



OBTENÇÃO DE ARGAMASSA GEOPOLIMÉRICA A PARTIR DE REJEITOS DE FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

FIGUEIREDO, R.A.M.¹, COURA, E.C.², MAZZINGHY, D.B.¹,

¹Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) e-mail: rickfigo@ufmg.br

²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN)

RESUMO

Os impactos associados ao armazenamento de rejeitos oriundos da mineração representam um grande revés para o setor. Neste contexto, pesquisas têm sido realizadas buscando alternativas para a reutilização desses rejeitos de modo a diminuir seu volume de estocagem. Os geopolímeros surgem como uma alternativa promissora, pois, permitem utilizar estes rejeitos, além de apresentar elevada resistência mecânica, inércia química e durabilidade quando comparados ao cimento Portland. A produção desses materiais representa um grande ganho em termos de economia de energia e redução na emissão de dióxido de carbono. Neste trabalho foram produzidos geopolímeros utilizando metacaulim como precursor, soluções alcalinas como ativadores e rejeito de minério de ferro como material de enchimento. Os mesmos foram testados para verificar sua resistência à compressão nos intervalos de 1, 3, 7 e 28 dias. Em relação ao material de enchimento e ao precursor, foram verificadas a distribuição de tamanho e suas fases minerais. Os resultados mostraram-se promissores, indicando possível utilização de rejeitos em matrizes geopoliméricas.

PALAVRAS-CHAVE: Geopolímeros, Materiais álcali-ativados, Rejeito de minério de ferro, Sustentabilidade.

ABSTRACT

Impacts related to mining tailing storage represent a considerable setback to the mining industry. In this context, researches have been carried out looking for alternatives for the reuse of these tailings in order to reduce their storage volume. Geopolymers arise as a promising alternative, as tailings fractions may be used in its composition, they have higher mechanical strength, chemical inertia and durability when compared to Portland cement. The production of these materials represents a great gain in terms of energy savings and reduction of carbon dioxide emissions. In this work, geopolymers were produced using metakaolin as precursor, alkaline solutions as activators and iron ore tailings as filler. Compressive strength was carried out within 1, 3, 7 and 28 days. Particle size distribution and mineral phase of filler and precursor materials were verified. The results were promising, pointing to the possible use of tailings in geopolymers matrices.

KEYWORDS: Geopolymers, Alkali-activated materials, Iron ore tailings, Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas visando conferir maior durabilidade nos materiais cimentícios por meio de melhorias nas propriedades químicas, físicas e mecânicas das argamassas (Santos *et al.*, 2015). Atualmente, o material aglomerante mais utilizado no mundo é o cimento Portland. Os geopolímeros, também conhecidos como polissilatos, são cimentos poliméricos inorgânicos que apresentam características aglomerantes que revelam um grande potencial como substituto do cimento normalmente utilizado (Silva *et al.*, 2002).

A síntese dos geopolímeros é baseada nas composições molares entre os reagentes. Normalmente, é usada uma fonte de aluminossilicatos, como o metacaulim, que são ativados por soluções alcalinas concentradas de hidróxidos e silicatos de sódio ou potássio (Davidovits, 1984; Alcamand, 2017). O metacaulim, é formado pela calcinação da caulinita, sendo considerada uma fonte mais pura e menos complexa de aluminossilicatos (Duxson *et al.*, 2005).

Durante a reação de geopolimerização, as soluções alcalinas são responsáveis por atacar e fazer a dissolução das fontes de aluminossilicatos, produzindo os monômeros de aluminatos e silicatos. Em seguida, uma mistura complexa de espécies de aluminatos, silicatos e aluminossilicatos é formada promovendo o equilíbrio das espécies. Uma solução supersaturada de aluminossilicatos é formada em elevado pH, levando a formação de um gel. Esse processo libera a água que foi consumida durante a dissolução. Após a gelatinização, o sistema continua a se rearranjar e reorganizar resultando em redes tridimensionais de aluminossilicatos. O crescimento dessas redes chega a um estágio em que o núcleo atinge um tamanho crítico e inicia-se a formação de cristais ordenados responsáveis pela polimerização e solidificação do material (Duxson *et al.*, 2007; Wan *et al.*, 2017). A Figura 1 apresenta as etapas do processo de geopolimerização.

