UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Lucas Lorenzini

# OBTENÇÃO DE SILICATO DE POTÁSSIO A PARTIR DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Belo Horizonte
2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.482
D. 805

Lucas Lorenzini

# OBTENÇÃO DE SILICATO DE POTÁSSIO A PARTIR DE REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof[a]. Ana Paula de Carvalho Teixeira

Coorientadora: Prof[a]. Paula Sevenini Pinto

Belo Horizonte
2022

Ficha Catalográfica

L869o
2022
D

Lorenzini, Lucas
Obtenção de silicato de potássio a partir de rejeito de mineração de ferro para produção de geopolímeros [manuscrito] / Lucas Lorenzini. 2022.
[xiv], 83 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientadora: Paula Sevenini Pinto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Resíduos – Ferro – Minas e mineração – Teses. 3. Silicatos – Potássio – Teses. 4. Compósitos poliméricos – Teses. 5. Sílica – Teses. 6. Mossbauer, Espectroscopia de – Teses. 7. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 8. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 9. Raios X – Difração – Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora. II. Pinto, Paula Sevenini, Coorientadora. III. Título.

CDU 043

Elaborada por Sérgio Ferreira da Silva – CRB6-2719.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Obtenção de Silicato de Potássio A Partir de Rejeito de Mineração de Ferro Para Produção de Geopolímeros"**

**Lucas Lorenzini**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG

Profa. Paula Sevenini Pinto - Coorientadora
UEMG Divinópolis

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Prof. Fernando Soares Lameiras
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 31 de janeiro de 2022.

Documento assinado eletronicamente por **Paula Sevenini Pinto**, **Usuário Externo**, em 31/01/2022, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira**, **Professora do Magistério Superior**, em 31/01/2022, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo**, **Membro**, em 31/01/2022, às 11:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13

de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Fernando Soares Lameiras**, **Usuário Externo**, em 31/01/2022, às 12:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1213622** e o código CRC **31804DA3**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marilza e Geraldo, por todo amor, por sempre confiarem em mim e não medirem esforços para que eu pudesse realizar todos os meus sonhos. A vocês eu devo infinitamente minha vida e nada disso seria possível sem o apoio de vocês. Obrigado por tudo.

Aos meus familiares, em especial a minha irmã Lais e minha afilhada Lara, pelos momentos de descontração e alegria. Mesmo distantes fisicamente, vocês sempre estiveram presente em minha vida.

À minha orientadora Ana Paula de Carvalho Teixeira e à minha coorientadora Paula Sevenini Pinto, pessoas incríveis me acolheram, incentivaram e confiaram no meu trabalho. Obrigado por terem me aceitado como aluno, pela dedicação em me orientar, pela presença e pelo carinho. Vocês são exemplos de profissionais e pessoas. Eu não poderia ter escolhido professoras melhores.

Agradeço ao meu amigo Matheus, pela amizade, pelos incentivos e por tanto me ajudar, tanto durante os quatro anos de graduação como agora no mestrado.

Gostaria de agradecer também à Letícia e toda família dela, por terem entrado na minha vida e tornado as coisas aqui em Belo Horizonte muito melhores.

À Maria Helena de Araújo, ao Fernando Soares Lameiras e à Patrícia Rolbes, por terem aceitado fazer parte desta banca e contribuírem para o desenvolvimento deste trabalho.

À Maria de Fátima Fontes Lelis, pela orientação durantes dois anos de iniciação científica, por tanto me incentivar e contribuir para o meu desenvolvimento profissional.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Química, por toda infraestrutura e condições de trabalho oferecidas. Em especial ao Laboratório 277 e ao GRUTAM.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Carol, Rubens, Isabela, Rayane, Ana Simões, Vivian, Vinicius e Vítor. Obrigado pelo acolhimento, por não medirem esforços em ajudar as pessoas e por tanto contribuírem para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os amigos que fiz em Belo Horizonte e na UFMG.

Ao Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Minas da UFMG, em especial ao Igor, que me acompanhou e ensinou a realizar os ensaios de resistência à compressão.

À professora Clésia e à aluna Ana Gabriela, pela ajuda nas análises de IV-ATR, realizadas no laboratório 157/173 do Departamento de Química da UFMG.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e ao José Domingos, pelas medidas de DRX e Mössbauer.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelo fornecimento das imagens de MEV/EDS.

Ao laboratório da empresa Pedras Congonhas, pelas análises de FRX.

Ao CNPq, à CAPES e a Rede Candonga (Projeto FAPES/FAPEMIG).

Por fim, a todos vocês que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A exploração do minério de ferro é uma das atividades econômicas mais importantes do Brasil. O processo de beneficiamento do minério de ferro é responsável por gerar um grande volume de dois tipos de rejeito: o rejeito arenoso e a lama. Ambos são direcionados e armazenados em barragens de contenção. O rejeito arenoso apresenta elevados teores de $SiO_2$ em sua composição e, ao reagir com uma base alcalina, a sílica presente pode ser extraída como silicato do metal alcalino correspondente, produzindo um produto de alto valor agregado. Neste trabalho, duas rotas diferentes foram utilizadas para obter silicato de potássio a partir de rejeitos de mineração de ferro (RM), a rota hidrotérmica (RH) e a rota sólida (RS). Para a rota hidrotérmica, a reação foi realizada em diferentes tempos (4, 6, 8 e 24 horas) e diferentes quantidades de KOH (12, 15 e 18 g), utilizando 12 g de rejeito de mineração. Na rota sólida, para a mesma massa de RM, variou-se apenas quantidade de KOH utilizada (12, 15 e 18 g). Os teores de $SiO_2$ e $K_2O$ dos produtos obtidos em cada uma das rotas foram quantificados por titulação. Análises de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) foram realizadas com intuito de compreender as transformações que ocorrem nas fases de quartzo e ferro após as reações. Os dados obtidos pelas técnicas de caracterização evidenciaram a fragmentação das partículas de quartzo presentes no RM, indicando que as metodologias empregadas foram eficazes. Os silicatos de potássio produzidos através dos processos hidrotérmicos realizados em 2, 6, 8 e 24 horas apresentaram um teor de $SiO_2$ (em massa) de 7,58, 7,85, 8,82 e 14,65%, respectivamente. Quando o procedimento foi realizado variando-se a concentração da base, 14,08, 14,65 e 13,27% de $SiO_2$ foram obtidos ao usar 12, 15 e 18 g de KOH, respectivamente. A RS, que utilizou 18 g de hidróxido de potássio, originou um material com teores de $K_2O$ e $SiO_2$ de 45,88 e 35,60% (em massa), respectivamente. Este material foi utilizado no preparo de uma solução ativadora para a produção de geopolímeros em diferentes formulações, empregando rejeito de mineração de ferro como carga (proporção de 25 e 50%). Os materiais apresentaram resultados de resistência mecânica à compressão que variam entre 9,64 e 21,12 Mpa, após 7 dias de cura. Além disso, uma nova proposta de síntese de geopolímero foi realizada partindo de silicato de potássio sólido e sem o preparo prévio de uma solução ativadora. Após 7 dias de

cura o material apresentou resistência à compressão de 31,21 Mpa. Os resultados de resistência apresentados estão próximos aos descritos pela literatura.

**Palavras-chave**: Rejeito de Mineração de Ferro; Silicato de Potássio; Rota Hidrotérmica; Rota Sólida; Geopolímero.

## ABSTRACT

The iron mining is one of the most important activities in Brazil. The iron ore beneficiation process is responsible for generating a large volume of two types of tailings: sandy and mud tailings. Both are directed and stored in containment dams. The sandy tailings have high levels of $SiO_2$ in their composition and, when reacting with an alkaline base, can be extracted as silicate from the corresponding alkali metal, producing a product of high added value. In this work, two different routes were used to obtain potassium silicate from iron mining tailings (RM), the hydrothermal route (HR) and the solid route (SR). For the hydrothermal route, the reaction was carried out at different times (4, 6, 8, and 24 hours) and different amounts of KOH (12, 15, and 18 g), using 12 g of mining tailings. In the solid route, for the same RM mass, only the amount of KOH used (12, 15, and 18 g) was varied. The $SiO_2$ and $K_2O$ contents of the products obtained in each of the routes were quantified by titration. X-ray Diffraction (XRD), Mössbauer Spectroscopy, Infrared Absorption Spectroscopy (IR-ATR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were performed to understand the transformations that occur in the quartz and iron phases after the reactions. The results obtained by the characterization techniques showed the fragmentation of quartz particles present in the RM, indicating that the methodologies used were effective. Potassium silicates produced through the hydrothermal processes carried out at 2, 6, 8, and 24 hours showed 7.58, 7.85, 8.82 and 14.65 wt% $SiO_2$, respectively. When the procedure was performed by varying the base concentration, 14.08, 14.65 and 13.27 wt% $SiO_2$ were obtained using 12, 15, and 18 g of KOH, respectively. The SR, which used 18 g of potassium hydroxide, produced a material with $K_2O$ and $SiO_2$ contents of 45.88 and 35.60 wt%, respectively. This material was used in the preparation of an activator solution for the production of geopolymers in different formulations, using iron mining tailings as filler (25 and 50% proportions). The materials presented results of mechanical resistance to compression that vary between 9.64 and 21.12 MPa, after 7 days of curing. In addition, a new proposal for geopolymer synthesis was carried out starting from solid potassium silicate and without the previous preparation of an activating solution. After 7 days of curing, the material showed a compressive strength of 31.21 MPa. The resistance results presented are close to those described in the literature.

**Keywords**: Iron Mining Tailings; Potassium Silicate; Hydrothermal Route; Solid Route; Geopolymer.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1.** Etapas do processo de beneficiamento de minério de ferro, utilizando a metodologia de flotação. Adaptado de Carmignano *et al.*[22] ..... 24
**Figura 2.** Esquema de obtenção de um geopolímero a partir da reação entre uma fonte de aluminossilicato com solução ativadora. ..... 28
**Figura 3.** Modelos de unidades estruturais dos geopolímeros com diferentes razões Si/Al. Obtido de Jia *et al.*[1] ..... 29
**Figura 4.** Esquematização da metodologia de obtenção de silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, via rota hidrotérmica. Elaborado pelo autor. ..... 33
**Figura 5.** Esquematização da metodologia de obtenção de silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, via rota sólida. Elaborado pelo autor ..... 34
**Figura 6.** Esquematização das etapas desenvolvidas no trabalho. Elaborado pelo autor. ..... 40
**Figura 7.** Difratograma de raios X do rejeito de mineração de ferro (RM) ..... 41
**Figura 8**. Espectros Mössbauer de $^{57}Fe$ obtidos a temperatura ambiente para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM). ..... 42
**Figura 9**. Espectros de absorção na região do infravermelho para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM), sendo um espectro na região de 500 a 4000 $cm^{-1}$ e o outro uma aproximação em 500 a 1600 $cm^{-1}$ ..... 43
**Figura 10**. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de rejeito de rejeito de mineração de ferro (RM). ..... 44
**Figura 11.** Imagens de mapeamento por EDS da amostra de rejeito de mineração de ferro (RM). ..... 45
**Figura 12.** Espectro EDS obtido para amostra RM. ..... 46
**Figura 13.** (a) Fração sólida separada da solução de silicato de potássio após o processo de centrifugação e (b) processo de titulação para determinação do teor de $K_2O$ e $SiO_2$ ..... 49
**Figura 14.** Procedimento de otimização do tempo da rota hidrotérmica. ..... 49
**Figura 15.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas pelas reações hidrotérmicas, variando-se o tempo reacional. ..... 50
**Figura 16.** DRX e imagens de MEV do RM e dos sólidos residuais RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S). ..... 52
**Figura 17.** (a) Espectro EDS obtido para a amostra RH15 – 4h (S) e (b) Espectro EDS obtido para a amostra RH15 – 24h (S). ..... 54

**Figura 18.** Espectros de IV-ATR do RM e dos sólidos residuais RH – 4h (S) e RH – 24h (S). .....56
**Figura 19.** Procedimento de otimização da concentração de KOH da rota hidrotérmica. .....57
**Figura 20.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas pelas reações hidrotérmicas, variando-se a concentração de KOH. .....58
**Figura 21.** Difratograma do RM e dos sólidos residuais RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S).....59
**Figura 22.** Espectro de IV-ATR do RM e dos sólidos residuais RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S).7 .....60
**Figura 23.** (a) Etapa de impregnação do RM com solução aquosa de KOH e (b) silicato de potássio sólido obtido após calcinação. .....63
**Figura 24.** Procedimento de otimização da concentração de KOH da rota sólida. .....64
**Figura 25.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) dos sólidos obtidos pelas reações sólidas, variando-se a concentração de KOH. .....65
**Figura 26.** DRX e imagens de MEV do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h.....66
**Figura 27.** (a) Espectro EDS obtido para a amostra RS12 – 3h, (b) Espectro EDS obtido para a amostra RS15 – 3h e (c) Espectro EDS obtido para a amostra RS18 – 3h.....68
**Figura 28.** Espectros de IV-ATR do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h.....69
**Figura 29.** $\%SiO_2$ (em massa) obtida para todos os produtos desenvolvidos pela rota hidrotérmica e pela rota sólida.....71
**Figura 30.** Esquema do processo de obtenção de geopolímeros. .....73
**Figura 31.** (a) Corpos de prova produzidos com N = 2,0, 1,6, 1,4 e 1,2 em duplicata e (b) prensa mecânica utilizada nos testes de resistência à compressão. .....74
**Figura 32.** Resultados dos testes de resistência à compressão dos 5 geopolímeros produzidos, variando-se a razão N. .....74
**Figura 33.** Espectros de IV-ATR do RM, metacaulim e dos geopolímeros produzidos com N = 2 e N = 1,2. .....77
**Figura 34**. Corpos de prova produzidos com a utilização de solução ativadora padrão, solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e utilização de rejeito como carga. .....81
**Figura 35.** Resultados dos testes de resistência à compressão dos geopolímeros GeoA, GeoB, GeoC, GeoD, GeoE e GeoF. .....81

**Figura 36.** Espectro EDS obtido para os materiais GeoA, GeoB e GeoC. ..... 85
**Figura 37.** Espectros de IV-ATR do RM, metacaulim e dos geopolímeros GeoA, GeoC e GeoE. ..... 86
**Figura 38.** Corpos de prova produzidos sem o preparo prévio de uma solução ativadora. ..... 90
**Figura 39**. Difratograma de raios X da amostra de metacaulim. ..... 98
**Figura 40.** Espectros de absorção na região do infravermelho para a amostra de metacaulim. ..... 99
**Figura 41.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de metacaulim. . 99
**Figura 42.** Imagens de mapeamento por EDS da amostra metacaulim. ..... 100
**Figura 43.** Espectro EDS obtido para amostra de metacaulim. ..... 101

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Condições reacionais e materiais obtidos pelas reações entre RM e KOH, via rota hidrotérmica ..... 33
**Tabela 2.** Condições reacionais e materiais obtidos pelas reações entre RM e KOH, via rota sólida ..... 34
**Tabela 3.** Massa de silicato de potássio comercial e volume de solução de KOH 10 mol/L utilizados para se obter cinco soluções ativadoras com N = 2, 1,8, 1,6, 1,4 e 1,2 ..... 35
**Tabela 4.** Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM) ..... 42
**Tabela 5.** Análises das fases minerais presentes na amostra de rejeito de mineração de ferro (RM) por FRX ..... 47
**Tabela 6.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas via rota hidrotérmica, variando-se o tempo de reação ..... 50
**Tabela 7.** Mapeamento EDS do RM e dos sólidos residuais RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S). ..... 53
**Tabela 8.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições para as amostras RM, RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S) ..... 55
**Tabela 9.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas via rota hidrotérmica, variando-se a concentração de KOH ..... 57
**Tabela 10.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S) ..... 61
**Tabela 11.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) nos sólidos obtidos via rota sólida, variando-se a concentração de KOH ..... 64
**Tabela 12.** Mapeamento EDS do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h ..... 67
**Tabela 13.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h ..... 70
**Tabela 14.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, Metacaulim, N = 1,2 e N = 2 ..... 78
**Tabela 15.** Materiais geopoliméricos produzidos com a utilização de solução ativadora padrão, solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e utilização de rejeito como carga ..... 80

**Tabela 16.** Imagens de MEV dos geopolímeros GeoA, GeoB e GeoE ..... 83
**Tabela 17.** Imagens de mapeamento EDS dos geopolímeros GeoA, GeoB e GeoE. ..... 84
**Tabela 18.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, Metacaulim, GeA, GeoC e GeoE ..... 87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de Raios X

EDS – Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia

FRX – Fluorescência de Raios X

IV-ATR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N – Relação em quantidade de matéria de $SiO_2/K_2O$

RH – Rota Hidrotérmica

RM – Rejeito de Mineração de Ferro

RS – Rota Sólida

SA – Solução Ativadora

**SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO ..... 19
1.1. Justificativa ..... 21
1.2. Objetivos ..... 22
1.2.1. Objetivo Geral ..... 22
1.2.2. Objetivos Específicos ..... 22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 23
2.1. Minério de ferro ..... 23
2.2. Rejeitos de mineração de ferro ..... 24
2.3. Silicatos Alcalinos ..... 25
2.4. Geopolímeros ..... 27
3. METODOLOGIA ..... 32
3.1. Rejeito de Mineração de Ferro ..... 32
3.2. Produção de Silicato de Potássio ..... 32
3.2.1. Rota Hidrotérmica ..... 32
3.2.2. Rota Sólida ..... 34
3.3. Geopolímeros ..... 35
3.3.1. Soluções ativadoras ..... 35
3.3.2. Corpos de prova ..... 36
3.4. Caracterização dos Materiais ..... 37
3.4.1. Difração de Raios X (DRX) ..... 37
3.4.2. Espectroscopia Mössbauer ..... 37
3.4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IV-ATR) ..... 37
3.4.4. Fluorescência de Raios X (FRX) ..... 38
3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) ..... 38

3.4.6. Determinação dos teores de $K_2O$ e $SiO_2$ ..... 38
3.4.7. Ensaios de resistência à compressão ..... 39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 40
4.1. Caracterização dos Precursores ..... 41
4.1.1. Rejeito de Mineração de Ferro ..... 41
4.1.2. Metacaulim ..... 47
4.2. Produção de Silicato de Potássio ..... 48
4.2.1. Rota Hidrotérmica ..... 48
4.2.2. Rota Sólida ..... 63
4.3. Geopolímeros ..... 72
4.3.1. Otimização da razão $SiO_2/K_2O$ utilizando soluções ativadoras padrões ..... 73
4.3.2. Produção de corpos de prova utilizando solução ativadora com silicato de potássio produzido a partir da RS ..... 79
4.3.3. Nova proposta de produção de geopolímeros ..... 89
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS ..... 91
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 92
APÊNDICE ..... 98
Apêndice I ..... 98

# 1. INTRODUÇÃO

Geopolímeros foi o termo utilizado por Joseph Davidovits por volta de 1970 para caracterizar polímeros inorgânicos. Esses materiais, também chamados de álcali-ativados, são produzidos em baixas temperaturas a partir da reação química entre uma fonte de aluminossilicato em um meio aquoso altamente alcalino.[1]

A síntese de geopolímeros é realizada através da ativação alcalina de precursores ricos em aluminossilicatos. Essa ativação pode ser definida como um processo no qual um material, em geral amorfo e rico em sílica e alumina, reage com um composto alcalino, originando um produto capaz de aglomerar e endurecer.[2] Normalmente utiliza-se como solução ativadora uma mistura de soluções de silicato alcalino e de hidróxido alcalino.[3] Hidróxido de sódio e silicato de sódio são os materiais mais utilizados no preparo da solução ativadora.

Dentre as características e propriedades apresentadas pelos materiais geopoliméricos, pode-se destacar: elevada resistência à compressão, baixa retração, cura rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Por essa razão, os geopolímeros são considerados uma alternativa ao cimento Portland.[3]

O desenvolvimento desses materiais e sua consequente aplicação à construção civil poderá reduzir significativamente a emissão de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, visto que a produção de cimento Portland, material primário para a produção do concreto, contribui com cerca de 10% de toda a emissão global de $CO_2$.[4]

Para serem aceitos pela indústria da construção civil, os principais obstáculos que a geopolimerização deve superar estão relacionados à posição de destaque que o cimento Portland ainda ocupa no setor  e o seu alto custo de produção. Para superar essas barreiras, um esforço da comunidade científica de pesquisa se faz necessário na busca pela otimização do processo de produção desses materiais.[5]

A demanda por um desenvolvimento sustentável atrelado à redução dos custos de produção, resulta na busca por fontes alternativas de materiais precursores, a fim de tornar o processo mais barato e ambientalmente mais sustentável. Dentre a versatilidade do material de origem, pode-se destacar estudos sobre a utilização de cinzas volantes, resíduo de bauxita e escória de alto forno como fontes de aluminossilicatos.[6–8]

A fonte de aluminossilicato utilizada na produção do material geopolimérico depende da abundância da matéria-prima disponível no país onde será produzido. No Brasil, por exemplo, uma das maiores fontes de aluminossilicato é a caulinita, que quando tratada

termicamente transforma-se em metacaulim, uma fase amorfa que pode ser facilmente ativada alcalinamente para a produção do geopolímeros.

Um problema muito importante em relação a produção de geopolímeros é a ocorrência do processo de eflorescência, definido como a formação de um depósito superficial decorrente da carbonatação de álcalis lixiviados. Ela é consequência de um excesso de sais alcalinos (sódio, potássio, etc.) no material.[9] Casos muito intensos desta manifestação podem comprometer a solidez e a integridade estrutural.

Substituir o hidróxido de sódio por hidróxido de potássio tem sido uma das tentativas para reduzir o processo de eflorescência, porque o potássio está mais fortemente ligado à estrutura do gel de aluminossilicato[10], e também porque os cristais de carbonato de potássio são geralmente menos evidentes do que os de sódio.[11]

Grande parte dos trabalhos publicados avaliam as propriedades de geopolímeros produzidos com soluções ativadoras de silicato de sódio e hidróxido de sódio, entretanto, uma menor quantidade de trabalhos abordam a utilização de silicato de potássio e hidróxido de potássio.

A utilização de silicato de potássio no processo de síntese de geopolímeros torna o processo mais custoso quando comparado à utilização de silicato de sódio, devido ao seu alto valor comercial. Uma das maneiras de diminuir o custo de produção associado ao geopolímero de potássio é produzir o silicato a partir de fontes de sílica de baixo custo. Uma promissora fonte de sílica que pode ser utilizada para esse fim são os rejeitos de mineração de ferro (RM).

