasileiro do Concreto*, ISSN. 2014. p. 2175-8182.

SAMARCO. Um ano do Rompimento de Fundão. Minas Gerais: Rede Comunicação de Resultado, 2016. 69 p.

SANT'ANA FILHO, J. N. *et al.* Technical and Environmental Feasibility of Interlocking Concrete Pavers with Iron Ore Tailings from Tailings Dams. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 9, p. 04017104, 2017.

SKAF, T. B. Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos. 2008. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, RJ.

ZHAO, S.; FAN, J.; SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. *Construction and Building Materials*, v. 50, p. 540-548, 2014.