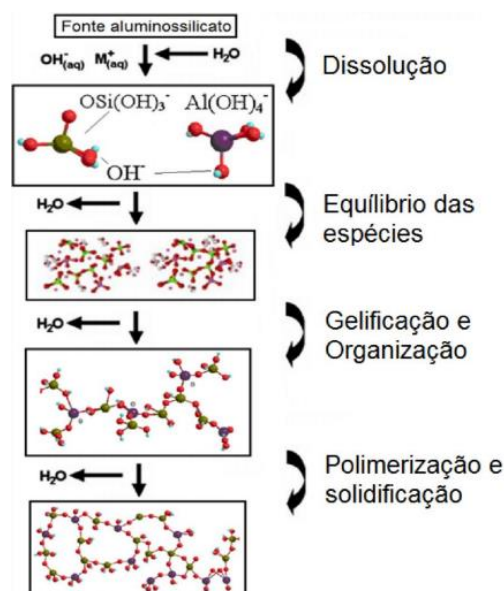


Figura 1. Etapas do processo de geopolimerização (Adaptado: Duxson *et al.*, 2007)

O maior diferencial dos geopolímeros em relação ao cimento Portland está no aspecto ligado à sustentabilidade. A substituição reflete em significativos avanços relacionados à

redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂), gerado na fase de produção do cimento Portland, na redução do requerimento energético e consumo de água para produção, além de fazer-se o uso de resíduos industriais, cujo o aproveitamento é cada vez mais uma questão de interesse mundial (Bitencourt *et al.*, 2012). Capasso *et al.* (2019) sintetizaram geopolímeros com base em cinzas volantes aproveitando resíduos da mineração de cobre e zinco como agregados e mostraram que a resistência média dos geopolímeros manteve-se similar variando de 0,05 a 1,0 a quantidade de material de enchimento em relação aos reativos.

Visto a grande quantidade de rejeitos gerados pela indústria mineral, a utilização desse material na produção de geopolímeros pode ser considerada uma opção atraente diante da possibilidade de redução do volume das barragens. As barragens de rejeito são grandes passivos ambientais e seu descomissionamento por meio da produção de geopolímeros é uma solução com capacidade para contribuir substancialmente com o desenvolvimento sustentável da indústria, por apresentar potencial viabilidade econômica, além de contribuir para a imagem social e ambiental da atividade (Komnitsas e Zaharaki, 2007).

O objetivo deste trabalho é fazer uma avaliação preliminar de uma argamassa geopolimérica, composta por rejeito de minério de ferro como material de enchimento, em relação a seu comportamento mecânico por meio de testes de resistência à compressão.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a síntese do geopolímero foram os seguintes: como precursor, trabalhou-se com o Metacaulim HP Ultra, da empresa Metacaulim do Brasil; a solução ativadora foi composta por uma mistura de uma solução de silicato de sódio alcalino C-112, da empresa Sulfal Química e uma solução de hidróxido de sódio a 10 molar, preparada com hidróxido de sódio, em pérolas, da fabricante Química Moderna; como material de enchimento, foi utilizado um rejeito de flotação de uma mineradora do estado de Minas Gerais.

2.2 Métodos

A caracterização dos materiais foi realizada por distribuição granulométrica e difratometria de raios X. As distribuições granulométricas do metacaulim e do rejeito de flotação foram realizadas por um granulômetro a laser CILAS, modelo 1064. As análises por difratometria de raios X do metacaulim e do rejeito de flotação foram obtidas por meio de um difratômetro de raios X, marca Philips, modelo 1710, com tubo de anodo de cobre.

Primeiramente, foi realizada a mistura do metacaulim com o rejeito de flotação até a completa homogeneização. Posteriormente, as soluções ativadoras foram adicionadas e misturadas com o material homogeneizado em uma batedeira planetária, por 10 minutos, para a formação da argamassa geopolimérica. Durante este processo também foi adicionada certa quantidade de água para melhorar a trabalhabilidade da argamassa. Para estes ensaios a relação mássica entre o material de enchimento e os materiais reagentes foi de 1:1.

As argamassas geopoliméricas foram testadas por ensaios de resistência à compressão para avaliar sua resistência mecânica. Os testes foram realizados nos intervalos de 1, 3, 7 e 28 dias. Para cada intervalo foram confeccionados e rompidos 3 corpos de prova.

Os corpos de prova (Figura 2) foram confeccionados em moldes cilíndricos na razão altura-diâmetro de 2:1 (68x34mm). Todos os corpos de prova foram curados em condições ambientais e, após 24 horas, foram desmoldados mantendo-os nessas condições até que fossem rompidos em uma prensa universal de ensaios da marca Shimadzu, modelo AG-100kNX.