O processo de beneficiamento do minério de ferro, resulta na geração de um grande volume de dois tipos de rejeito: o rejeito arenoso e a lama. Ambos são direcionados e armazenados em barragens de contenção. Estudos em relação a este tipo de rejeito demonstram que são compostos majoritariamente por Si, Fe e Al.[12,13]

Diferentes trabalhos de pesquisa vem incorporando rejeito de mineração de ferro à matriz precursora do geopolímero,[14–16] entretanto, a utilização do RM como fonte de silício para síntese de silicatos é um processo recente. Nesse contexto, motivados pelo alto teor de sílica presente no rejeito, o presente trabalho busca sintetizar silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro e estudar sua aplicação no preparo da solução ativadora para a produção de geopolímeros.

## 1.1. Justificativa

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de minério de ferro. Em âmbito nacional, uma das principais regiões exploradas é o Quadrilátero Ferrífero, localizado no estado de Minas Gerais.[17] O processo de beneficiamento do minério é responsável por gerar grandes volumes de rejeitos, e esses são dispostos majoritariamente em barragens de contenção por tempo indeterminado, podendo apresentar risco de colapso.[18]

Em 2015, o rompimento da barragem de Fundão, localizada no município de Mariana/MG, foi um exemplo da gravidade do risco. Estima-se que cerca de 34 milhões de metros cúbicos[19] de rejeitos foram despejados no meio ambiente, resultando em incalculáveis danos sociais e ambientais. Parte considerável desse rejeito foi contido na barragem da usina hidrelétrica Risoleta Neves (Usina de Candonga – localizada no município de Rio Doce/MG). Após mais de 3 anos da tragédia, ainda há grandes volumes de rejeito acumulados ao longo do rio e antes da barragem da usina, impossibilitando a retomada das atividades da planta industrial.[12]

É importante estudar possíveis e diferentes formas de aplicação desse material, a fim de agregar valor ao rejeito e devolver à Usina suas condições de funcionamento para atender a demanda local por energia. A destinação adequada dos rejeitos gerados é uma preocupação atual e futura do setor mineral e o desenvolvimento de pesquisas vem sendo incentivado com intuito de reutilização deste tipo de material.

Nas últimas décadas, houve um crescimento do número de pesquisas tecnológicas relacionadas ao desenvolvimento de novos materiais com potencial de substituir o cimento Portland, de modo a diminuir os impactos ambientais causados por ele.[6] Os geopolímeros são materiais modernos com alto potencial de substituição devido suas características físico-químicas. Além disso, possibilitam a utilização de uma gama de matérias primas em seu processo de produção, contribuindo para o reaproveitamento de rejeitos.

## 1.2. Objetivos

### *1.2.1. Objetivo Geral*

Produzir silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, proveniente do rompimento da barragem de Fundão e dragado da usina hidrelétrica Risoleta Neves, e utilizá-lo no preparo da solução ativadora para a produção de geopolímeros.

### *1.2.2. Objetivos Específicos*

- Sintetizar silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, dragado da usina hidrelétrica Risoleta Neves por rota sólida e rota hidrotérmica;
- Estudar a influência de parâmetros como: tempo e concentração de KOH na produção do silicato de potássio;
- Estudar as características físico-químicas dos produtos obtidos a partir das rotas sólida e hidrotérmica por DRX, FRX, MEV/EDS, IV-ATR, Mössbauer e por titulação de $K_2O$ e $SiO_2$;
- Avaliar a utilização dos silicatos de potássio produzidos como solução ativadora para a produção de geopolímeros;
- Avaliar o efeito da adição de rejeito de mineração de ferro como carga na produção dos geopolímeros;
- Verificar a resistência mecânica à compressão dos geopolímeros produzidos;

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Minério de ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da Terra e representa cerca de 5% da crosta terrestre. Normalmente encontrado na forma de minério, o ferro é utilizado há mais de quatro mil anos na fabricação de armas e ferramentas e é parte essencial na produção do aço.[20]

As reservas mundiais de minério de ferro bruto são de 170 milhões de toneladas, sendo o Brasil responsável por aproximadamente 18% desse total. Os estados brasileiros mais importantes na exploração do mineral são Minas Gerais (MG) e Pará (PA). Em 2018, esses estados representaram cerca de 58 e 40% de toda produção de ferro bruto nacional, respectivamente.[21,22]

No Brasil, os minérios de ferro mais explorados são a hematita e o itabirito. A hematita é extraída principalmente no estado do Pará e apresenta um teor médio de ferro em torno de 60%. O itabirito, uma formação ferrífera bandada constituída de hematita e quartzo, é lavrado principalmente na região do Quadrilátero Ferrífero (MG) e apresenta teor de ferro de 50%.[23]

Em geral, o mineral não pode ser utilizado tal como é lavrado e, por isso, deve passar por processos de beneficiamento. Trata-se um conjunto de operações que visa modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes e aumentar o teor de ferro, sem alterar a identidade química ou física dos minerais.[24]

Existem diferentes tipos de processos de beneficiamento, a escolha depende da composição, propriedades físicas, caráter e grau de liberação dos minerais ferrosos da ganga.[25] Os métodos mais comuns são: separação magnética, flotação, flotação reversa, separação eletrostática, métodos de gravidade e floculação.[26,27]

Em minérios onde o teor de ferro é alto, o processamento utilizado, normalmente, é uma simples moagem e separação por tamanho para se obter um produto pronto para venda. Entretanto, quando o teor de ferro é relativamente baixo, o processamento requer etapas de concentração porque a separação por tamanho não é suficiente para gerar produtos com altos teores de ferro. A extensão e complexidade dessas operações variam de acordo com as características específicas dos minérios extraídos de cada mina.[28]

O processo de beneficiamento mais utilizado para o tratamento do minério de ferro itabirito é a flotação.[28] A Figura 1 representa um fluxograma típico de processamento utilizando essa metodologia.

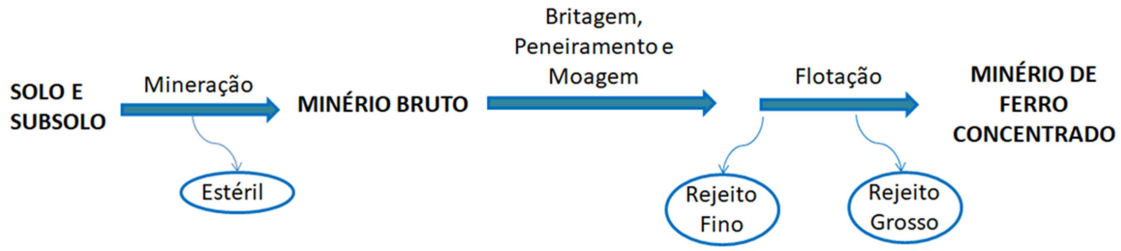



**Figura 1.** Etapas do processo de beneficiamento de minério de ferro, utilizando a metodologia de flotação. Adaptado de Carmignano *et al.*[22]

A flotação é fundamentalmente uma separação seletiva de superfície que separa materiais hidrofóbicos de materiais hidrofílicos. Ao utilizar reagentes específicos, a hidrofobicidade das superfícies minerais pode ser alterada seletivamente, permitindo uma ampla variedade de separações.

O sucesso da flotação depende principalmente da capacidade das bolhas de ar de transportarem o material hidrofobizado para a espuma.[29] O maior problema em relação a esse processo é que suas etapas, na maioria das vezes, são realizadas com a utilização de água e responsáveis por gerar grandes volumes de rejeitos.[22]

## 2.2. Rejeitos de mineração de ferro

A composição química e mineralógica do rejeito gerado no processo de beneficiamento do minério de ferro depende principalmente da mineralogia da rocha processada, da natureza dos fluidos de processamento utilizados, da eficiência do processo e do grau de intemperismo sofrido antes do armazenamento.[30]

A exploração de formações ferríferas bandadas requer a fragmentação da rocha para separar as partículas de óxidos de ferro das de quartzo e argila. Esta trituração origina muitas partículas finas que devem ser removidas por uma etapa de deslamagem. A lama (rejeito fino – Figura 1) é o primeiro resíduo do processo, ela é constituído principalmente por partículas de óxido de ferro (hematita e goetita) e pequenas frações de partículas de quartzo e argilas. Após a deslamagem, o material triturado é enviado à flotação para separar as partículas de

óxido de ferro das de quartzo. Nesta etapa é gerado o segundo resíduo do processo (rejeito grosso, ou arenoso), constituído principalmente por $SiO_2$ e pequenas frações de partículas de óxido de ferro.[31]

Somente no estado de Minas Gerais, em 2017, foram inventariados mais de 562 milhões de toneladas de rejeito de mineração.[18] Os rejeitos gerados podem ser dispostos em minas subterrâneas, cavas exauridas de minas, pilhas, empilhamento a seco e barragens de contenção. A seleção de um método ou outro depende da natureza do processo de mineração, das condições geológicas e topográficas da região, das propriedades mecânicas dos materiais, do poder de impacto ambiental de contaminação dos rejeitos e das condições climáticas da região.[32]

No Brasil, as barragens caracterizam a principal forma de armazenamento dos rejeitos de mineração gerados. Das 672 barragens existentes no país, 340 estão localizadas no estado de Minas Gerais.[18,33] Essas barragens, por serem estruturas de grande porte, podem apresentar expressivos danos potenciais em decorrência do seu rompimento, vazamento, infiltração no solo ou mau funcionamento.

Neste contexto, devido à sua abundância e na tentativa de diminuir os impactos ambientais relacionados ao seu armazenamento, possíveis aplicações para esses rejeitos tem sido estudadas. Zuccheratte *et al.*[31] estudaram a sua utilização em cascalho sintético para concreto. Silva *et al.*[34] estudaram o seu uso para síntese de nanotubos de carbono. Duarte *et al.*[35] utilizaram o material para a produção de argamassas geopoliméricas. Prates *et al.*[36] utilizaram o rejeito da mineração de ferro na síntese de um catalisador heterogêneo ácido para produção de biodiesel a partir da esterificação do ácido oleico.

## 2.3. Silicatos Alcalinos

Definidos como compostos inorgânicos formados pela combinação de $SiO_2$ (dióxido de silício ou sílica) com um óxido de metal alcalino ($M_2O$, onde M = Na ou K, por exemplo), os silicatos alcalinos podem ser encontrados tanto em soluções aquosas como na forma sólida.

Os silicatos solúveis são polímeros de silicatos. Quanto maior o grau de polimerização, maior a proporção de átomos de oxigênio compartilhados. A razão $SiO_2/M_2O$ do silicato determina as propriedades físicas e químicas do material e sua atividade funcional. À medida que o valor dessa razão aumenta, cresce a viscosidade e diminui o pH da solução.[37]

As soluções de silicato de metal alcalino, também conhecidas como vidro solúvel ("waterglass"), têm sido utilizadas em aplicações industriais de larga escala há mais de 100 anos, como na produção de agentes adesivos/aglomerantes, detergentes, isolantes térmicos e aditivos para acelerar a cura do cimento. As soluções de silicato mais utilizadas são a de sódio e a de potássio.[38]

Silicatos de sódio ou potássio são geralmente produzidos em escala industrial pela fusão de areia de quartzo natural ($SiO_2$) com carbonato de sódio/potássio em fornos adequados a temperaturas na faixa de 1400 – 1500 °C.[39,40] O processo de fabricação tradicional é realizado pelas seguintes etapas:[41]

- Calcinação de uma mistura de carbonato de sódio ($Na_2CO_3$) e areia de quartzo natural ($SiO_2$), de acordo com Equação 1;

$$Na_2CO_3 + nSiO_2 \rightarrow nSiO_2.Na_2O + CO_2 \qquad \text{(Equação 1)}$$

- Dissolução do silicato de sódio obtido na etapa anterior em água, sob alta pressão e temperatura. Uma solução de silicato de sódio e impurezas (sílica não reagida, por exemplo) são produzidas nesta etapa;
- Filtração opcional, dependendo da pureza desejada;
- Evaporação da água da solução de silicato para a produção de silicato de sódio sólido.

Embora utilize matérias primas baratas, esse processo de fusão em altas temperaturas é, no entanto, muito custoso tanto em equipamentos como em relação a quantidade de energia gasta e, além disso, conduz à emissões de poeira e $CO_2$, contribuindo para a poluição do ar.[40] A busca por variadas fontes alternativas para a produção de silicatos, assim como o desenvolvimento de metodologias menos energéticas é de grande relevância.

Vogt e Lameiras[37] desenvolveram uma metodologia de obtenção de silicato de sódio em pó a partir do rejeito arenoso proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro. A invenção se destina, principalmente, à produção de matéria-prima utilizada na fabricação de geopolímeros e materiais ativados em meio alcalino.

Foletto *et al.*[41] utilizaram cinzas de casca de arroz para produção de silicato de sódio a partir de uma reação hidrotérmica realizada em autoclave com solução de NaOH. Cerca de 90% da sílica contida na casca de arroz foi convertida em silicato de sódio em sistema fechado a 200°C.

Ismail *et al.*[42] utilizaram rejeito de areia de fundição como fonte de sílica para a síntese de silicatos. Após passar por um processo de calcinação e branqueamento ácido, o rejeito de areia de fundição foi submetido a um processo hidrotérmico utilizando soluções de hidróxidos

alcalinos. Os estudos de otimização realizados em diferentes temperaturas e tempos revelaram efetiva conversão.

Estudos em relação a obtenção de silicatos de sódio são frequentes. No entanto, nos últimos anos, pouco se tem discutido sobre a produção de $K_2SiO_3$. Os silicatos de potássio se assemelham a outros silicatos metálicos em suas propriedades, mas as diferenças existentes nas aplicações industrias os tornam insubstituíveis. Por exemplo, a conveniência de introduzir potássio o torna o único candidato em certos géis de catalisador, revestimentos de varetas de solda, detergentes líquidos concentrados e aglutinantes para aplicações em fertilizantes.[38]

## 2.4. Geopolímeros

Descritos pela primeira vez por Joseph Davidovits na década de 1970, os geopolímeros são definidos como polímeros inorgânicos obtidos a partir a reação química entre um sólido mineral reativo que contém óxidos de silício e alumínio com uma solução básica de ativação constituída de hidróxido e/ou silicatos alcalinos.[37]

Uma variedade de materiais precursores, fontes de aluminossilicatos, como caulinita, feldspato e resíduos sólidos industriais (como cinzas volantes, escórias metalúrgicas, resíduos de mineração etc.), têm sido utilizados como matéria-prima na produção de geopolímeros. Os ativadores alcalinos convencionais usados em sistemas geopoliméricos são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio ($Na_2SiO_3$) e silicato de potássio ($K_2SiO_3$).[43,44]

A Figura 2 esquematiza o processo de obtenção de geopolímeros a partir da reação entre uma fonte de aluminossilicato com solução ativadora.

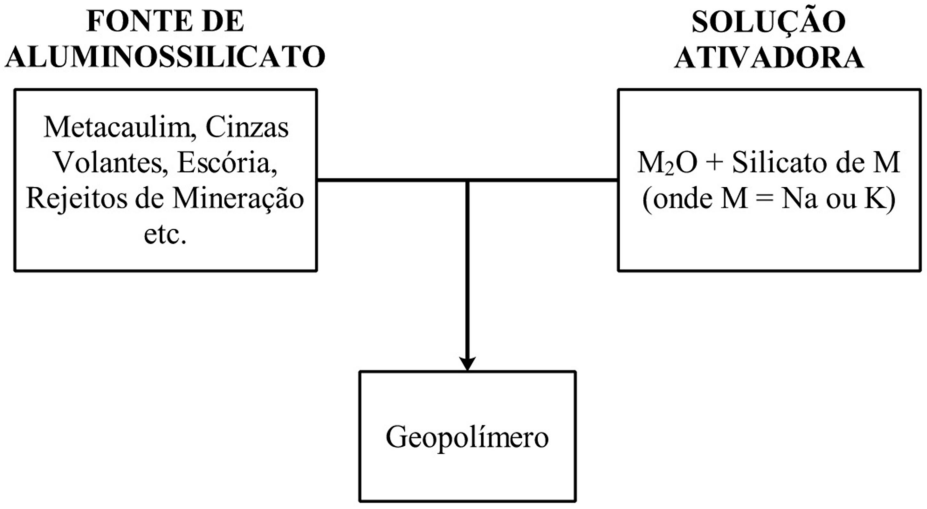



**Figura 2.** Esquema de obtenção de um geopolímero a partir da reação entre uma fonte de aluminossilicato com solução ativadora.

Os geopolímeros são materiais poliméricos com rede tridimensional composta por unidades tetraédricas de ligação cruzada [$AlO_4$] e [$SiO_4$] e cátions de metais alcalinos. Como um tipo de material cimentício ativado por álcali, os geopolímeros são curados sob condições específicas e a resistência é obtida a partir da polimerização de unidades de –Si–O– e –Al–O– . Esses materiais são tipicamente amorfos ou parcialmente cristalinos.[1]

Nos geopolímeros, as unidades tetraédricas de [$AlO_4$] e [$SiO_4$] se cruzam compartilhando átomos de oxigênio. Cátions como $Na^+$ , $K^+$ e $Li^+$ podem se distribuir nos poros da rede geopolimérica para balancear a carga negativa proveniente do $Al^{3+}$ tetracoordenado e tornar a estrutura eletricamente neutra.[1]

Davidovits dividiu os geopolímeros em quatro categorias a depender da quantidade de unidades $AlO_4$ e $SiO_4$ (razão Si/Al) no monômero geopolimérico:

- Poli(sialato) quando Si/Al = 1;
- Poli(sialato-siloxo) quando Si/Al = 2;
- Poli(sialatodisiloxo) quando Si/Al = 3;
- Poli(sialato-multisiloxo) quando Si/Al > 3.[1]

A unidade denominada sialato (Si-O-Al-O) – abreviação para silico-oxo-aluminato – consiste em estruturas tetraédricas de $SiO_4$ e $AlO_4$ ligadas de maneira alternada pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. Ao sialato podem se ligar ainda unidades siloxo (-Si-O-). A Figura 3 esquematiza modelos de unidades estruturais dos geopolímeros com diferentes razões Si/Al.

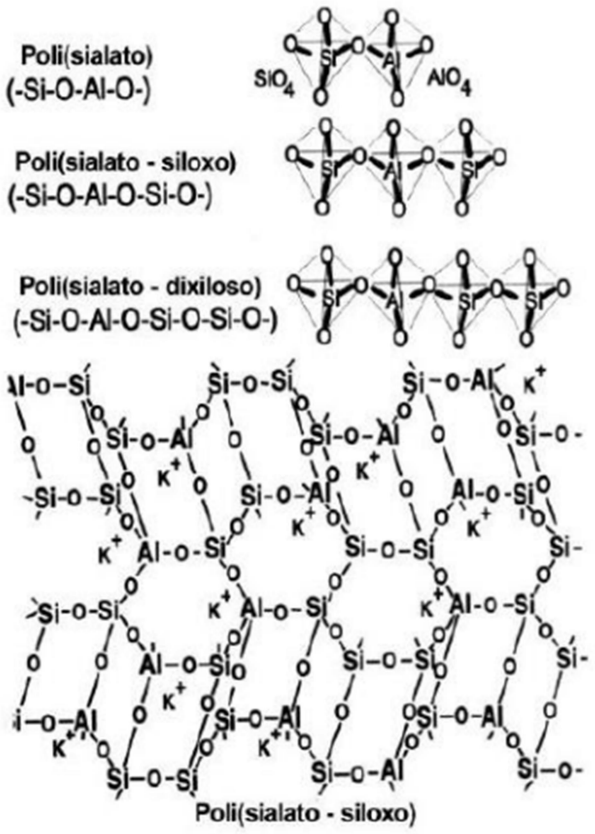



**Figura 3.** Modelos de unidades estruturais dos geopolímeros com diferentes razões Si/Al. Obtido de Jia *et al.*[1]

A reação de geopolimerização ocorre a partir da ativação alcalina de uma fonte de alumínio e silício. Os precursores de aluminossilicatos são componentes críticos na formação do geopolímero e afetam diretamente suas propriedades físicas. Em geral, aluminossilicatos não reagem com água ou reagem de maneira muito lenta. Entretanto, desde que esses materiais tenham um alto teor amorfo, quando colocados em meio alcalino, irão hidrolisar e condensar, formando novos polímeros inorgânicos.[43]

O mecanismo de reação de geopolimerização consiste em uma primeira etapa de dissolução da alumina e da sílica oriundos do precursor sólido, formando as espécies $[Al(OH)_4]^-$, $[SiO(OH)_3]^-$ e $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$, conforme as Equações 2, 3 e 4.[3] A etapa seguinte envolve a condensação desses monômeros em oligômeros. Os oligômeros condensam ainda mais para formar as ligações cruzadas que conferem ao geopolímero sua estrutura tridimensional característica.[45]

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- \quad \text{(Equação 2)}$$

$$SiO_2 + H_2O + OH^- \rightarrow [SiO(OH)_3]^- \quad \text{(Equação 3)}$$

$$2SiO_2 + 4OH^- \rightarrow 2[SiO_2(OH)_2]^{2-} \quad \text{(Equação 4)}$$

Tem sido proposto que a liberação inicial de Al pode ser mais rápida do que a de Si. O alumínio dissolvido pode reagir com qualquer silicato inicialmente fornecido pela solução ativadora, levando à formação dos oligômeros. Por essa razão, comumente utiliza-se como solução ativadora uma mistura de soluções de silicato alcalino e hidróxido alcalino, para melhor balanceamento e velocidade da reação.[3]

As propriedades mecânicas da pasta geopolimérica (fresca ou endurecida) são dependentes de uma série de variáveis que podem ser modificadas durante a etapa de síntese, como por exemplo, o tipo de material precursor fonte de aluminossilicato utilizado, as características químicas da solução ativadora e as condições de cura.[46] Dentre os fatores mais importantes que afetam as propriedades como resistência à compressão, porosidade, tempo de cura e fluidez da pasta são: razão $SiO_2/Al_2O_3$, razão $M_2O/Al_2O_3$ e razão $SiO_2/M_2O$ (onde M é o cátion de um metal alcalino).[44]

Por apresentarem elevada resistência à compressão, baixa retração, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica,[3] os geopolímeros tem atraído considerável atenção do setor da construção civil. A indústria de concreto enfrenta desafios para atender à crescente demanda de cimento Portland devido às reservas limitadas de calcário, lento crescimento da fabricação e aumento das taxas de carbono.[44]

Estima-se que para a produção de uma tonelada de cimento são consumidas cerca de duas toneladas de matérias-primas (isto é, calcário e xisto) e emitidos 0,87 toneladas de dióxido de carbono ($CO_2$) e 3 kg de óxido de nitrogênio (NO), aproximadamente.[43]

O processo de produção dos geopolímeros é considerado mais limpo quando comparado ao do cimento Portland comum, porque além de ocorrer em condições de temperaturas mais brandas, a quantidade de $CO_2$ emitida é muito menor. Diversos estudos sobre as propriedades mecânicas desses materiais têm sido realizados com intuito de avaliar sua aplicabilidade na construção civil.[44]

Yuan *et al.*[47] estudaram a influência da temperatura de cura e da razão molar $SiO_2/K_2O$ sobre as propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos a partir de metacaulim. Os resultados indicam que tanto a temperatura de cura quanto a razão molar afetam as microestruturas finais e as propriedades mecânicas dos geopolímeros resultantes.

Azevedo *et al.*[6] investigaram as propriedades de geopolímeros fabricados com metacaulim e cerâmica vermelha. Os materiais apresentaram resistência mecânica próxima a 30 Mpa após 28 dias de cura.

No trabalho de Somna *et al.*[48] foram estudados geopolímeros produzidos a partir de cinzas volantes, ativados com NaOH e curados a temperatura ambiente. Os materiais apresentaram resistência de 20 a 23 MPa após 28 dias de cura.

Apesar dos geopolímeros contribuírem significativamente para a redução da quantidade de $CO_2$ atmosférico, o seu alto custo de produção é um dos motivos que inviabiliza a fabricação desses materiais em larga escala, consequência da utilização de silicatos em seu processo de síntese. Buscar formas alternativas de desenvolver silicatos a partir de fontes de sílica de baixo custo, como o rejeito arenoso proveniente do processo de beneficamente do minério de ferro, é muito importante, porque além de reduzir o custo de produção relacionado aos geopolímeros, contribui para a minimização dos impactos ambientais causados pela mineração.

# 3. METODOLOGIA

## 3.1. Rejeito de Mineração de Ferro

A amostra de rejeito de mineração de ferro (RM) foi coletada em um empilhamento de rejeitos dragados da barragem da Usina Hidrelétrica Risoleta Neves (Usina Candonga) e alocados na Fazenda Floresta (Rio Doce / MG).

Após coletado e transportado, o rejeito foi seco em estufa por 24 horas na temperatura de 100 °C e denominado de RM. O material foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IV-ATR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).

## 3.2. Produção de Silicato de Potássio

Duas diferentes rotas de síntese foram utilizadas para produzir silicato de potássio partindo do rejeito de mineração de ferro: a rota hidrotérmica (RH) e a rota sólida (RS).

A metodologia via rota hidrotérmica foi realizada adaptando-se os modelos de sínteses propostos nos trabalhos de Ismail *et al.*[42] e Lu *et al*.[49] A rota sólida foi adaptada do trabalho realizado por Vogt e Lameiras[37] depositado em patente.

### *3.2.1. Rota Hidrotérmica*

Para a rota hidrotérmica, 12 g de RM foram misturados com 15 g de hidróxido de potássio (KOH P.A., Fmaia) e solubilizados em 30 g de água destilada. Os materiais foram mantidos sob agitação por 5 minutos e, em seguida, transferidos para uma autoclave de aço revestida com Teflon de 80 mL, que reagiu estaticamente dentro de uma estufa a 200 °C. O processo descrito está esquematizado na Figura 4. A reação foi realizada em diferentes tempos (4, 6, 8 e 24 horas) com intuito de compreender a influência do tempo no rendimento reacional.

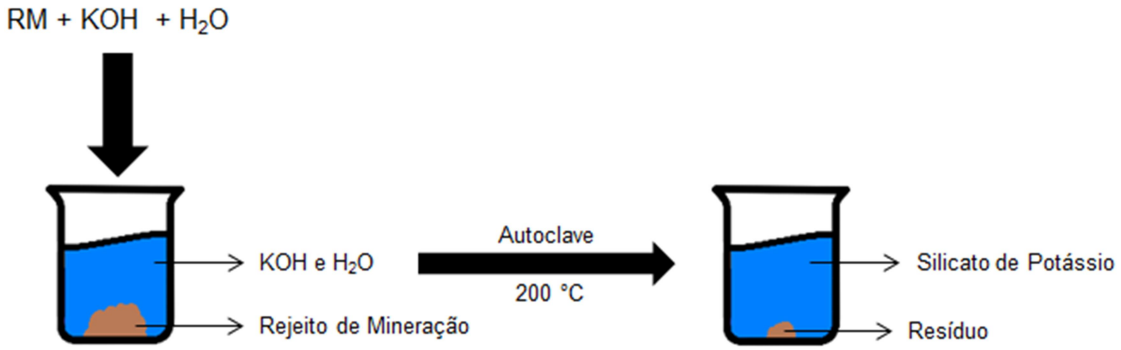



**Figura 4.** Esquematização da metodologia de obtenção de silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, via rota hidrotérmica. Elaborado pelo autor.

Para avaliar a influência da concentração de hidróxido na reação, o procedimento anterior foi repetido variando-se a quantidade de KOH adicionado para 12 e 18 g e mantendo-se o tempo fixo em 24 horas.

Ao término de cada processo, a autoclave foi retirada da estufa e deixada resfriar lentamente. A fração líquida foi separada da sólida por centrifugação e titulada para determinação do teor de $K_2O$ e $SiO_2$.

Os sólidos residuais foram lavados com água destilada até pH 7, secos na estufa a 80 °C por 24 h e alguns deles caracterizados por DRX, IV-ATR, MEV e EDS.

A massa dos precursores, o tempo reacional, a temperatura e a nomenclatura dos produtos obtidos estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições reacionais e materiais obtidos pelas reações entre RM e KOH, via rota hidrotérmica

| **Nomenclatura** | | **Massa de Rejeito** | **Massa de KOH** | **Tempo de Reação** | **Temperatura** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Fração Líquida** | **Sólido Residual** | | | | |
| RH15 – 4h (L) | RH15 – 4h (S) | 12 g | 15 g | 4 horas | 200 °C |
| RH15 – 6h (L) | RH15 – 6h (S) | 12 g | 15 g | 6 horas | 200 °C |
| RH15 – 8h (L) | RH15 – 8h (S) | 12 g | 15 g | 8 horas | 200 °C |
| RH15 – 24h (L) | RH15 – 24h (S) | 12 g | 15 g | 24 horas | 200 °C |
| RH12 – 24h (L) | RH12 – 24h (S) | 12 g | 12 g | 24 horas | 200 °C |
| RH18 – 24h (L) | RH18 – 24h (S) | 12 g | 18 g | 24 horas | 200 °C |

### *3.2.2. Rota Sólida*

Para a rota sólida, 12, 15 e 18 g de KOH foram solubilizados em 30 g de água destilada, respectivamente. Em seguida, a cada mistura adicionaram-se 12 g de RM e os sistemas foram mantidos sob aquecimento e agitação até completa secagem (impregnação). Os sólidos resultantes foram levados individualmente à mufla a 500 °C (taxa de aquecimento de 10 °C / min), em atmosfera de ar e durante 3 horas. A Figura 5 representa o procedimento experimental descrito.

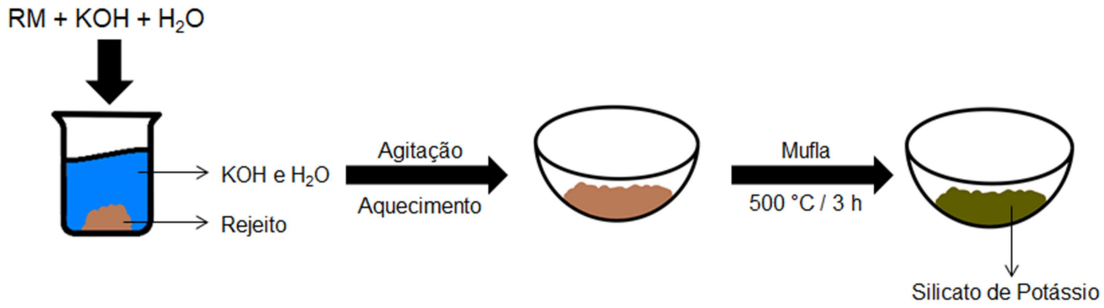



**Figura 5.** Esquematização da metodologia de obtenção de silicato de potássio a partir do rejeito de mineração de ferro, via rota sólida. Elaborado pelo autor

Após calcinação, os sólidos resfriados foram acondicionados, evitando absorção de umidade devido seu caráter higroscópico.

Os parâmetros reacionais e a nomenclatura dos produtos obtidos em cada um dos experimentos estão indicados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições reacionais e materiais obtidos pelas reações entre RM e KOH, via rota sólida

| Nomenclatura | Massa de Rejeito | Massa de KOH | Tempo de Reação | Temperatura |
|---|---|---|---|---|
| RS12 – 3h | 12 g | 12 g | 3 horas | 500 °C |
| RS15 – 3h | 12 g | 15 g | 3 horas | 500 °C |
| RS18 – 3h | 12 g | 18 g | 3 horas | 500 °C |

Os sólidos produzidos foram solubilizados em água destilada, a fração líquida foi separada da sólida por centrifugação e titulada para determinação dos teores de $K_2O$ e $SiO_2$.

Os sólidos residuais insolúveis foram lavados com água destilada até pH 7, secos na estufa a 80 °C por 24 h e alguns deles caracterizados por DRX, IV-ATR, MEV e EDS.

## 3.3. Geopolímeros

### *3.3.1. Soluções ativadoras*

Duas metodologias diferentes foram utilizadas para o preparo das soluções ativadoras (AS). A primeira metodologia, denominada "padrão", partiu de silicato de potássio comercial (UNAPROSIL, KCD 75) e solução de KOH 10 mol/L, os dois materiais foram misturados em proporções adequadas para se obter cinco AS diferentes, com razão molar $SiO_2/K_2O$ (N) = 2, 1,8, 1,6, 1,4 e 1,2. A massa de $K_2SiO_3$, o volume de solução de KOH adicionado e a razão N obtida estão descritos na Tabela 3. Os teores de $SiO_2$ e $K_2O$ em massa contidos no silicato de potássio comercial foram fornecidos pelo fabricante e são de 27,54% e 13,75%, respectivamente.

**Tabela 3.** Massa de silicato de potássio comercial e volume de solução de KOH 10 mol/L utilizados para se obter cinco soluções ativadoras com N = 2, 1,8, 1,6, 1,4 e 1,2

| **Razão (N)** | **Massa de $K_2SiO_3$ comercial** | **Volume de solução de KOH 10 mol/L** |
|---|---|---|
| 2,0 | 35 g | 5,82 mL |
| 1,8 | 35 g | 7,60 mL |
| 1,6 | 35 g | 9,83 mL |
| 1,4 | 35 g | 12,70 mL |
| 1,2 | 35 g | 16,52 mL |

A segunda metodologia de produção da solução ativadora foi realizada através da solubilização de um dos sólidos produzidos pela rota sólida. Para isso, 23 g do material RS18 – 3h foram solubilizados em 40 mL de água destilada. A mistura desses dois materiais, nessas respectivas quantidades, originou uma solução ativadora com N = 1,2. Os teores de $SiO_2$ e $K_2O$ do sólido utilizado foram quantificados por titulação.

### *3.3.2. Corpos de prova*

Os corpos de prova foram preparados a partir da mistura de metacaulim comercial (Metacaulim HP Ultra) com solução ativadora. Em um recipiente, 35 g de metacaulim e 35 g de solução ativadora foram misturados até obter-se um material de consistência suficiente para ser moldado. A pasta geopolimérica foi transferida para dois moldes cilíndricos, aproximadamente 35 g em cada um, com auxílio de um bastão de vidro e um vortex como fonte de vibração. Os materiais foram desmoldados depois de 72 horas e após 7 dias de cura foram submetidos a testes de resistência à compressão, sendo esses ensaios realizados em duplicata.

Além da utilização de metacaulim e solução ativadora, alguns geopolímeros foram produzidos com adição de rejeito de mineração como carga (material de enchimento). Para a formulação com 25% de rejeito como carga, em um recipiente foram adicionados 26,25 g de metacaulim, 17,5 g de RM e 26,25 g de solução ativadora. Para a formulação com 50% de rejeito como carga, 17,5g, 35 g e 17,5 g dos mesmos materiais foram adicionados, respectivamente, e repetiu-se o procedimento descrito anteriormente.

Como soluções ativadoras, utilizou-se razão de N = 1,2 tanto para aquela produzida a partir de reagentes comerciais, quanto para a produzida a partir da solubilização do sólido RS18 – 3h.

Uma proposta de produção de corpos de prova foi realizada sem o preparo prévio de uma solução ativadora. Para isso, 35 g de metacaulim e 12,77 g do sólido RS18 – 3h e 22,23 g de $H_2O$ foram misturados até obter-se um material de consistência suficiente para ser moldado. A pasta geopolimérica foi transferida para dois corpos de prova cilíndricos, aproximadamente 35 g em cada um, com auxílio de um bastão de vidro e vibração. Os materiais foram desmoldados 72 horas depois, após 7 dias de cura foram submetidos a testes de resistência à compressão, sendo esses ensaios realizados em duplicata.

Após rompimento dos corpos de prova, os fragmentos dos geopolímeros produzidos foram submetidos à analises de MEV e EDS. Posteriormente, foram pulverizados utilizando um almofariz de porcelana e caracterizados por IV-ATR.

## 3.4. Caracterização dos Materiais

### *3.4.1. Difração de Raios X (DRX)*

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó empregando-se o difratômetro Rigaku, modelo DMAX-Ultimat, tubos de raios X com anodo de Pd, intensidade máxima de corrente 60 mA, e tensão 60 KV e potência máxima de 3KW. As medidas foram feitas utilizando-se radiação Kα do cobre, com comprimento de onda (λ) igual a 1,54178 Å, e velocidade de varredura de 1 º/min. A identificação das fases foi efetuada por comparação do difratograma obtido com os padrões de difração do banco de dados disponibilizados pelo Joint Committee for Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods/ International Centre for Diffraction Data (JCPDS/ICDD).

### *3.4.2. Espectroscopia Mössbauer*

Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando-se um espectrômetro convencional adquirido da empresa Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Starnberg-Alemanha, com aceleração constante, fonte de $^{57}$Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do CDTN sem aplicação de campo magnético externo, à temperatura do ambiente (RT), 80 e 20K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, denominado de "NORMOS". Os desvios isoméricos (IS) foram padronizados em relação Fe natural (α-Fe). Nas medidas foram utilizados porta amostras com absorvedores com cerca de 10 mg de Fe/cm$^2$.

### *3.4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada (IV-ATR)*

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no laboratório 157/173 do Departamento de Química da UFMG, em espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR e cristal de diamante, com faixa de análise de 4000 a 500 cm$^{-1}$.

### *3.4.4. Fluorescência de Raios X (FRX)*

A análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) foi obtida em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 sob vácuo. As medidas foram realizadas no laboratório da empresa Pedra Congonhas Ltda.

### *3.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microanálise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)*

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio FEG com Sistema de Nanofabricação FIB - Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da UFMG. Simultaneamente foram realizadas análises por Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia.

### *3.4.6. Determinação dos teores de $K_2O$ e $SiO_2$*

Os teores de $K_2O$ e $SiO_2$ em massa, tanto das frações líquidas obtidas na RH quanto dos sólidos produzidos pela RS, foram quantificados por titulação.

Para isso, 8 g do produto obtido em cada uma das rotas foram solubilizados/diluídos em água destilada e transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL. A essa solução deu-se o nome de "solução-mãe".

A titulação é dividida em duas etapas:

a) Determinação do teor de $K_2O$

Em um erlemeyer foram adicionados 50 mL da solução-mãe e o indicador vermelho de metila. O teor de $K_2O$ foi determinado pela titulação com solução de HCl 1 mol/L, de acordo com a Equação 5.

$$\%K_2O = \frac{Vol_{HCl} \times [HCl] \times 23{,}5}{ma} \qquad \text{(Equação 5)}$$

Sendo:

$Vol_{HCl}$: a média dos volumes da solução de HCl gastos na titulação (em mL);

[HCl]: a concentração da solução de HCl utilizada (em mol/L)

ma: a massa da amostra pesada e transferida para o balão de 250 mL (em gramas);

b) Determinação do teor de $SiO_2$

Em um erlenmeyer foram adicionados 200 mL de água destilada, 5 g de fluoreto de sódio, 1 mL de solução de HCl 1 mol/L, o indicador vermelho de metila e 50 mL da solução-mãe. A solução é então titulada com HCl até mudança persistente da coloração amarela para vermelha.

O teor de $SiO_2$ pode ser calculado de acordo com a Equação 6.

$$\%SiO_2 = \frac{Vol_{HCl}\,(C-B)\times[HCl]\times 7{,}5}{ma} \qquad \text{(Equação 6)}$$

Sendo:

$Vol_{HCl}$(C – B): a média dos volumes da solução de HCl gastos na titulação do $SiO_2$ (C) subtraído da média dos volumes da solução de HCl gastos na titulação do $K_2O$ (B);

[HCl]: a concentração da solução de HCl utilizada (em mol/L);

Ma: a massa da amostra pesada e transferida para o balão de 250 mL (em gramas);

### *3.4.7. Ensaios de resistência à compressão*

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Minas da UFMG em uma prensa elétrica Engetotus.

Passando pelas extremidades superior e inferior do corpo de prova, uma força uniaxial é aplicada e aumentada gradativamente até ruptura. A resistência é calculada de acordo com a Equação 7.

$$R = \frac{F}{A} \qquad \text{(Equação 7)}$$

Sendo:

R: a resistência à compressão (MPa);

F: a força de ruptura (KgF);

A: a área da base do corpo de prova ($cm^2$);

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de rejeito de mineração de ferro e o metacaulim comercial foram caracterizados por DRX, IV-ATR, Espectroscopia Mössbauer, MEV e EDS.

Após isso, o RM foi submetido à reações pelas rotas hidrotérmica e sólida para a produção de silicato de potássio líquido e sólido, respectivamente. Os produtos obtidos em cada uma das rotas também foram caracterizados por diferentes técnicas de análise.

O $K_2SiO_3$ produzido a partir da rota sólida foi utilizado para a produção de geopolímeros. Além do silicato de potássio, metacaulim e RM também foram utilizados na produção dos materiais geopoliméricos, como fonte de aluminossilicato e como carga, respectivamente.

Os corpos de prova produzidos foram analisados por ensaios de resistência à compressão, espectroscopia na região do infravermelho, MEV E EDS.

A Figura 6 esquematiza as etapas desenvolvidas ao longo deste trabalho.

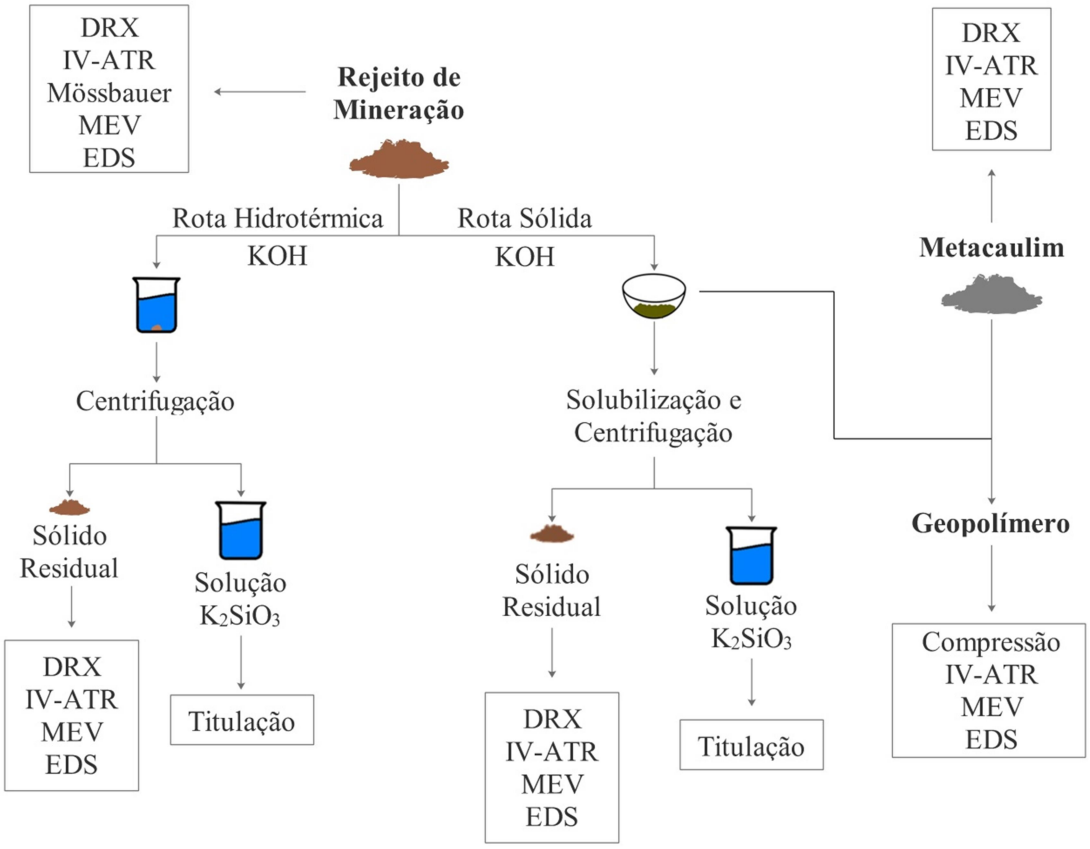



**Figura 6.** Esquematização das etapas desenvolvidas no trabalho. Elaborado pelo autor.

## 4.1. Caracterização dos Precursores

### *4.1.1. Rejeito de Mineração de Ferro*

A amostra de RM foi analisada por difração de raios X para identificação das fases minerais presentes. O difratograma obtido apresentou picos predominantemente atribuídos ao quartzo ($SiO_2$), à hematita ($Fe_2O_3$) e à goethita (FeOOH), como pode ser observado na Figura 7.