Figura 2. Corpo de prova produzido

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química dos materiais está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos materiais utilizados

Material	Fe ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	H ₂ O (%)	Pureza (%)
Metacaulim	-	60,00	32,20	0,10	-	-
Silicato de sódio	-	32,60	-	14,63	52,77	95,00
Hidróxido de sódio	-	-	-	77,48	22,52	97,00
Rejeito de flotação	15,47	69,94	1,01	-	-	-

As relações molares dos materiais utilizados, não considerando o rejeito de minério de ferro, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Relações molares dos geopolímeros

Molaridade			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/SiO ₂	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O
4,45	0,36	1,59	7,36

As relações molares variam bastante entre os autores, principalmente de acordo com os materiais que estão sendo utilizados. Bitencourt et al. (2012) sintetiza geopolímeros com rejeito de bauxita como material precursor e trabalha com a razão molar SiO₂/Al₂O₃ de 3,8, a mesma relação trabalhada por Duxson *et al.* (2005), porém usando metacaulim como material precursor. Santos et al. (2015) também trabalhou com geopolímero a base de metacaulim, mas optou por uma solução de hidróxido de potássio com silicato de potássio, com as seguintes razões molares: SiO₂/Al₂O₃=3,8; K₂O/Al₂O₃=1,0; e H₂O/ K₂O= 12.

A Figura 3 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito de flotação (RF) e do metacaulim (MK). Por meio da análise de distribuição granulométrica percebe-se que o metacaulim tem suas partículas mais finas que o rejeito de flotação. O D_{90} do metacaulim está em torno de $38\mu\text{m}$, enquanto o D_{90} do rejeito de flotação tem valores em torno de $170\mu\text{m}$. Tais informações sugerem que o metacaulim possui uma área superficial muito maior que o rejeito de flotação, sendo, por análise deste aspecto, mais reativo.

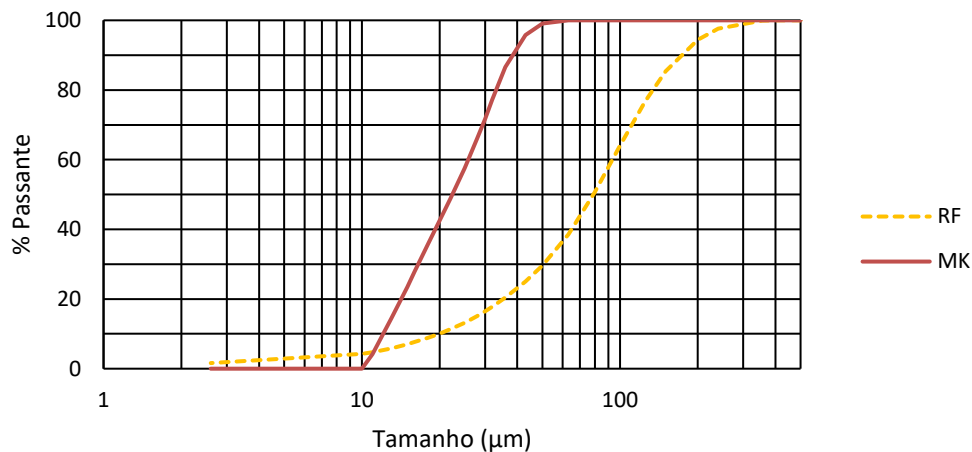


Figura 3. Distribuição granulométrica do rejeito de flotação e do metacaulim

A Figura 4 apresenta a difratometria de raios X do metacaulim. Apesar da composição química (Tab. 1) fornecida pela fabricante do metacaulim não apresentar hematita, que é um óxido de ferro (Fe_2O_3), a mesma foi observada quando o metacaulim foi submetido a análise por difratometria de raios X, o que indica a necessidade de uma outra análise quantitativa para se ter mais certeza sobre a composição química do material.