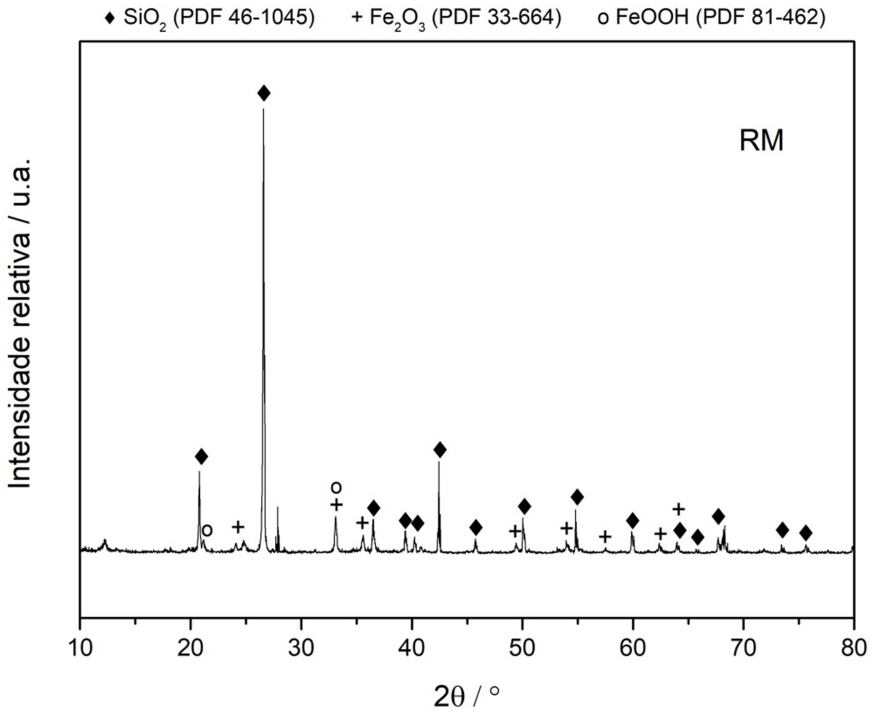



**Figura 7.** Difratograma de raios X do rejeito de mineração de ferro (RM).

A espectroscopia Mössbauer de $^{57}Fe$ foi utilizada como fonte adicional de informações sobre as fases de ferro contidas no rejeito. Os espectros e os parâmetros hiperfinos Mössbauer podem ser vistos na Figura 8 e Tabela 4, respectivamente. O material apresenta um sexteto com valor de campo magnético igual a 51,6 T, que pode ser atribuído à fase hematita (α-$Fe_2O_3$). Possui outro sexteto com campo igual a 37,7 T associado à fase goethita (α-FeOOH). A área espectral relativa encontrada para α-$Fe_2O_3$ e α-FeOOH foi de 67% e 21%, respectivamente. Esses resultados confirmam aqueles obtidos por DRX, ou seja, a amostra de rejeito de mineração apresenta as fases de hematia e goethita.

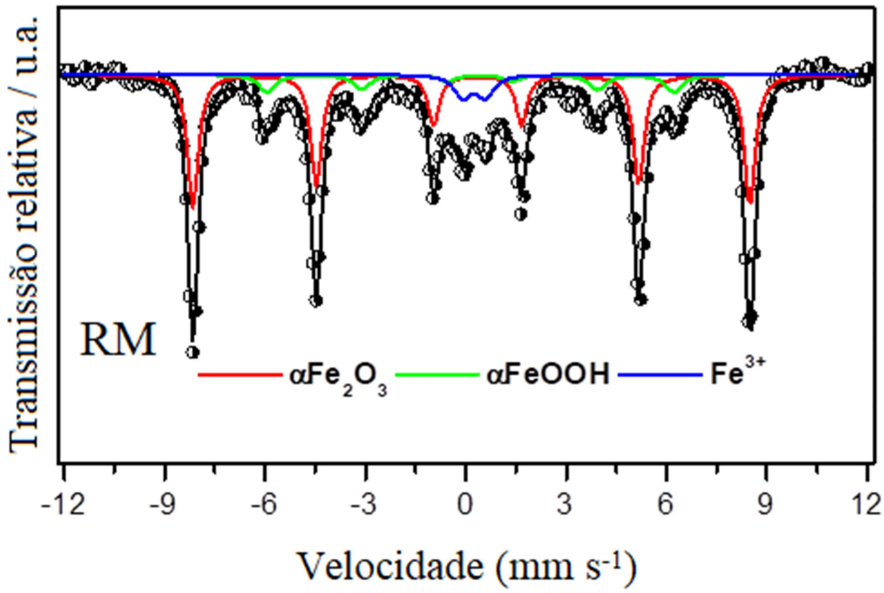



**Figura 8**. Espectros Mössbauer de $^{57}Fe$ obtidos a temperatura ambiente para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM).

**Tabela 4.** Parâmetros hiperfinos obtidos por espectroscopia Mössbauer para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM)

| **Amostra** | **Sítio** | **δ (± 0.05) / mm s$^{-1}$** | **Δε (± 0.05) / mm s$^{-1}$** | **$B_{HF}$ (± 0.5) / T** | **RA (±1) / %** |
|---|---|---|---|---|---|
| RM | α-$Fe_2O_3$ | 0,36 | - 0,18 | 51,6 | 67 |
| | α-FeOOH | 0,37 | - 0,27 | 37,7 | 21 |
| | $Fe^{3+}$ | 0,34 | 0,68 | - | 12 |

δ = desvio isomérico para α-Fe; Δ deslocamento Quadrupolar; ε = desdobramento quadrupolar; $B_{HF}$ = campo hiperfino; RA = área espectral relativa.

A presença de um dubleto com deslocamento isomérico 0,34 mm.s$^{-1}$ pode ser associada à fase de $Fe^{3+}$ superparamagnético. Essa fase presumivelmente pode tratar-se de ferro substituído na estrutura de aluminossilicatos, ou a óxidos de ferro sob relaxação superparamagnética, como hematita e/ou goethita com tamanho médio de partículas menores que 10 nm.[50]

A amostra RM também foi submetida à medidas por espectroscopia na região do infravermelho por reflectância total atenuada (IV-ATR), para se obter informações sobre grupos funcionais e ligações químicas presentes no material. O espectro obtido está

apresentado na Figura 9. A figura representa o espectro na região de 500 a 4000 $cm^{-1}$ e uma aproximação região de 500 a 1600 $cm^{-1}$.

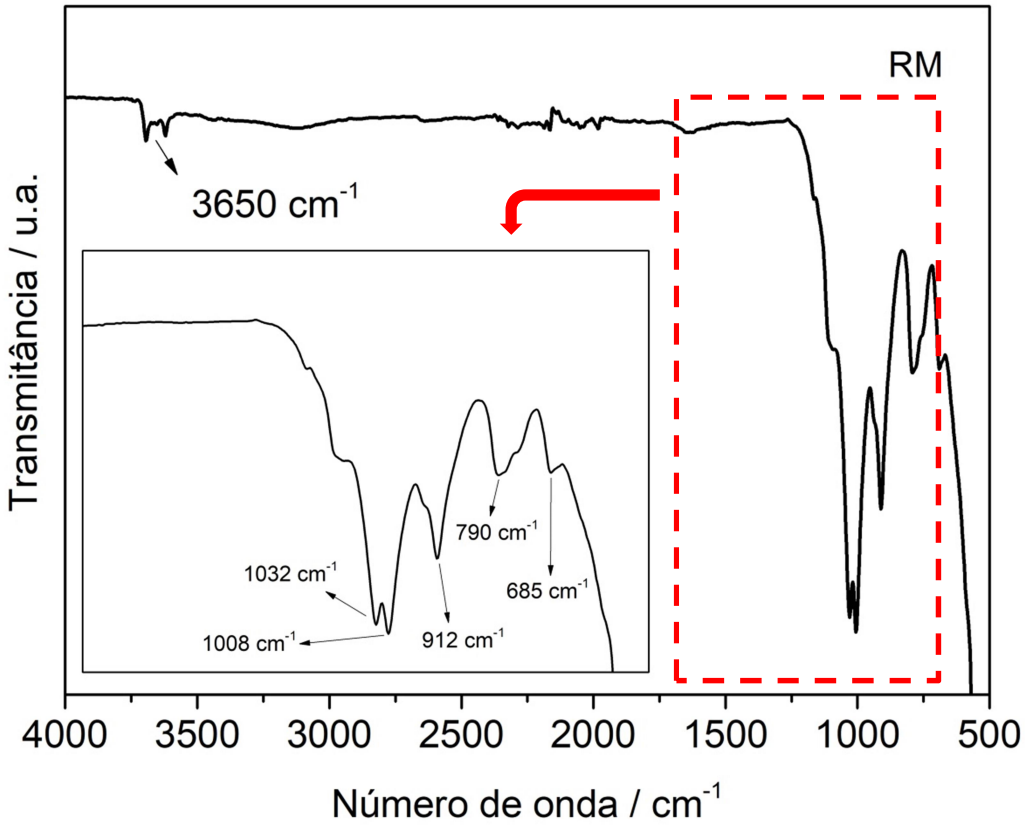



**Figura 9**. Espectros de absorção na região do infravermelho para a amostra de rejeito de mineração de ferro (RM), sendo um espectro na região de 500 a 4000 $cm^{-1}$ e o outro uma aproximação em 500 a 1600 $cm^{-1}$.

As bandas de pequena intensidade em aproximadamente 3650 $cm^{-1}$, observadas na Figura 9, podem estar relacionadas com a vibração dos grupamentos -O-H ligados a átomos de Al da caulinita.[51] Na figura aproximada, a banda em 912 $cm^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento Si – O,[52,53] as bandas identificadas em torno de 1032 e 1008 $cm^{-1}$ são características do mineral caulinita.[52,54] A goethita é observada na faixa próxima de 685 $cm^{-1}$ e a banda em 790 $cm^{-1}$ pode ser atribuída tanto para caulinita quanto para goethita.[52,55]

Com intuito de obter informações sobre a morfologia e distribuição das fases minerais presentes no RM, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas estão representadas na Figura 10 e indicam que o material possui uma morfologia heterogênea, com partículas de diferentes formas e tamanhos. Também observa-se a presença de superfícies rugosas angulares, o que é esperado para um material resultante de um processamento mineral com etapas de fragmentação.[12,56]

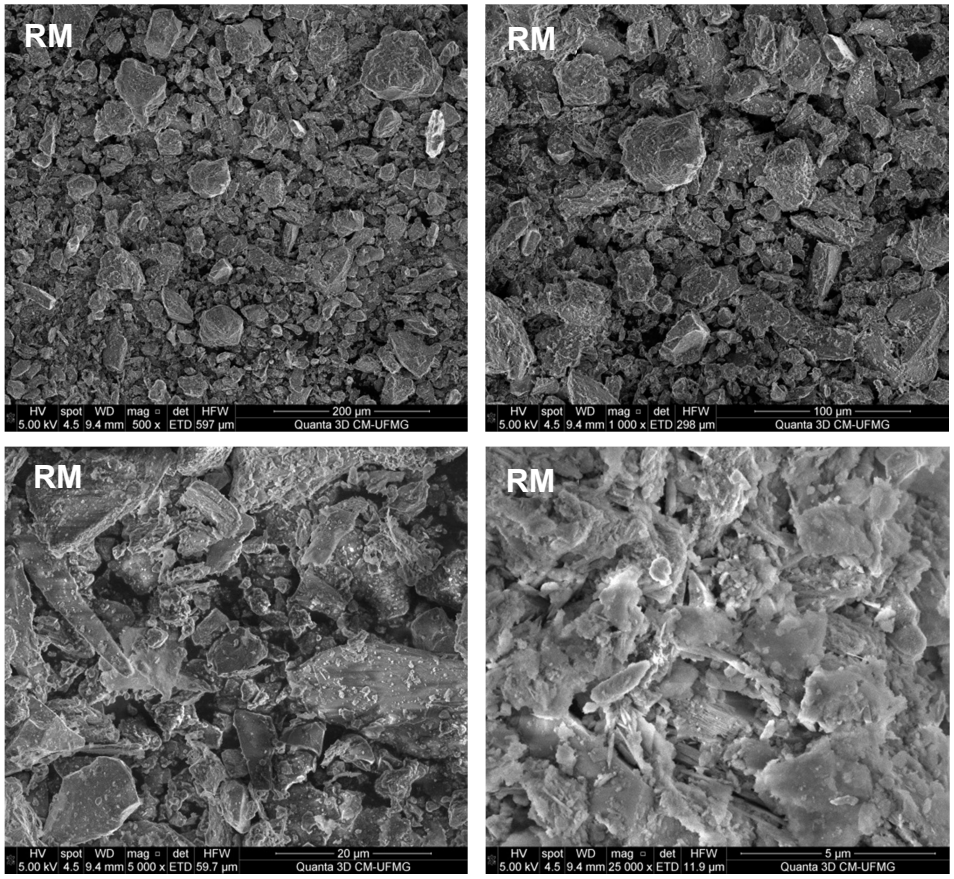



**Figura 10**. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de rejeito de rejeito de mineração de ferro (RM).

Os resultados de mapeamento por EDS (Figura 11 e Figura 12) indicam a presença, principalmente, de Si, Fe, Al e O. Os elementos ferro e silício estão distribuídos por toda a amostra. A ocorrência de Si e Al também podem estar relacionada com a presença de solos argilosos coletados durante a dragagem da calha do rio.[12]

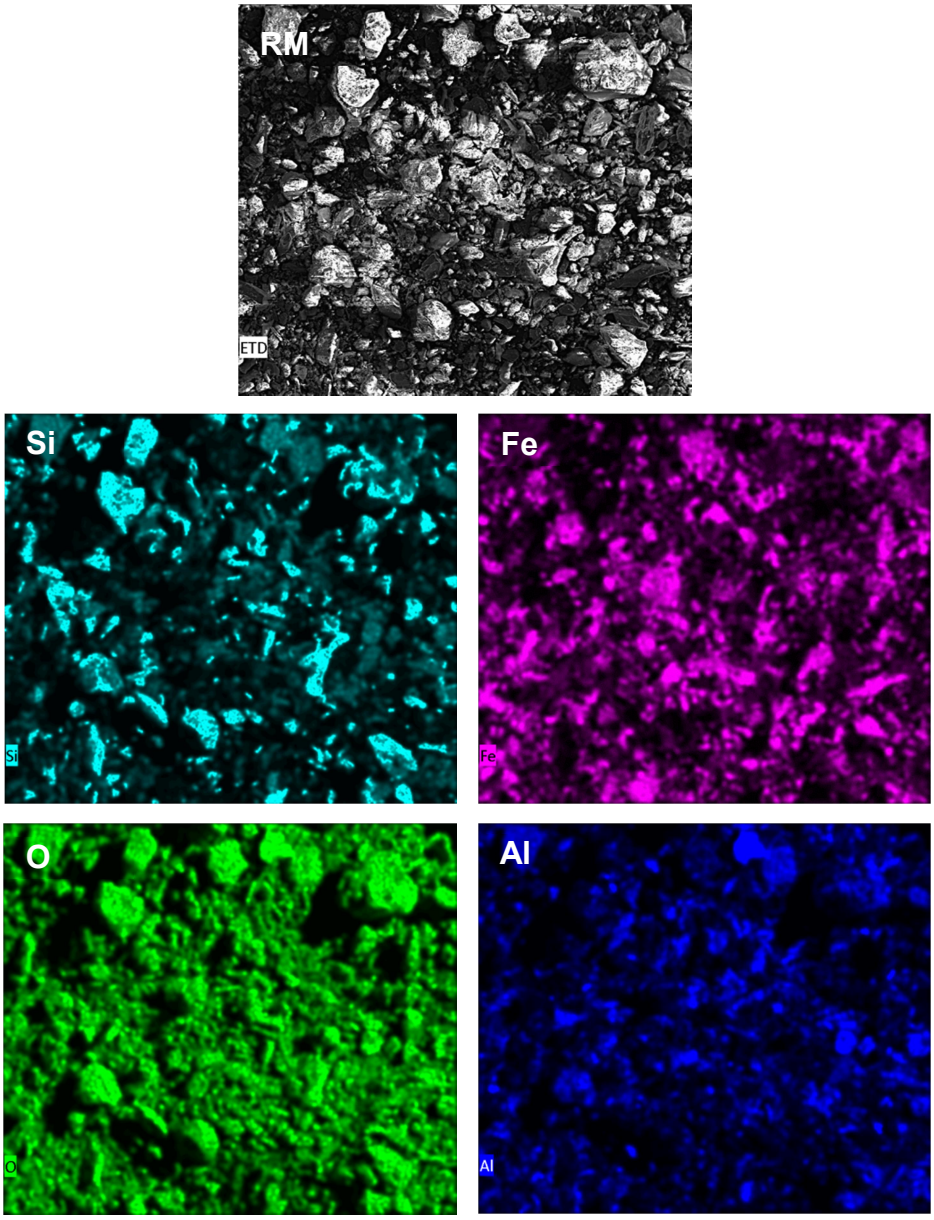



**Figura 11.** Imagens de mapeamento por EDS da amostra de rejeito de mineração de ferro (RM).

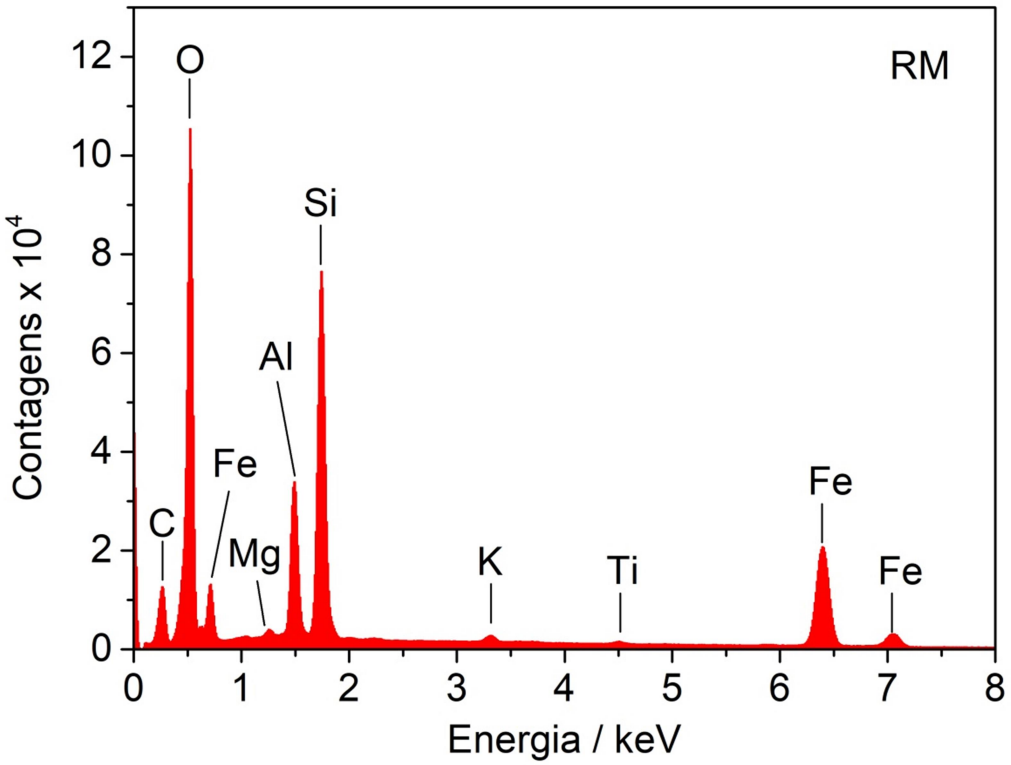



**Figura 12.** Espectro EDS obtido para amostra RM.

A análise de FRX (Tabela 5) confirma que os componentes majoritários são Si, Fe e Al. Além disso, observa-se a presença de Mg, Ti e K, elementos também identificados por EDS. De acordo com Segura *et al.*[57], a análise por fluorescência de raios X fornece teores minerais aproximados, pois trata-se de uma técnica semiquantitativa.

**Tabela 5.** Análises das fases minerais presentes na amostra de rejeito de mineração de ferro (RM) por FRX

| Fase Mineral | Teor / % |
|---|---|
| $SiO_2$ | 52,84 |
| $Fe_2O_3$ | 25,74 |
| $Al_2O_3$ | 15,56 |
| MgO | 2,89 |
| $TiO_2$ | 0,56 |
| $K_2O$ | 0,55 |
| CaO | 0,47 |
| MnO | 0,15 |
| $SO_3$ | 0,15 |
| $Cr_2O_3$ | 0,08 |
| $ZrO_2$ | 0,01 |

Considerando os resultados apresentados até o momento, pode-se observar que o rejeito de mineração de ferro possui um elevado teor de sílica em sua composição. Ao reagir com KOH, o $SiO_2$ presente no RM pode ser extraído como silicato de potássio, um produto de alto valor agregado. Além disso, a presença de outros minerais em sua composição torna possível a sua utilização como carga na produção de geopolímeros.

### *4.1.2. Metacaulim*

O metacaulim, utilizado para a produção dos geopolímeros, também foi submetido à análises de Difração de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia. Os resultados obtidos para cada técnica de caracterização utilizada estão apresentados no Apêndice I do material suplementar.

O difratograma (Figura 39) apresentou picos predominantemente atribuídos ao quartzo ($SiO_2$).

O espectro de IV-ATR (Figura 40) apresentou uma banda em 1066 $cm^{-1}$ que pode estar associada ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si do metacaulim[48] e uma banda próxima de 790 $cm^{-1}$ que está relacionada com vibrações dos grupamentos Al-O.[6]

As imagens de microscopia eletrônica de varredura estão representadas na Figura 41. Diferentemente do RM, as imagens referentes ao metacaulim demonstram que as partículas do material se apresentaram mais homogêneas e na forma de aglomerados.

Os resultados de mapeamento por EDS indicam a presença de silício, ferro, oxigênio e alumínio (Figura 42). Outros elementos como K, Na e Ti também apresentaram sinal e estão expressos no espectro EDS da Figura 43.

## 4.2. Produção de Silicato de Potássio

### *4.2.1. Rota Hidrotérmica*

No processo de obtenção de silicato de potássio via rota hidrotérmica, o rejeito de mineração de ferro foi misturado com solução de KOH em um sistema fechado, sob pressão (autoclave) e temperatura de 200 °C. Ao término da reação, espera-se que a sílica presente no rejeito seja solubilizada na forma de silicato de potássio ($K_2SiO_3$), obtendo-se, portanto, dois produtos distintos que posteriormente são separados por centrifugação: a fração sólida residual que não reagiu com o hidróxido e o $K_2SiO_3$ em solução. A Equação 8 representa a reação química que ocorre no decorrer do processo, considerando que a fração de sólido residual não reagente é constituída unicamente de $Fe_2O_3$.

$$Fe_2O_{3\,(s)} + SiO_{2\,(s)} + 2\,KOH_{(aq)} \rightarrow Fe_2O_{3\,(s)} + K_2SiO_{3\,(aq)} + H_2O \quad \text{(Equação 8)}$$

A Figura 13 (a) apresenta a fração sólida separada da solução de silicato de potássio após o processo de centrifugação e a Figura 13 (b) apresenta o processo de titulação realizado. Como pode ser observado, a solução de $K_2SiO_3$ obtida após a rota hidrotérmica apresenta coloração escura marrom/alaranjada, diferentemente da solução de silicato de potássio comercial que é incolor.