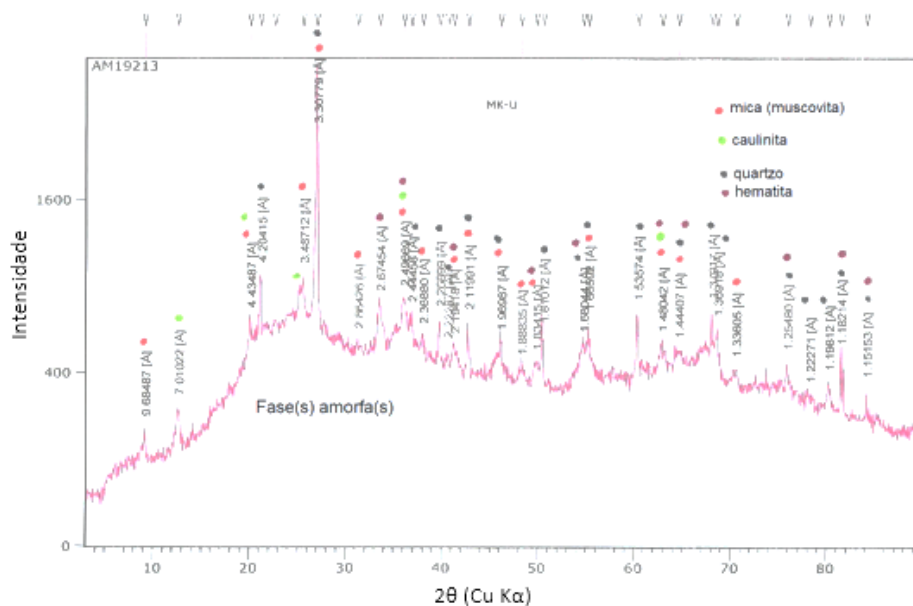


Figura 4. Difratometria de raios X do metacaulim

A Fig. 4 permite ainda observar que parte do metacaulim está em estado amorfo, o que é caracterizado pelos domos de amorfização presentes no difratograma. São identificados ainda minerais ricos em fonte de aluminossilicatos, como a moscovita e a caulinita.

A Figura 5 apresenta a difratometria de raios X do rejeito de flotação. Ela mostra a presença dos principais compostos encontrados no rejeito de minério de ferro, a hematita e o quartzo, estando de acordo com os dados fornecidos pela empresa.

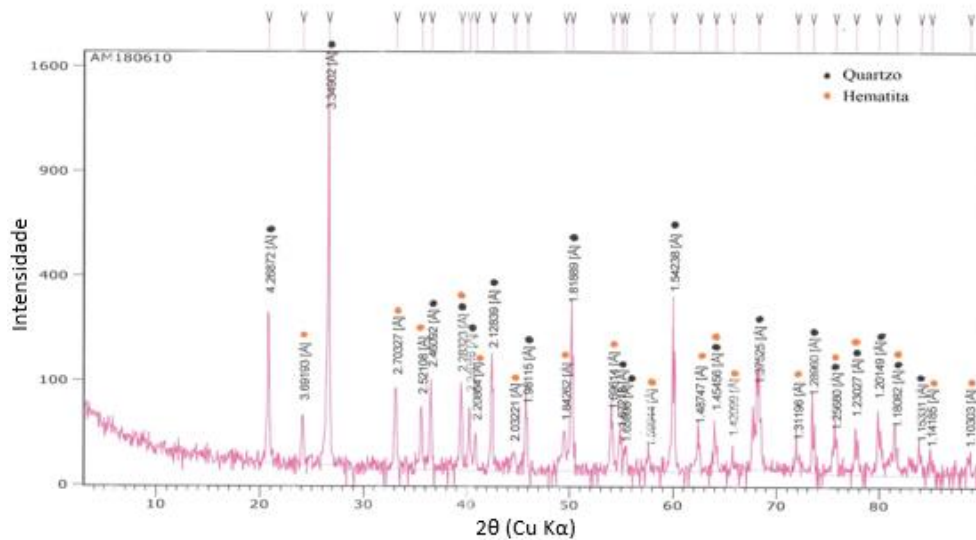


Figura 5. Difratometria de raios X do rejeito de flotação

Os valores e a evolução da resistência à compressão da argamassa geopolimérica podem ser observados na Figura 6.