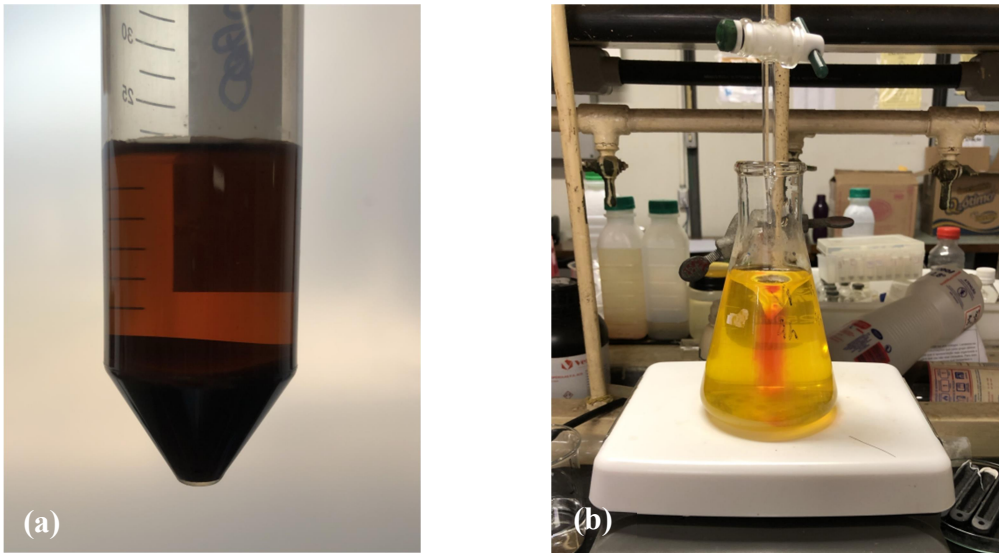



**Figura 13.** (a) Fração sólida separada da solução de silicato de potássio após o processo de centrifugação e (b) processo de titulação para determinação do teor de $K_2O$ e $SiO_2$.

Com intuito de avaliar a influência do tempo na extração da sílica do rejeito, a autoclave foi mantida dentro de uma estufa a 200 °C por 4, 6, 8 e 24 horas. A Figura 14 esquematiza o procedimento realizado.

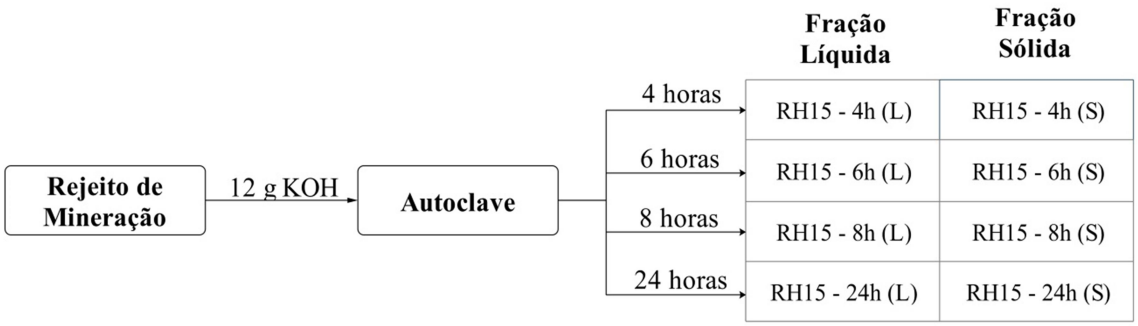



**Figura 14.** Procedimento de otimização do tempo da rota hidrotérmica.

Os teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) na fração líquida obtida em cada um dos processos foram quantificados por titulação com solução de HCl. Os parâmetros reacionais e a $\%K_2O$ e $\%SiO_2$ estão descritos na Tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas via rota hidrotérmica, variando-se o tempo de reação

| Variação do Tempo | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Massa de Rejeito | Massa de KOH | Tempo | Temperatura | $\%K_2O$ (solução) | $\%SiO_2$ (solução) |
| RH15 – 4h (L) | 12 g | 15 g | 4 horas | 200 °C | 22,59 | 7,58 |
| RH15 – 6h (L) | 12 g | 15 g | 6 horas | 200 °C | 21,44 | 7,85 |
| RH15 – 8h (L) | 12 g | 15 g | 8 horas | 200 °C | 20,84 | 8,82 |
| RH15 – 24h (L) | 12 g | 15 g | 24 horas | 200 °C | 23,38 | 14,65 |

Os resultados da titulação, apresentados na Tabela 6, demonstram como o tempo reacional influenciou a dissolução da sílica presente no rejeito. As reações de 4, 6 e 8 horas, mostraram um teor de $SiO_2$ (em massa) de 7,58%, 7,85% e 8,82%, respectivamente, indicando que esses tempos não tiveram impacto significativo na dissolução da sílica. Entretanto, ao realizar a reação por 24 horas, a dissolução foi mais eficiente, obtendo-se uma solução com teor de $SiO_2$ de 14,65%. Os resultados de $\%SiO_2$ das soluções obtidos pela RH, variando-se o tempo reacional, também estão expressos no gráfico da Figura 15.

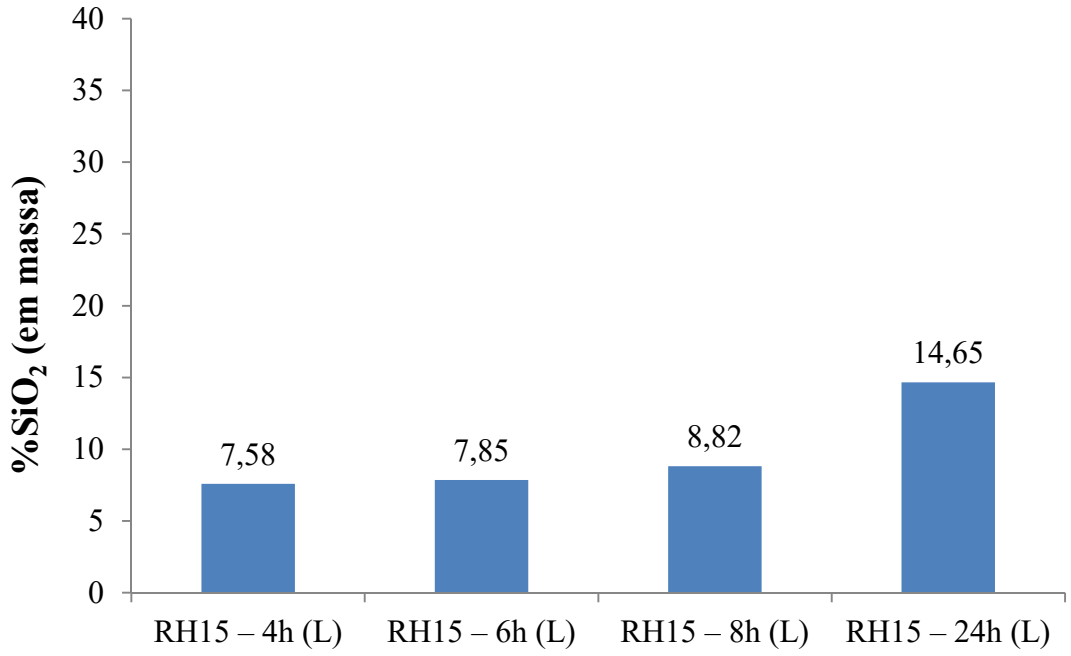



**Figura 15.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas pelas reações hidrotérmicas, variando-se o tempo reacional.

Os sólidos residuais foram submetidos às analises de DRX, MEV, EDS e IV-ATR para compreender as transformações que ocorrem nas fases de quartzo após a reação hidrotérmica.

A Figura 16 exibe os difratogramas e as imagens de microscopia eletrônica de varredura do rejeito de mineração e dos sólidos residuais coletados após as reações de 4 e 24 horas. Observa-se a presença das fases quartzo ($SiO_2$), hematita ($Fe_2O_3$) e goethita (FeOOH) nos três materiais.

A imagem de MEV do sólido RH15 – 4h (S) (Figura 16) mostra uma matriz densamente compactada e a análise de DRX apresenta um padrão de difração similar ao RM com aumento da intensidade dos picos de algumas fases, como em 2θ = 33,15 °, pico característico tipicamente atribuído à hematita, indicando que a reação hidrotérmica realizada a 200 °C por 4 horas não provocou mudanças significativas na estrutura do rejeito. No entanto, a morfologia do resíduo RH15 – 24h (S) tendeu a apresentar barras hexagonais livres com uma aparência microgranular e o padrão de difração observado é divergente ao do RM. Além do súbito crescimento da intensidade do pico característico da hematita (2θ = 33,15 °), observa-se que o pico do RM em 2θ = 26,6 °, atribuído à fase $SiO_2$, desintegrou-se em quatro outros picos, o que, segundo Ismail *et al.*[42], representa a despolimerização eficaz da sílica de quartzo com KOH.

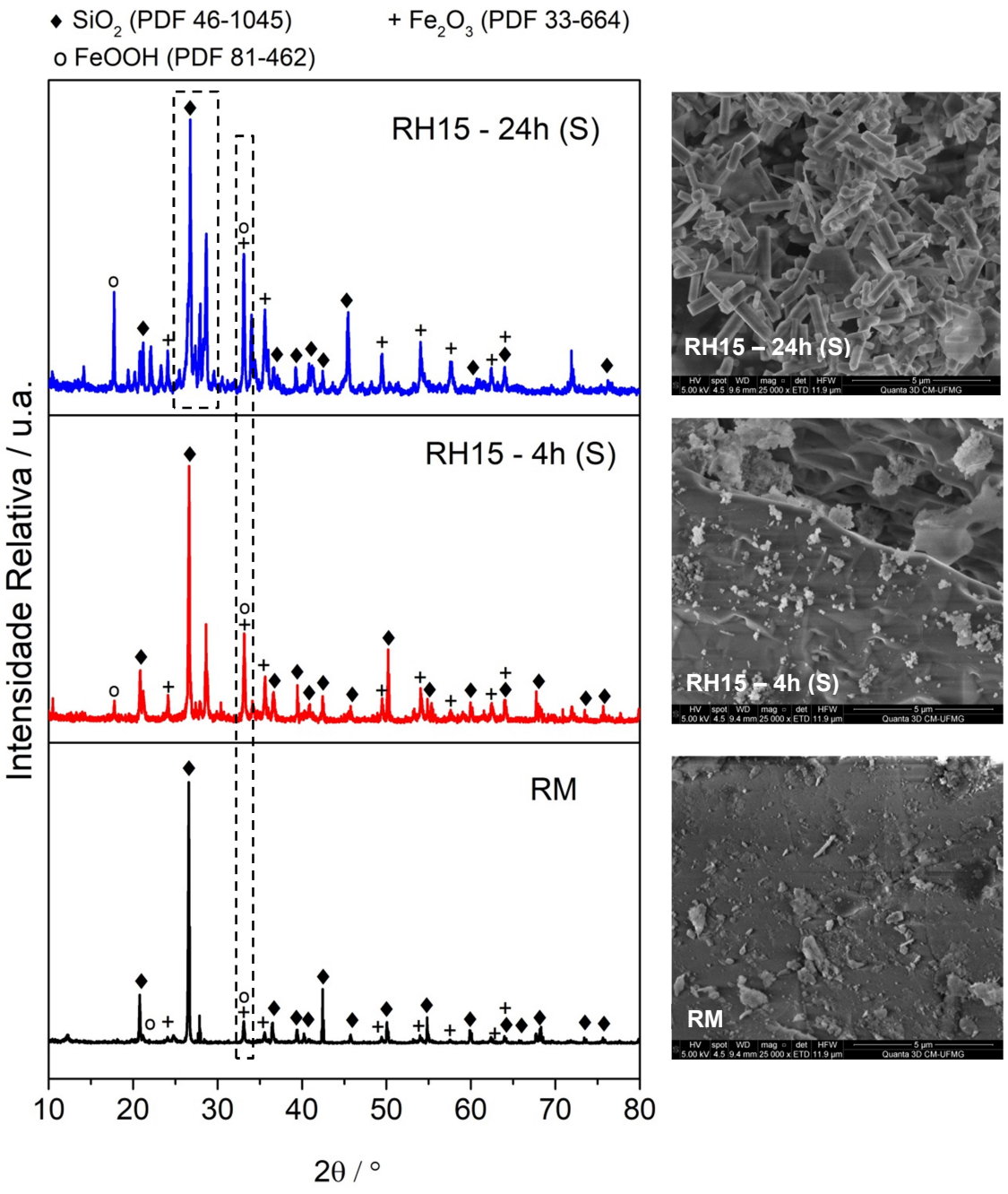
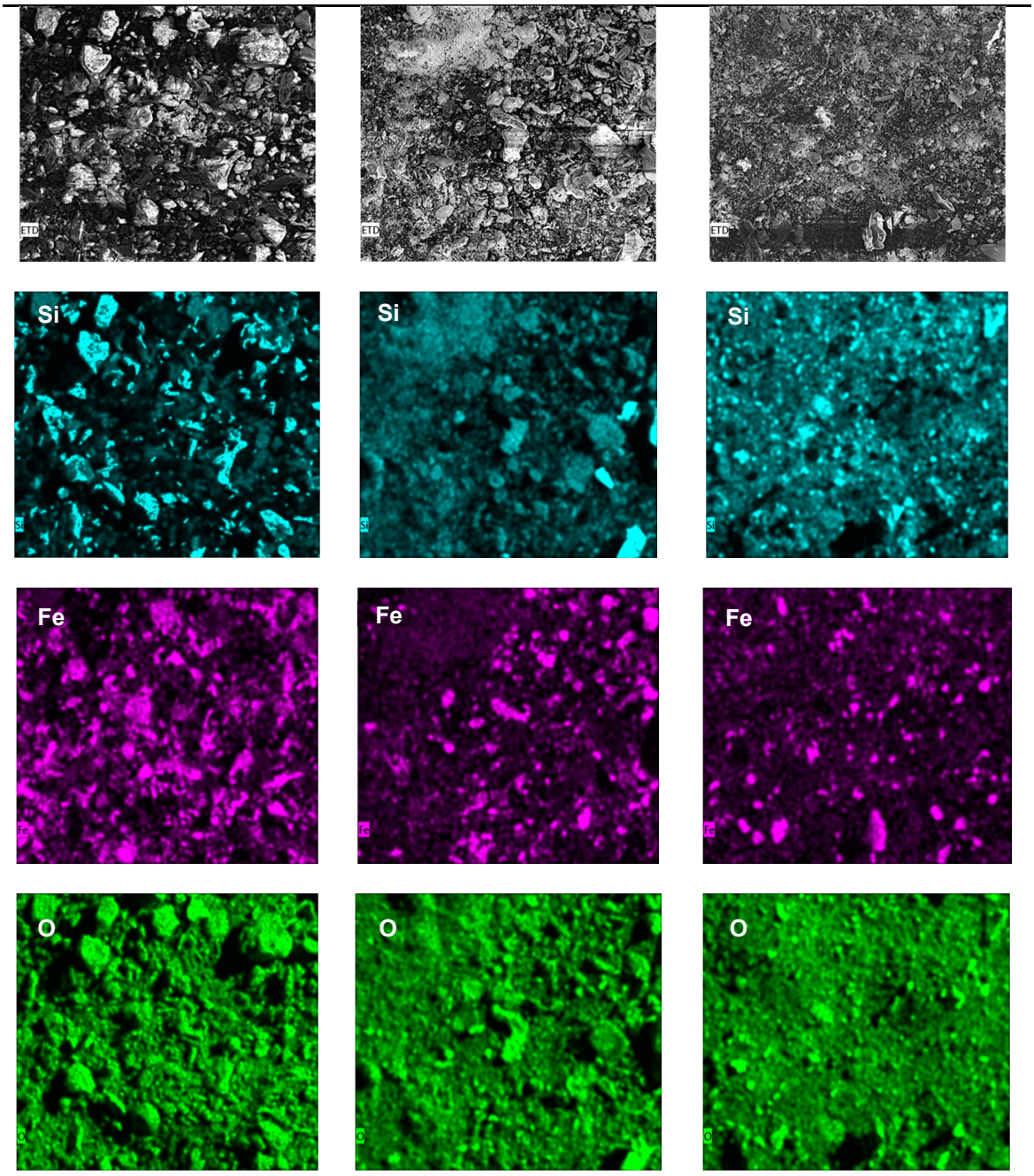


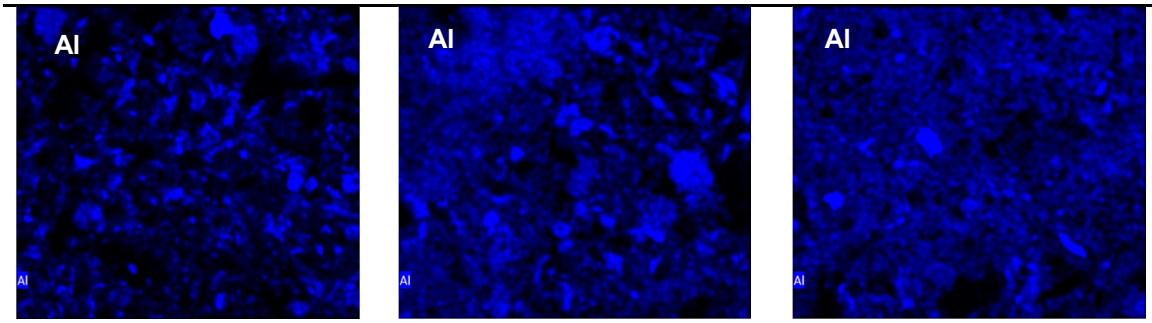

**Figura 16.** DRX e imagens de MEV do RM e dos sólidos residuais RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S).

A Tabela 7 apresenta as imagens de mapeamento EDS obtidas para o rejeito de mineração de ferro e para os sólidos residuais coletados após as reações de 4 e 24 horas. Assim como para o RM, os resultados indicam a presença de silício, ferro, oxigênio e alumínio como elementos majoritários na composição dos sólidos RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S). Observa-se também uma variação na distribuição dos átomos de Si sobre a superfície

dos materiais, enquanto para o RM as partículas de sílica aparentam estarem maiores e mais íntegras, nos sólidos residuais dos processos hidrotérmicos essas partículas parecem mais fragmentadas, indicando a possível efetividade do processo de dissolução.

**Tabela 7.** Mapeamento EDS do RM e dos sólidos residuais RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S).

| RM | RH15 – 4h (S) | RH15 – 24h (S) |
|---|---|---|
|  | | |




Os espectros EDS das amostras RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S) estão expressos na Figura 17 (a) e (b), respectivamente.

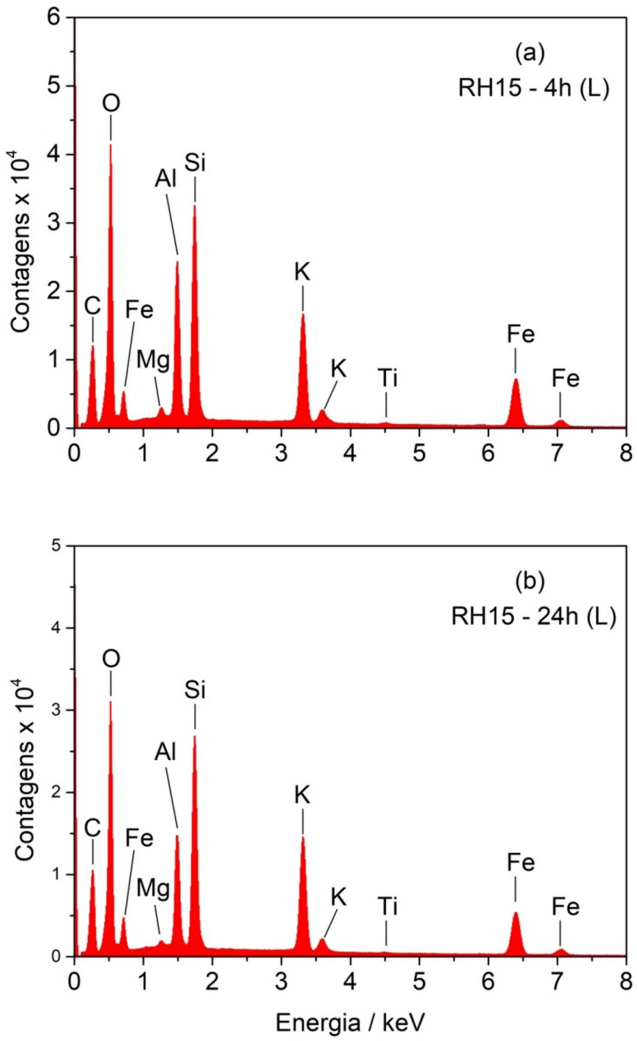



**Figura 17.** (a) Espectro EDS obtido para a amostra RH15 – 4h (S) e (b) Espectro EDS obtido para a amostra RH15 – 24h (S).

Os resultados obtidos para a análise de IV-ATR podem ser observados na Figura 18. Em comparação com o espectro de RM, os espectros dos dois sólidos residuais apresentaram uma junção das duas bandas atribuídas à caulinita, em 1032 e 1008 $cm^{-1}$, [52,54] e um deslocamento dessa nova banda para valores com menor número de onda. Também foi observado o desaparecimento das bandas de pequena intensidade próximas a 3650 $cm^{-1}$. Além disso, a banda em 912 $cm^{-1}$, referente ao estiramento Si–O[52,53] desaparece para o material RH15 – 4h (S), mas reaparece para o sólido residual da reação de 24 horas.

A banda característica da goethita próximo a 685 $cm^{-1}$ é comum aos três sólidos. A banda em 790 $cm^{-1}$, atribuída tanto para a caulinita quanto para a goethita,[52,55] perde intensidade até quase desaparecer no sólido RS15 – 24h (S).

A Tabela 8 resume as bandas vibracionais observadas para cada amostra e as suas respectivas atribuições.

**Tabela 8.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições para as amostras RM, RH15 – 4h (S) e RH15 – 24h (S)

| Amostra | Banda Observada | Atribuição |
|---|---|---|
| **RM** | ~ 3650 $cm^{-1}$ | Ligação –O–H da caulinita[51] |
| | 1032 e 1008 $cm^{-1}$ | Ligações Si–O–Si e Si–O–Al da caulinita, respectivamente [52,54] |
| | 912 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento Si–O[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RH15 – 4h (S)** | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RH15 – 24h (S)** | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |

| | | |
|---|---|---|
| | 900 $cm^{-1}$ | estiramento Si–O.[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |

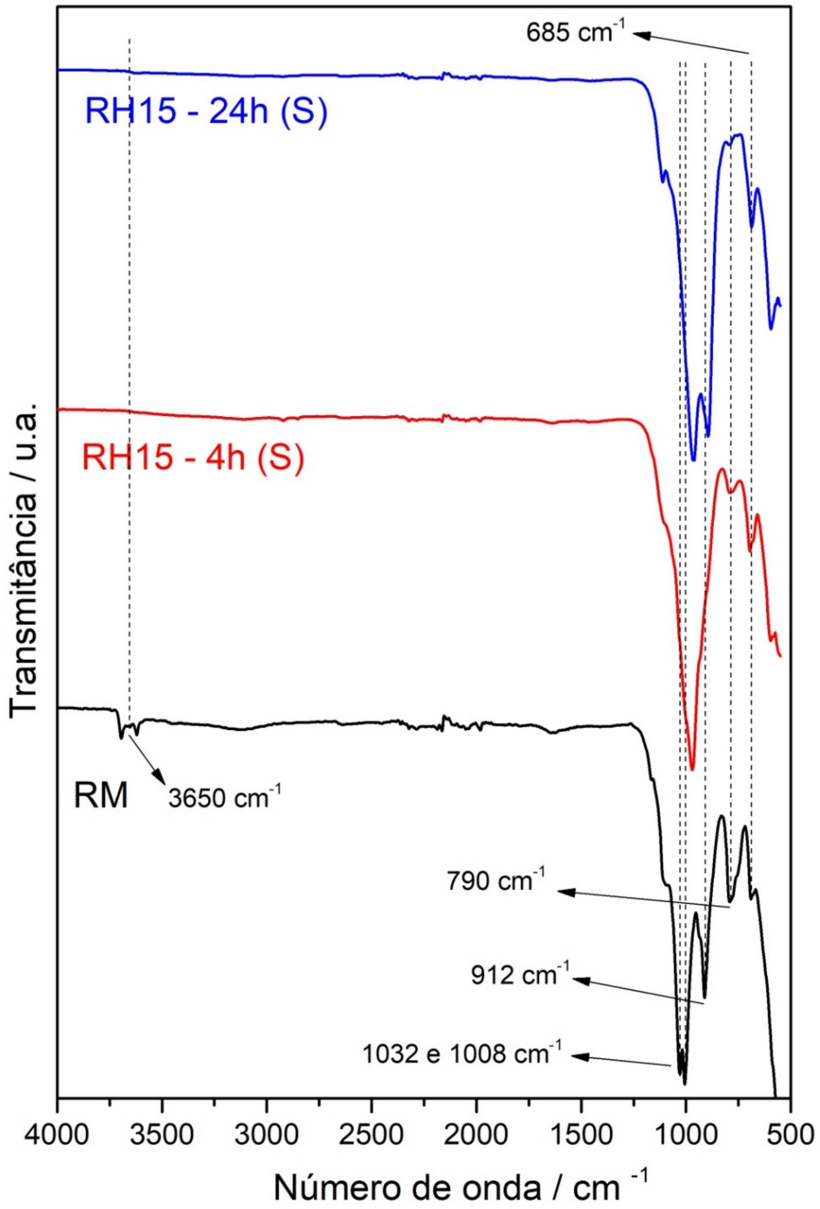



**Figura 18.** Espectros de IV-ATR do RM e dos sólidos residuais RH – 4h (S) e RH – 24h (S).

De acordo com os resultados apresentados, pode-se inferir que em relação ao tempo, a reação hidrotérmica de duração de 24 horas foi a mais efetiva na dissolução da sílica presente no rejeito de mineração de ferro. Ao término da reação, a fração líquida obtida apresentou um teor de $SiO_2$ (em massa) de 14,65%. Além disso, as imagens de MEV e EDS mostraram a fragmentação das partículas de quartzo, indicando a possível solubilização do mineral.

Após a otimização do tempo, avaliou-se a influência da concentração de KOH no processo de extração da sílica do rejeito. A reação de 24 horas foi repetida, variando-se a quantidade de hidróxido utilizado, sendo 12, 15 e 18 g. A Figura 19 esquematiza o procedimento realizado.

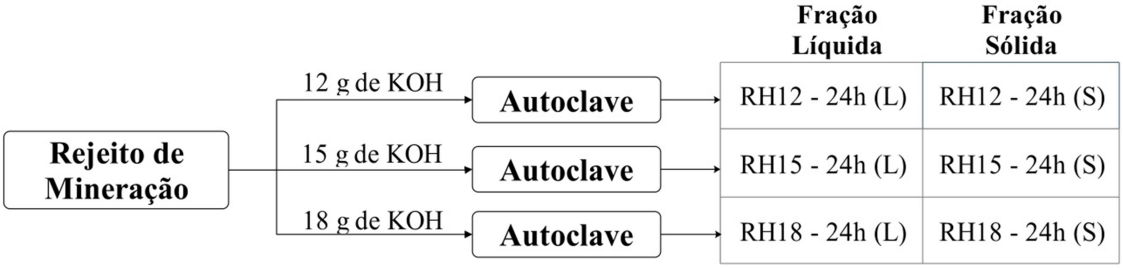



**Figura 19.** Procedimento de otimização da concentração de KOH da rota hidrotérmica.

As condições reacionais e os teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) na fração líquida obtida em cada um dos processos estão descritos na Tabela 9. Como pode ser observado, a variação da concentração de hidróxido de potássio nas reações realizadas em 24 horas não alterou significativamente o teor de sílica dissolvido após o processo hidrotérmico. Sendo que 14,08, 14,65 e 13,27% de $SiO_2$ (em massa) foram obtidos ao utilizar 12, 15 e 18 g de KOH, respectivamente.

**Tabela 9.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas via rota hidrotérmica, variando-se a concentração de KOH

| **Variação da Concentração** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Massa de Rejeito | Massa de KOH | Tempo | Temperatura | $\%K_2O$ (solução) | $\%SiO_2$ (solução) |
| RH12 – 24h (L) | 12 g | 12 g | 24 horas | 200 °C | 19,69 | 14,08 |
| RH15 – 24h (L) | 12 g | 15 g | 24 horas | 200 °C | 23,38 | 14,65 |
| RH18 – 24h (L) | 12 g | 18 g | 24 horas | 200 °C | 26,41 | 13,27 |

Os teores de $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidos pela RH, variando-se a concentração de KOH, também estão expressos no gráfico da Figura 20.

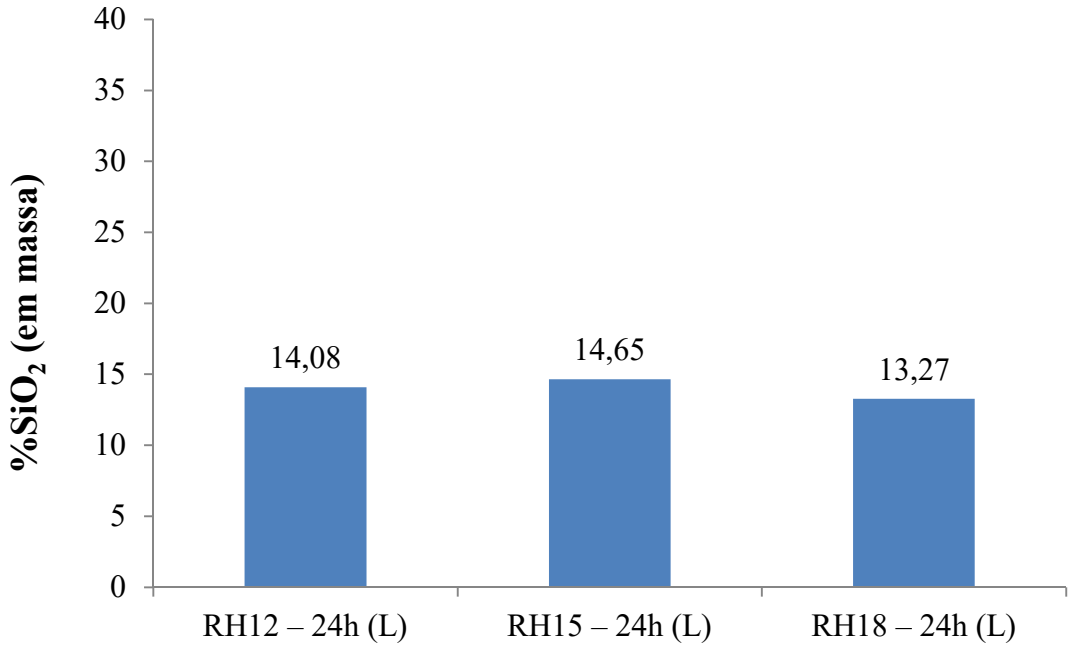



**Figura 20.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) das soluções obtidas pelas reações hidrotérmicas, variando-se a concentração de KOH.

Os sólidos residuais desta etapa também foram submetidos às analises de DRX e IV-ATR para compreender as transformações que ocorrem principalmente nas fases de quartzo. A Figura 21 mostra os difratogramas obtidos e a Figura 22 os espectros de infravermelho.

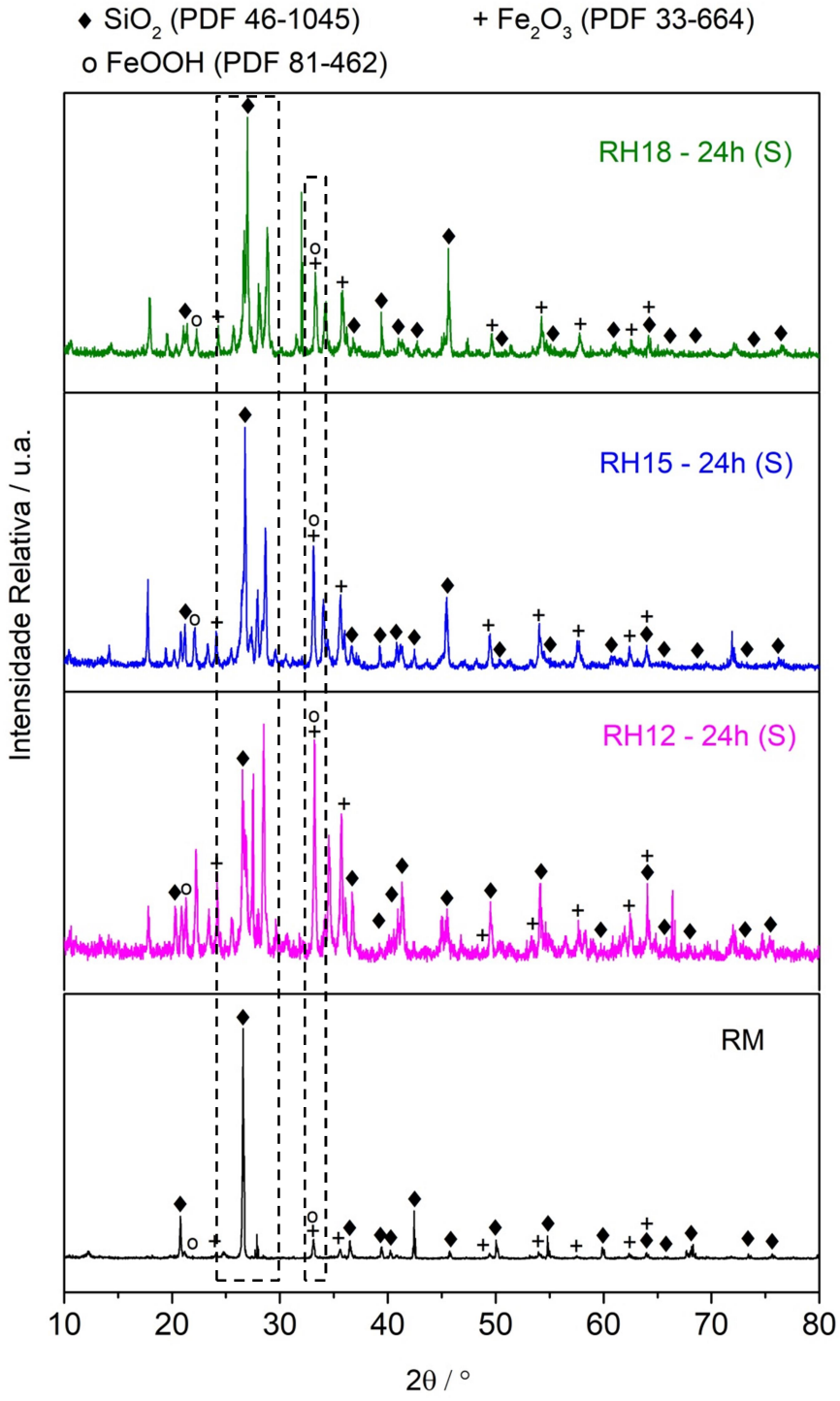



**Figura 21.** Difratograma do RM e dos sólidos residuais RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S).

Embora não se tenha realizado microscopia eletrônica de varredura para acompanhar mudanças morfológicas na estrutura desses materiais, os difratogramas da Figura 21 apresentaram características semelhantes às discutidas quando avaliou-se a influência do tempo no rendimento reacional: além da presença das fases correspondentes ao quartzo

($SiO_2$), hematita ($Fe_2O_3$) e goethita (FeOOH), houve aumento das intensidades relativas das fases característica da hematita, como em 2θ = 33,15°, e o pico característico da sílica do RM, em 2θ = 26,6°, desintegrou-se em quatro outros picos.

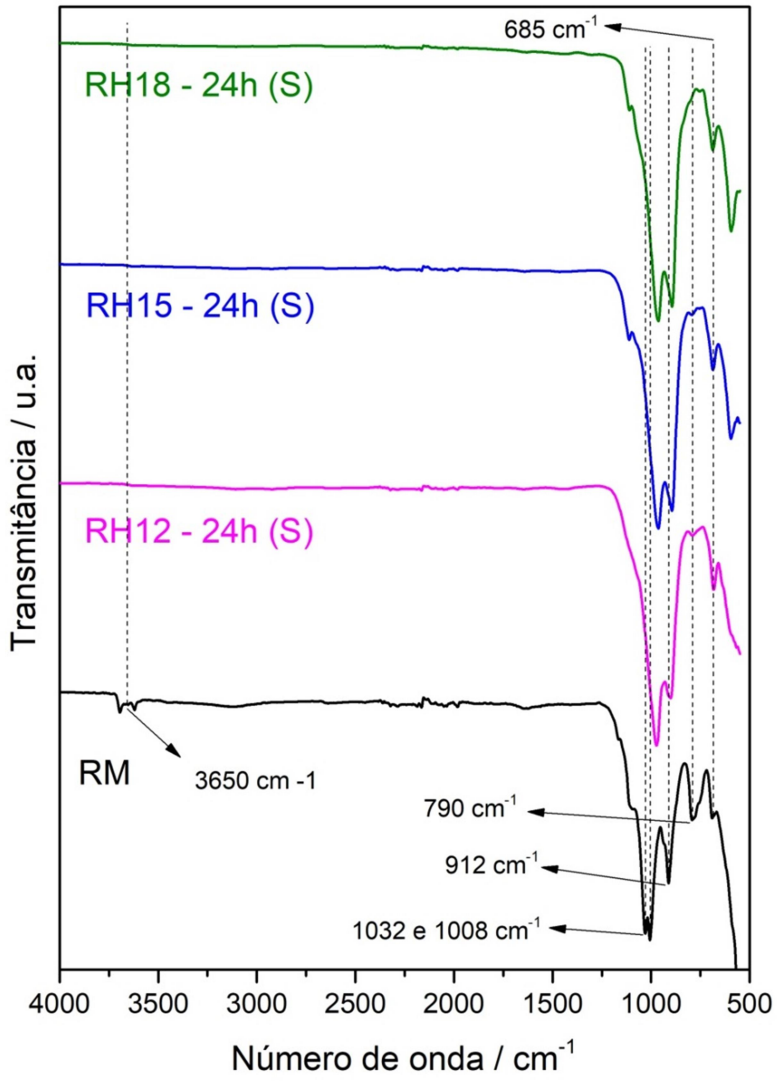



**Figura 22.** Espectro de IV-ATR do RM e dos sólidos residuais RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S).7

Os espectros de infravermelho característicos dos três sólidos residuais (Figura 22) apresentaram um padrão bastante similar. Para os três materiais, houve o desparecimento das bandas de pequenas intensidades próximas a 3650 $cm^{-1}$, atribuídas a trechos da ligação -O-H da caulinita,[51] e o desaparecimento quase completo da banda em 790 $cm^{-1}$, referente tanto à caulinita quanto à goethita.[52,55] Além disso, novamente ocorreu a junção das duas bandas atribuídas à caulinita, em 1032 e 1008 $cm^{-1}$,[52,54] e um deslocamento dessa nova banda para

valores com menor número de onda. Houve também uma parcial sobreposição da banda em 912 $cm^{-1}$, referente ao estiramento Si – O.[52,53] A banda da goethita próximo a 685 $cm^{-1}$ é comum aos três sólidos.

A Tabela 10 resume as bandas vibracionais observadas para cada amostra e as suas respectivas atribuições.

**Tabela 10.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, RH12 – 24h (S), RH15 – 24h (S) e RH18 – 24h (S)

| Amostra | Banda Observada | Atribuição |
|---|---|---|
| **RM** | ~ 3650 $cm^{-1}$ | Ligação –O–H da caulinita[51] |
| | 1032 e 1008 $cm^{-1}$ | Ligações Si–O–Si e Si–O–Al da caulinita, respectivamente [52,54] |
| | 912 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento Si–O[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RH12 – 24h (S)** | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 900 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento vibracional Si–O.[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RH15 – 24h (S)** | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 900 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento Si–O.[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à |

| | | |
|---|---|---|
| | | goethita[55] |
| **RH18 – 24h (S)** | 966 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 894 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento vibracional Si–O.[52,53] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |

Em um processo hidrotérmico similar ao desenvolvido neste trabalho, Ismail *et al.*[42] produziram silicato de sódio a partir de rejeito de areia de fundição. O estudo de otimização foi realizado em relação à duas variáveis: a temperatura, que variou de 150 a 250 °C, e o tempo, 1,5 a 12 h. Segundo os autores, o melhor resultado foi obtido a 225 °C por 3 h.

Em seu trabalho, Alam *et al.*[58] relataram a dissolução da sílica presente em cinzas residuais provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos com NaOH. A dissolução foi estudada variando-se o tempo de reação (24, 48 e 72h), a temperatura (20, 75 e 90 °C) e a razão líquido-sólido utilizada. A condições de temperatura e tempo de reação otimizados foram 75 °C por 48 h, respectivamente.

Para a rota hidrotérmica desenvolvida neste trabalho, o tempo reacional foi o parâmetro que mais influenciou a dissolução da sílica presente no rejeito de mineração de ferro, sendo 24 horas o mais eficiente entre eles. As soluções obtidas das reações de 4, 6, 8 e 24 horas apresentaram um teor de $SiO_2$ (em massa) de 7,58, 7,85, 8,82 e 14,65%, respectivamente. Além disso, as imagens de MEV e EDS do sólido residual da reação de 24 horas apresentaram a efetiva fragmentação das partículas de quartzo, assim como os difratogramas de raios X.

A variação da concentração de KOH utilizada na RH não teve impacto significativo na $\%SiO_2$ da solução obtida após o processo. Para 12, 15 e 18 g de KOH utilizados, soluções com teores de $SiO_2$ (em massa) de 14,08, 14,65 e 13,27% foram obtidas, respectivamente. Por essa razão, dentre todas as variações realizadas para a RH, a mais eficiente foi a que utilizou 15 g de KOH e reagiu durante 24 horas.

### *4.2.2. Rota Sólida*

O processo de obtenção de silicato de potássio via rota sólida envolve uma reação em estado sólido entre o $SiO_2$ presente no rejeito de mineração de ferro e o KOH, conforme descrito pela Equação 9.

$$Fe_2O_{3\,(s)} + SiO_{2\,(s)} + 2\,KOH_{(s)} \rightarrow Fe_2O_{3\,(s)} + K_2SiO_{3\,(s)} + H_2O \quad \text{(Equação 9)}$$

Sob aquecimento e agitação, a amostra de RM foi impregnada com solução aquosa de KOH em diferentes concentrações, a fim de facilitar a dispersão do hidróxido de potássio sobre a superfície do rejeito de mineração de ferro. Após completa secagem, o material foi levado à mufla a 500 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min), em atmosfera de ar e durante 3 horas. Ao término do processo, espera-se obter $K_2SiO_3$ na forma sólida.

A Figura 23 (a) apresenta a etapa de impregnação do RM com solução aquosa de KOH e a Figura 23 (b) apresenta o silicato de potássio sólido obtido após calcinação.

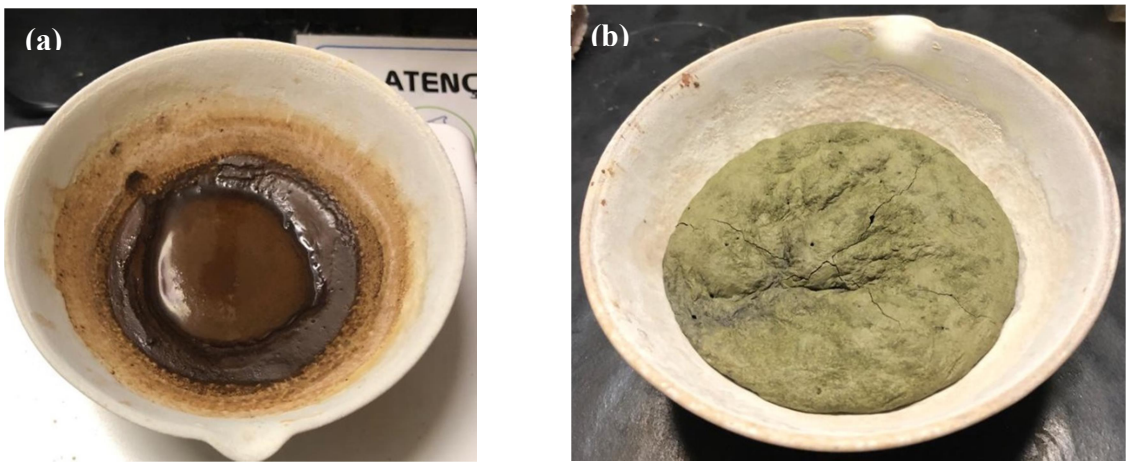



**Figura 23.** (a) Etapa de impregnação do RM com solução aquosa de KOH e (b) silicato de potássio sólido obtido após calcinação.

O silicato de potássio produzido foi solubilizado em água destilada, obtendo-se dois produtos distintos: a fração líquida, titulada com solução de HCl para determinação dos teores $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa); e a fração sólida residual insolúvel, caracterizada por DRX, IV-ATR, MEV e EDS.