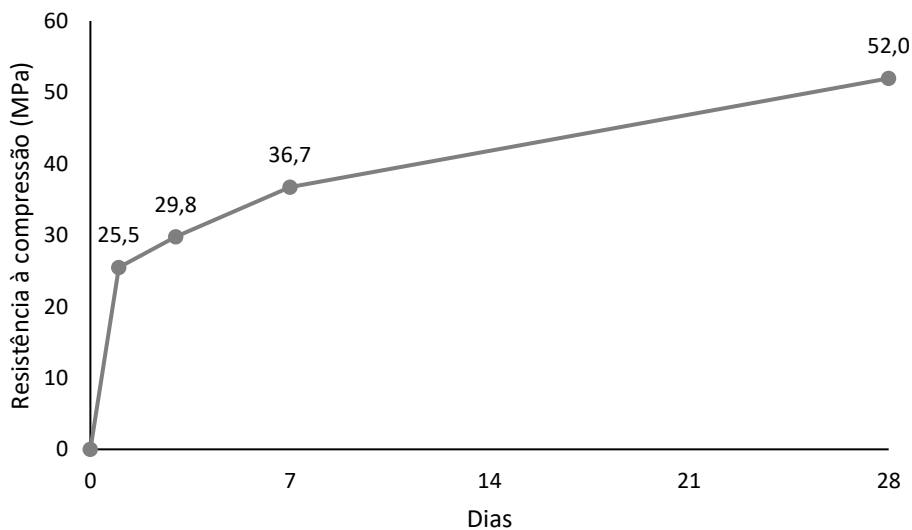


Figura 6. Resistência à compressão da argamassa geopolimérica

A resistência à compressão inicial é muito importante por permitir a desmoldagem e o manuseio do material. Como pode ser visto na Fig. 6, o geopolímero sintetizado atingiu 25,5MPa com 24h, o que é um valor de resistência inicial elevado (Luukkonen *et al.*, 2018). Após as 24h iniciais, os valores de resistência continuaram aumentando, sendo que em 3 dias atingiu o valor de 29,8MPa e com 7 dias, 36,7MPa. O valor de resistência com 28 dias foi de 52,0MPa.

Relacionando a inclinação da reta com a velocidade de ganho de resistência, observa-se que as primeiras 24h apresentam a maior velocidade dentre os intervalos verificados, devido à maior quantidade de reações de geopolimerização que ocorrem neste estágio inicial (Duxson *et al.*, 2005).

Vinai e Soutsos (2019) trabalharam com diversas formulações de geopolímeros com cinzas volantes e escória de alto-forno como materiais precursores e alcançaram resistências com valores pouco abaixo às deste trabalho aos 7 e aos 28 dias, usando uma mistura de silicato de sódio com solução de hidróxido de sódio em forma sólida como materiais ativadores.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho indicam a viabilidade técnica de se usar resíduos industriais na composição de argamassas geopoliméricas. Os valores de resistência à compressão alcançados são satisfatórios tanto no valor inicial, permitindo o manuseio do material, quanto no valor após 28 dias, o que o torna um material com características mecânicas competitivas ao cimento Portland.

Este trabalho é uma abordagem preliminar e, um estudo mais aprofundado é necessário para uma análise mais completa de outras propriedades da argamassa produzida, assim como uma análise econômica comparando-o com materiais comumente utilizados. Porém, boas perspectivas vêm com os resultados adquiridos, assim como outros estudos presentes na literatura relacionados à utilização de resíduos industriais na síntese de geopolímeros. Isoladamente, não é possível resolver o problema da estocagem de rejeitos em barragens e estruturas similares, no entanto, o desenvolvimento deste trabalho visa a contribuir para a redução desses passivos ambientais, bem como gerar valor agregado a estes coprodutos.

5. REFERÊNCIAS

Alcamand HA. Desenvolvimento e caracterização física, química e mecânica de compósitos álcali-ativados têxteis reforçados com fibras de juta. [Dissertação de Mestrado]. Departamento de Pós-graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2017.

Bitencourt CS, Teider BH, Gallo JB, Pandolfelli VC. A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita. *Cerâmica* 2012; 58; 20-6.

Capasso I, Lirer S, Flora A, Ferone C, Cioffi R, Caputo D, *et al.* Reuse of mining wastes aggregates in fly ash-based geopolymers. *Journal of Cleaner Production* 2019; 220; 65-73.

Davidovits J. Synthetic mineral powder compound of the silicoaluminates family and preparation process. Patente norte-americana nº 4472199, 1984.

Duxson P, Fernández-Jimenez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, van Deventer JSJ. Geopolymer technology: the current state of art 2007; 42; 2917-33.

Duxson P, Provis JL, Luckey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, van Deventer JSJ. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005; 269; 47-58.

Komnitsas K, Zaharaki D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering* 2007; 20 (14); 1261-77.

Luukkonen T, Abdollahnejad Z, Yliniemi J, Kinnunen P, Illikainen M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cement and Concrete Research* 2018; 103; 21-34.

Santos EA, Melo MAF, Melo DMA, Freitas JCO, Martinelli AE, Melo VRM, *et al.* Influência da adição de diatomita nas propriedades de pastas geopoliméricas: volume filtrado, tempo de espessamento e resistência à compressão. *Cerâmica* 2015; 61; 309-16.

Silva FJ, Oliveira MC, Machado MVS, Duarte FP, Thaumaturgo C. Cimentos geopoliméricos. *Matéria* 2002; 7; 1-12.

Vinai R, Soutsos M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. *Cement and Concrete Research* 2019; 116; 45-56.

Wan Q, Rao F, Song S, García RE, Estrella RM, Patiño CL, *et al.* Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites* 2017; 79; 45-52.