Com o propósito de avaliar a influência da concentração do hidróxido na reação, o procedimento descrito foi realizado utilizando 12, 15 e 18 g de KOH. A Figura 24 esquematiza o procedimento experimental realizado.

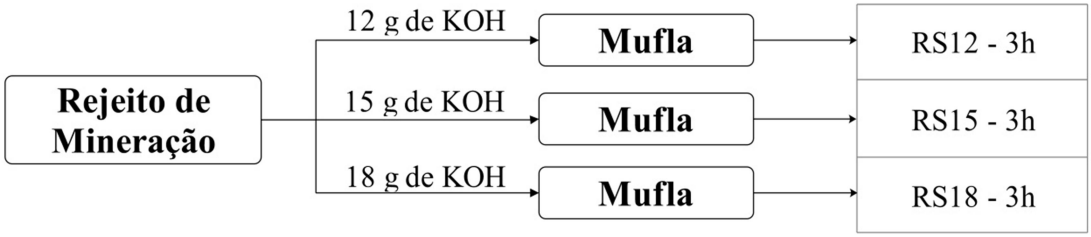



**Figura 24.** Procedimento de otimização da concentração de KOH da rota sólida.

Os parâmetros reacionais e o teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) no sólido obtido em cada um dos processos estão descritos na Tabela 11.

**Tabela 11.** Parâmetros reacionais e teores de $K_2O$ e $SiO_2$ (em massa) nos sólidos obtidos via rota sólida, variando-se a concentração de KOH

| **Variação da Concentração** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amostra | Massa de Rejeito | Massa de KOH | Tempo | Temperatura | $\%K_2O$ (sólido) | $\%SiO_2$ (sólido) |
| RS12 – 3h | 12 g | 12 g | 3 horas | 500 °C | 31,81 | 25,24 |
| RS15 – 3h | 12 g | 15 g | 3 horas | 500 °C | 38,98 | 32,09 |
| RS18 – 3h | 12 g | 18 g | 3 horas | 500 °C | 45,88 | 35,60 |

Os teores de $SiO_2$ (em massa) dos sólidos obtidos pela RS, variando-se a concentração de KOH, também estão expressos no gráfico da Figura 25.

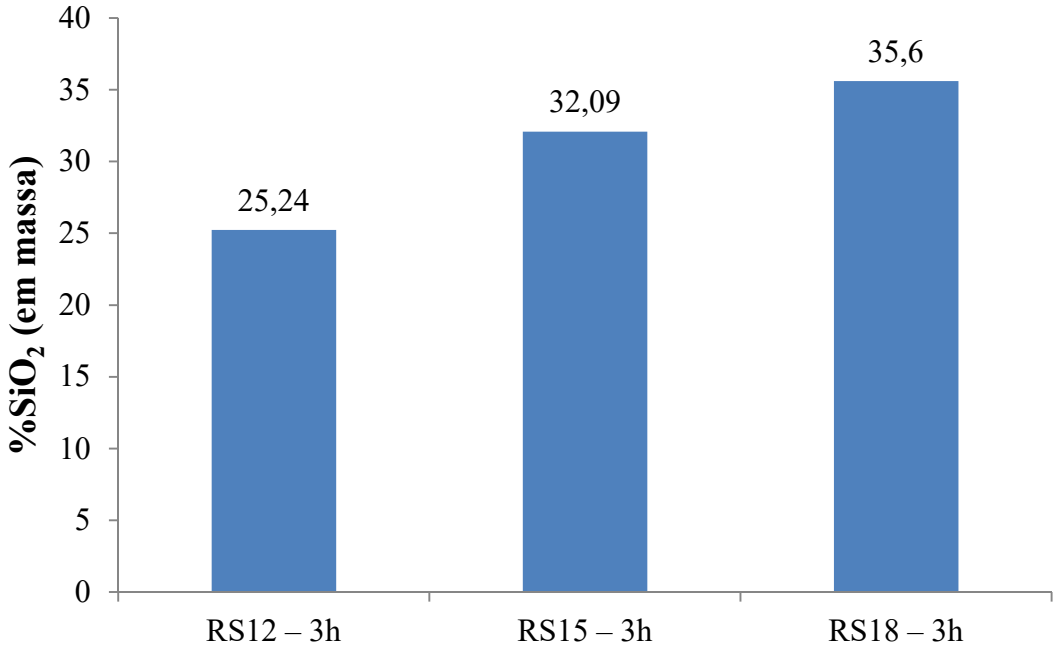



**Figura 25.** Gráfico com os teores de $SiO_2$ (em massa) dos sólidos obtidos pelas reações sólidas, variando-se a concentração de KOH.

Para a rota sólida, como descrito na Tabela 11 e Figura 25, observa-se que o aumento da quantidade de hidróxido de potássio torna a reação mais eficiente, porque maior é a porcentagem de sílica presente no sólido produzido. Sendo que para 12, 15 e 18 g de KOH utilizado, um sólido com 25,24, 31,09 e 35,60% de $SiO_2$ (em massa) é obtido, respectivamente.

A Figura 26 apresenta os difratogramas e as imagens de MEV do rejeito de mineração e das frações sólidas residuais insolúveis coletadas após a solubilização dos três sólidos produzidos via RS. Os resultados apresentados nesta seção são relativamente diferentes dos que foram discutidos anteriormente para a RH. Embora o rompimento de uma matriz densamente compactada também possa ser observado pelas imagens de MEV da Figura 26, não houve formação de barras hexagonais livres. Isso possivelmente ocorreu porque o mecanismo de obtenção de silicato de potássio via rota sólida é diferente ao da hidrotérmica. Além disso, quanto ao DRX, houve um leve crescimento dos picos referente à outras fases, entretanto, a desintegração do pico característico da sílica em quatro outros picos não foi observada.

Apesar das divergências mencionadas, o DRX de todos os materiais apresentaram picos das fases correspondentes ao quartzo ($SiO_2$), hematita ($Fe_2O_3$) e goethita (FeOOH).

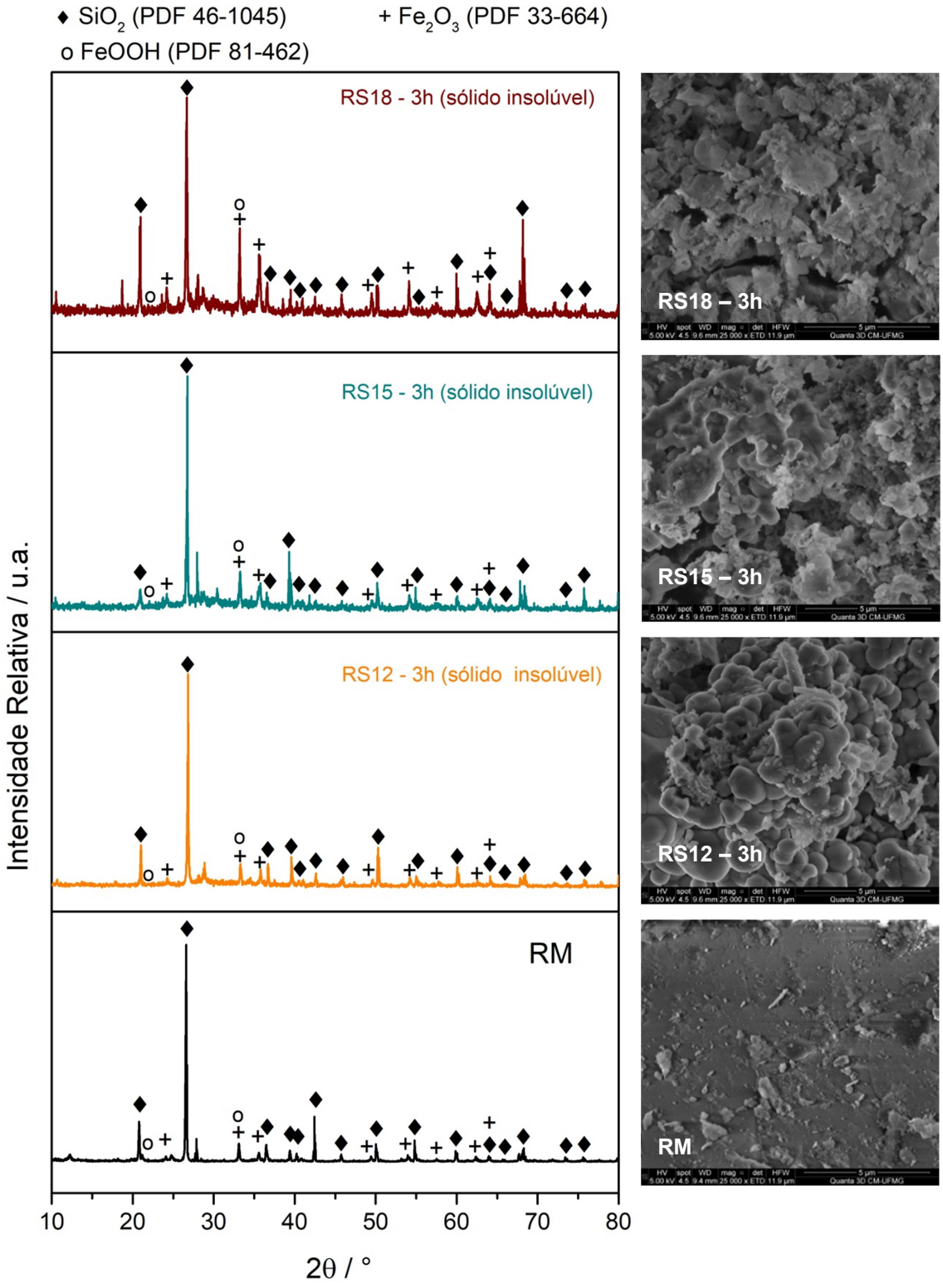
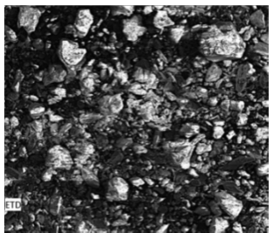
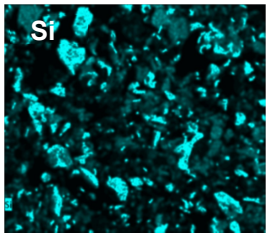
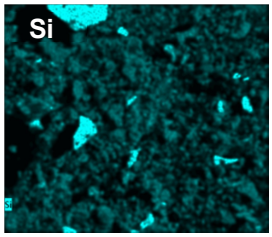
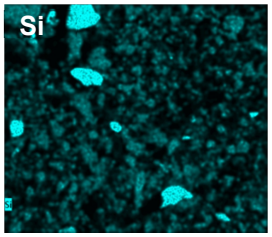
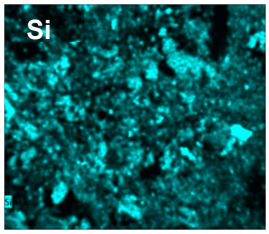
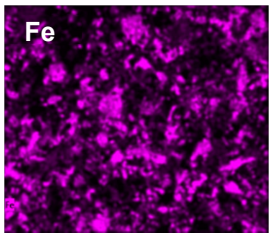
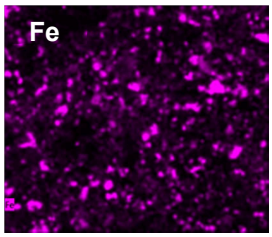
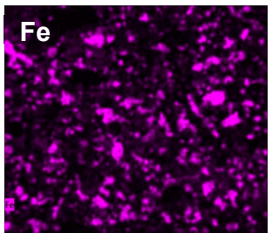
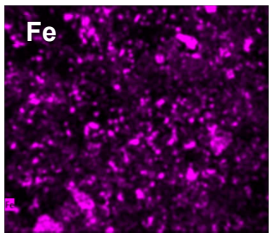
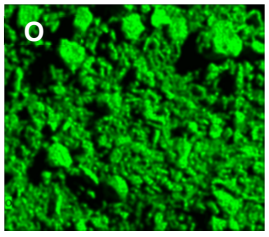
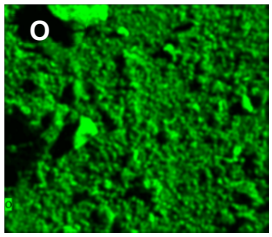
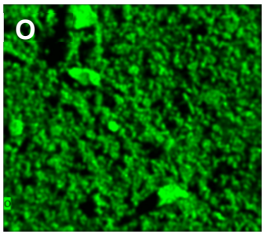
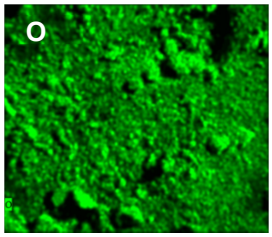



**Figura 26.** DRX e imagens de MEV do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h.

A Tabela 12 esquematiza as imagens de mapeamento EDS para os respectivos materiais. Assim como as caracterização anteriores, as amostras de sólidos residuais insolúveis são constituídas basicamente de silício, ferro, oxigênio e alumínio. Outros elementos como K e Mg também foram identificados pela análise e estão expressos nos espectros EDS da Figura 27. Outra vez é possível observar a fragmentação de estruturas de quartzo em partículas menores, como no sólido RS18 – 3h. Essa fragmentação é interessante pois evidencia a possível solubilização do mineral.

**Tabela 12.** Mapeamento EDS do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h

| RM | RS12 – 3h (sólido insolúvel) | RS15 – 3h (sólido insolúvel) | RS18 – 3h (sólido insolúvel) |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

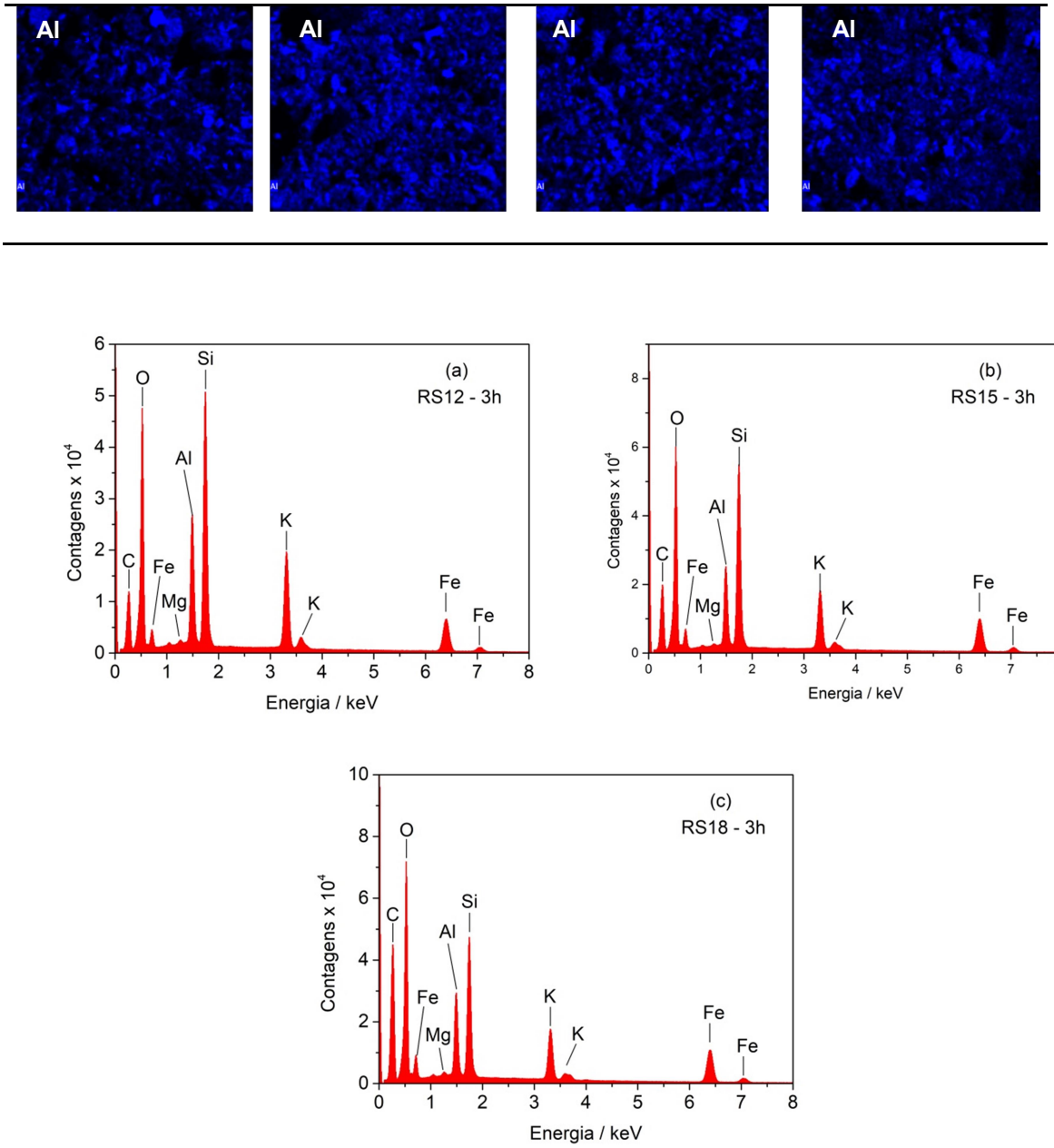



**Figura 27.** (a) Espectro EDS obtido para a amostra RS12 – 3h, (b) Espectro EDS obtido para a amostra RS15 – 3h e (c) Espectro EDS obtido para a amostra RS18 – 3h.

A Figura 28 exibe os espectros de infravermelho do RM e das frações sólidas residuais insolúveis. Os três materiais apresentaram espectros muito semelhantes. Em relação ao rejeito de mineração, a banda em 912 $cm^{-1}$, referente ao estiramento Si – O[52,53] e as bandas de pequena intensidade em 3650 $cm^{-1}$, referentes a trechos da ligação -O-H da caulinita,[51] desapareceram complemente. Novamente houve a junção das bandas atribuídas à caulinita, em 1032 e 1008 $cm^{-1}$,[52,54] e deslocamento dessa nova banda para valores com menor número

de onda. O surgimento de uma banda próxima a 3400 e outra próxima a 1636 $cm^{-1}$ comum aos três materiais pode estar relacionada com a presença de água adsorvida.

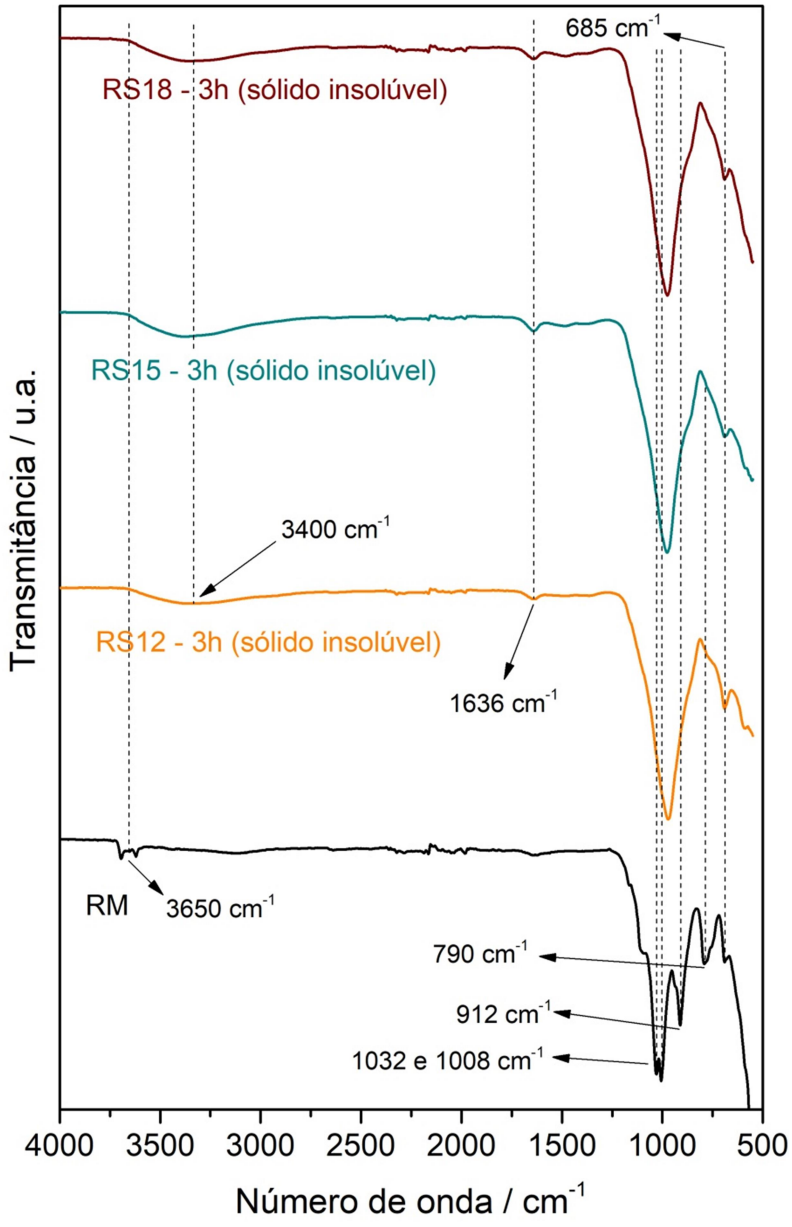



**Figura 28.** Espectros de IV-ATR do RM e das frações sólidas residuais insolúveis do RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h.

A Tabela 13 resume as bandas vibracionais observadas para cada amostra e as suas respectivas atribuições.[51,59]

**Tabela 13.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, RS12 – 3h, RS15 – 3h e RS18 – 3h

| Amostra | Banda Observada | Atribuição |
|---|---|---|
| **RM** | ~ 3650 $cm^{-1}$ | Ligação –O–H da caulinita[51] |
| | 1032 e 1008 $cm^{-1}$ | Ligações Si–O–Si e Si–O–Al da caulinita, respectivamente[52,54] |
| | 912 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento vibracional Si–O[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à Goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RS12 – 3h** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[51] |
| | 1636 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[59] |
| | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RS15 – 3h** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[51] |
| | 1636 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[59] |
| | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **RS18 – 3h** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[51] |
| | 1636 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída a presença de água.[59] |
| | 970 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à caulinita[52,54] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |

Na rota sólida, a variação da concentração de KOH foi o único parâmetro estudado para averiguar a influência sobre o processo de extração da sílica do rejeito. Com a utilização de 12, 15 e 18 g de hidróxido de potássio, sólidos com teores de $SiO_2$ de 25,24, 32,09 e 35,60% (em massa) foram obtidos, respectivamente.

Em seu trabalho depositado em patente, Vogt e Lameiras[37] utilizaram NaOH para produzir silicato de sódio em pó a partir do rejeito arenoso proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro. O material obtido apresentou um teor de $SiO_2$ de 37,71% (determinado por FRX), valor muito próximo ao encontrado para o sólido RS18 – 3h.

O gráfico da Figura 29 resume a $\%SiO_2$ obtida para todos os produtos desenvolvidos neste trabalho, tanto para RH quanto para RS. Apesar das divergências nas caracterizações já mencionadas, a porcentagem de sílica nos três sólidos gerados pela rota sólida é superior a todos os produtos obtidos pela RH, como pode ser observado.

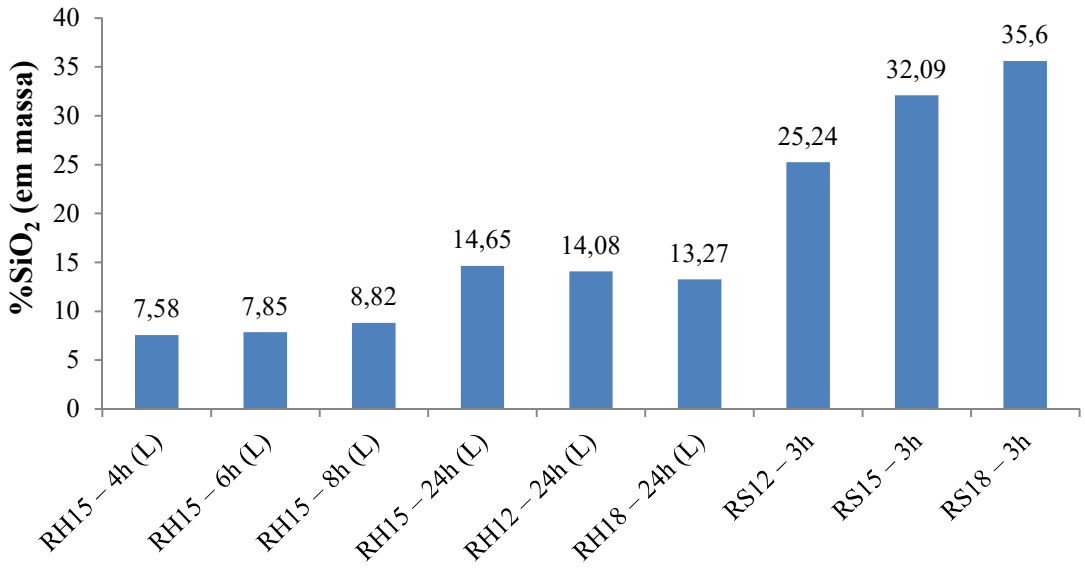



**Figura 29.** $\%SiO_2$ (em massa) obtida para todos os produtos desenvolvidos pela rota hidrotérmica e pela rota sólida.

A menor porcentagem de sílica obtida através da rota hidrotérmica pode estar relacionada com a temperatura reacional que a autoclave foi submetida. No trabalho desenvolvido por Ismail *et al.*, os pesquisadores estudaram a influência da temperatura de reação sobre o processo hidrotérmico, utilizando areia de fundição como fonte de sílica e NaOH. Os estudos foram conduzidos nas temperaturas de 150, 175, 200, 225 e 250 °C, mantendo um tempo reacional fixo de 3 horas. O processo realizado abaixo de 200 °C resultou em uma dissolução muito pouco efetiva, enquanto os experimentos realizados a 225 e

250 °C apresentaram os melhores resultados. Portanto, a temperatura tem forte influência sobre a solubilização do mineral e a utilizada na rota hidrotérmico deste trabalho (200 °C) pode não ter sido eficaz na dissolução da sílica presente no RM.

Uma das inúmeras aplicações do $K_2SiO_3$, que tem ganhado muito destaque nos últimos anos, é a sua utilização como solução ativadora (SA) para produção de geopolímeros. Por isso, o silicato de potássio sólido RS18 – 3h, por apresentar maior teor de sílica em sua composição, foi o material utilizado para a síntese de geopolímeros.

### 4.3. Geopolímeros

Nesta etapa do trabalho foi realizada a preparação dos geopolímeros.

Antes de utilizar o silicato de potássio extraído do RM para a produção dos materiais, um estudo de otimização em relação à solução ativadora foi conduzido a partir de reagentes comerciais. O intuito foi avaliar a influência da razão $SiO_2/K_2O$ (N) sobre as propriedades mecânicas dos geopolímeros. Incialmente, cinco soluções ativadoras foram produzidas a partir de diferentes misturas de silicato de potássio comercial com solução de KOH 10 mol/L. Essas soluções são denominadas “padrões” porque utilizam apenas reagentes comerciais em sua composição. Os geopolímeros produzidos a partir das AS padrões foram submetidos a ensaios de resistência à compressão.

A relação N da solução ativadora que originou o geopolímero de melhor desempenho foi reproduzida a partir da solubilização do silicato de potássio obtido pela RS (RS18 – 3h). Em seguida, geopolímeros com diferentes formulações foram produzidos utilizando tanto a solução ativadora padrão de melhor N, quanto a produzida a partir da solubilização do sólido RS18 – 3h. Metacaulim foi utilizado na produção dos geopolímeros como fonte de aluminossilicatos e RM incorporado nas formulações em diferentes proporções com a função de material de enchimento (carga).

A Figura 30 resume o processo de obtenção dos geopolímeros otimizados.




**Figura 30.** Esquema do processo de obtenção de geopolímeros.

### *4.3.1. Otimização da razão $SiO_2/K_2O$ utilizando soluções ativadoras padrões*

De acordo com o trabalho desenvolvido por Yuan *et al.*[47], a razão molar $SiO_2/K_2O$ (N) tem influência direta sobre as propriedades mecânicas dos geopolímeros, porque o mecanismo químico envolvido no processo de geopolimerização é dependente da quantidade de $SiO_2$ e $K_2O$ presentes no meio reacional.

Por essa razão, para avaliar a influência causada por diferentes relações molares $SiO_2/K_2O$ sobre a resistência à compressão dos geopolímeros, cinco soluções ativadoras (SA) padrões diferentes foram produzidas utilizando solução de KOH 10 mol/L e silicato de potássio comercial, sendo N = 2,0, 1,8, 1,6, 1,4 e 1,2.

Para cada SA produzida, uma pasta geopolimérica foi preparada e moldada em dois corpos de prova cilíndricos, todas elas tendo como formulação 50% metacaulim e 50% de solução ativadora padrão. Após 7 dias de cura, os materiais foram submetidos a testes de resistência à compressão, sendo esses ensaios realizados em duplicata. A Figura 31 (a) apresenta os 8 corpos de prova produzidos e a Figura 31 (b) mostra a prensa mecânica utilizada nos testes de resistência. Os resultados obtidos podem ser observados pelo gráfico da Figura 32.

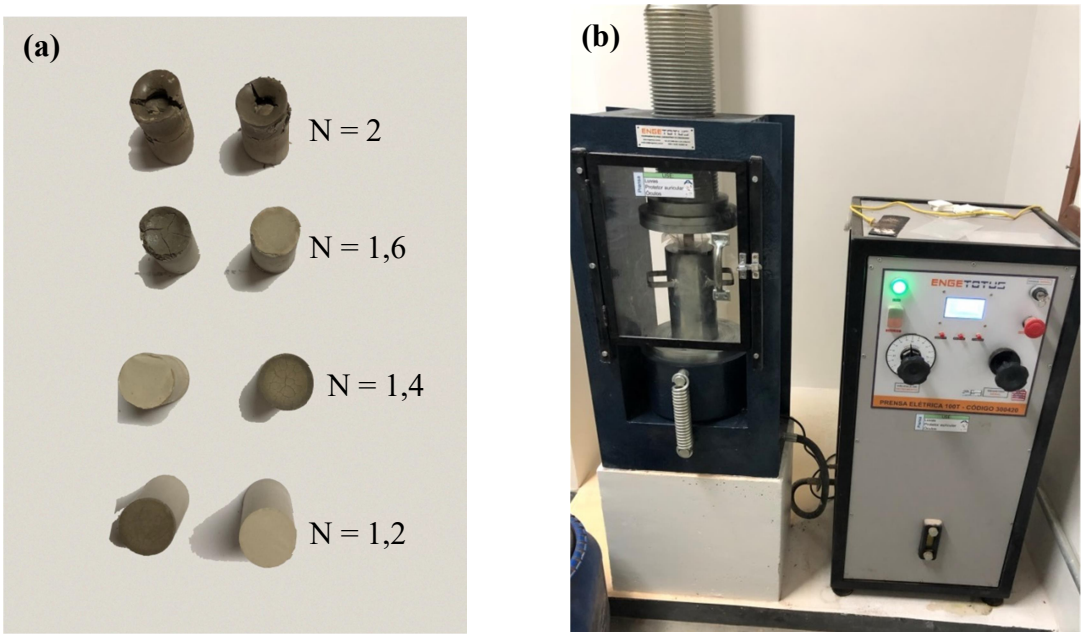



**Figura 31.** (a) Corpos de prova produzidos com N = 2,0, 1,6, 1,4 e 1,2 em duplicata e (b) prensa mecânica utilizada nos testes de resistência à compressão.

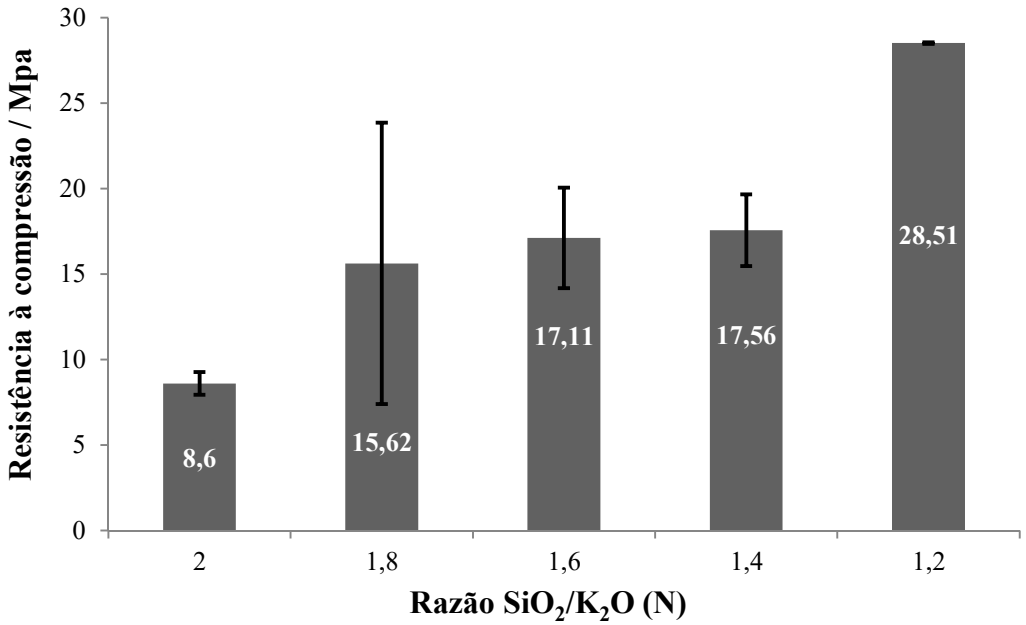



**Figura 32.** Resultados dos testes de resistência à compressão dos 5 geopolímeros produzidos, variando-se a razão N.

Uma solução ativadora é formada pela mistura de um silicato de metal alcalino com hidróxido alcalino. Ela desempenha um papel importante na dissolução dos átomos de Si e Al das matérias-primas para formar precursores de geopolímeros e é fundamental na determinação da estrutura e desempenho mecânico dos materiais resultantes.[47,60]

A razão $SiO_2/K_2O$ expressa a relação molar existente entre silicato de potássio e hidróxido de potássio. Desta forma, maiores valores de N significam maior concentração de $K_2SiO_3$ em relação ao KOH e menores valores de N significam maior alcalinidade, pois há maior quantidade de KOH.

Em seu trabalho, Gao *et al.*[60] observaram diferenças significativas no desenvolvimento da resistência à compressão dos geopolímeros em relação a variação da relação $SiO_2/Na_2O$. A resistência máxima, de aproximadamente 65 MPa, foi obtida quando $SiO_2/Na_2O = 1,50$ e após 30 dias de cura. Quando a razão aumenta de 1,00 para 1,50, a resistência à compressão dos geopolímeros também aumenta gradualmente, variando de aproximadamente 50 a 65 MPa, após 30 dias de cura. Entretanto, quando a relação $SiO_2/Na_2O$ continuou a aumentar de 1,50 para 2,00, a resistência do geopolímero a base de metacaulim diminuiu, variando de 65 a 45 MPa, após 30 dias de cura.

Yuan *et al.*[47] investigaram o efeito da razão molar $SiO_2/K_2O$ nas propriedades de geopolímeros à base de metacaulim. Uma série de geopolímeros com diferentes razões molares foi preparada, com $SiO_2/K_2O = 2,4$, 2,0, 1,6 e 1,2. Os pesquisadores concluíram que a razão molar afeta as microestruturas finais e, consequentemente, as propriedades mecânicas dos geopolímeros resultantes. Quando a razão molar diminuiu de 2,4 para 2,0, a resistência mecânica à compressão aumenta de 73 para 106,2 MPa. Entretanto, quando N = 1,6, a resistência cai para 43,4 MPa e para N = 1,2 o valor é ainda mais inferior.

A primeira etapa do processo de geopolimerização é a dissolução da alumina e da sílica oriundos do precursor sólido, formando as espécies $[Al(OH)_4]^-$, $[SiO(OH)_3]^-$ em solução. O aumentos dos teores de Si e Al na fase aquosa é essencial para o início da formação de precursores oligoméricos e da policondensação, processos fundamentais para a formação das ligações cruzadas e para o desenvolvimento da resistência nos materiais geopoliméricos.[45,47]

A alta alcalinidade (menores valores de N) pode acelerar a taxa de dissolução das fases Si e Al do metacaulim e melhorar a eficácia do processo de geopolimerização. Um teor alcalino mais baixo sempre retarda a taxa de dissolução. Por essa razão, as concentrações de $OH^-$ devem atender às necessidades mínimas da reação. Entretanto, o processo de geopolimerização pode ser inibido sob concentrações extremamente altas de $OH^-$. Um excesso de concentração de hidroxila resulta na precipitação precoce de aluminossilicatogel que pode impedir o contato e a reação entre a partícula de metacaulim e o ativador alcalino e, assim, afetar o processo de reação subsequente.[47,60]

Quando a razão $SiO_2/K_2O$ aumenta, o alto teor de silicato de potássio na solução também pode inibir o processo de geopolimerização, porque o processo de ativação é lento e, por consequência, o gel de aluminossilicato formado pode envolver partículas de metacaulim que ainda não reagiram e impedir que elas interajam quimicamente com o ativador alcalino, reduzindo as propriedades mecânicas do material.[47]

Por esses motivos, assim como pode ser observado nos trabalhos citados anteriormente, valores da razão $SiO_2/K_2O$ relativamente altos ou relativamente baixos impactam diretamente nos resultados de resistência mecânica à compressão dos geopolímeros produzidos. Encontrar a relação que melhor se adequa ao material precursor utilizado é extremamente importante.

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que a resistência mecânica à compressão dos geopolímeros aumenta à medida que o valor de N diminui, sendo N = 1,2 a melhor condição, pois uma resistência 28,51 MPa foi obtida.

Após rompimento dos corpos de prova, os fragmentos dos geopolímeros produzidos com soluções ativadoras N = 2 e 1,2 foram pulverizados utilizando um almofariz de porcelana e submetidos às análises de IV-ATR. Os espectros obtidos estão esquematizados na Figura 33 e a Tabela 14 resume as bandas vibracionais observadas para cada amostra e as suas respectivas atribuições.

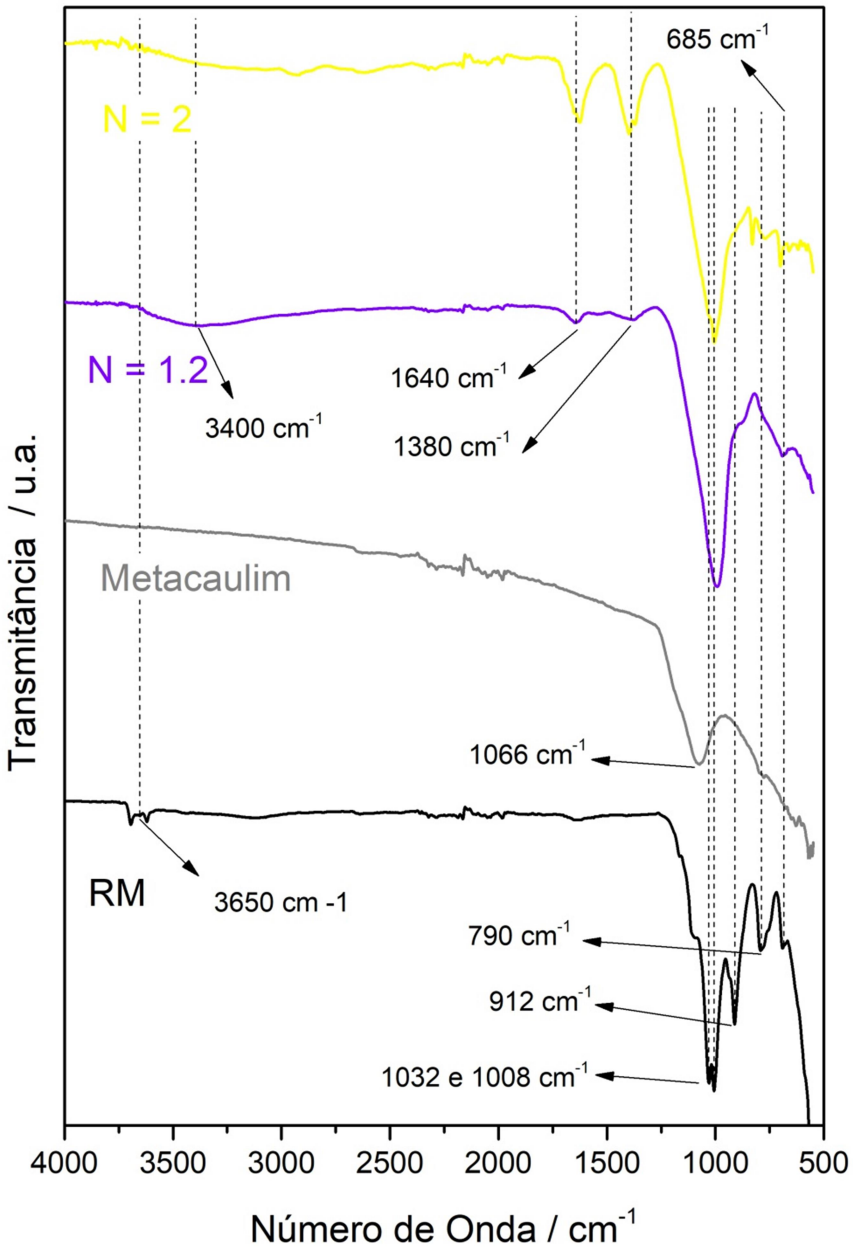



**Figura 33.** Espectros de IV-ATR do RM, metacaulim e dos geopolímeros produzidos com N = 2 e N = 1,2.

**Tabela 14.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, Metacaulim, N = 1,2 e N = 2

| Amostra | Banda Observada | Atribuição |
|---|---|---|
| **RM** | ~ 3650 $cm^{-1}$ | Ligação –O–H da caulinita[51] |
| | 1032 e 1008 $cm^{-1}$ | Ligações Si–O–Si e Si–O–Al da caulinita, respectivamente[52,54] |
| | 912 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento vibracional Si–O[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **Metacaulim** | 1066 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 800 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à vibração dos agrupamentos Al-O.[6] |
| **N = 1,2** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento da ligação O–H.[61] |
| | 1640 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à deformação angular das ligações H–O–H.[61] |
| | 1380 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento C-O de carbonatos. [62,63] |
| | 990 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **N = 2** | 3360 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento da ligação O–H.[61] |
| | 1630 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à deformação angular das ligações H–O–H.[61] |
| | 1400 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento C-O de carbonatos. [62,63] |
| | 1000 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |

| | | |
|---|---|---|
| | 698 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |

Como pode ser observado na Figura 33, os espectros dos dois geopolímeros apresentam uma banda próxima a 1000 $cm^{-1}$ que pode ser atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si. Para o metacaulim, essa banda está mais próxima a 1066 $cm^{-1}$, de modo que o processo de geopolimerização causou seu deslocamento para regiões com números de onda menores. Esse comportamento também foi observado por outros pesquisadores na síntese de geopolímeros e eles atribuíram esse fenômeno à mudança na coordenação do alumínio e à mudança no ambiente químico dos átomos devido à geopolimerização.[48,64]

As bandas observadas próximas a 1636 e 3400 $cm^{-1}$ podem ser atribuídas a deformação angular das ligações H–O–H e estiramento da ligação O–H, respectivamente, possivelmente referente a presença de água adsorvida nos materiais.[48,59] Além disso, a banda observada em 1390 $cm^{-1}$ está associada ao estiramento da ligação C-O de carbonatos, indicando que houve um processo de carbonatação nos geopolímeros produzidos.[62,63]

O processo de crescimento de partículas de carbonato nos poros e na superfície dos geopolímeros é denominado eflorescência. Além de prejudicar o aspecto visual, esse é um dos fenômenos que mais afeta a durabilidade dos geopolímeros e contribui significativamente para a perda das propriedades mecânicas desses materiais.[47]

A otimização da SA mostrou que a relação molar $SiO_2/K_2O$ = 1,2 foi a condição que originou o geopolímero de maior resistência à compressão. Possivelmente o geopolímero com N = 2 teve seu desempenho de resistência afetado devido ao alto grau de carbonatação, confirmado pelo espectro de infravermelho da Figura 33.

### *4.3.2. Produção de corpos de prova utilizando solução ativadora com silicato de potássio produzido a partir da RS*

Para avaliar a eficiência da utilização do $K_2SiO_3$ produzido pela rota sólida na produção de uma solução ativadora, o sólido RS18 – 3h, por apresentar maior teor de sílica em sua composição, foi solubilizado em água destilada na proporção adequada para se obter N = 1,2 e a solução foi utilizada na produção de novos corpos de prova.

A eficácia da solução ativadora obtida a partir da solubilização do sólido RS18 – 3h foi comparada à produzida a partir de reagentes comerciais (padrão), e para isso, 6 materiais

com diferentes formulações foram preparados, sendo 2 corpos de prova por formulação. O nome de cada amostra, assim como suas respectivas formulações estão apresentadas na Tabela 15.

**Tabela 15.** Materiais geopoliméricos produzidos com a utilização de solução ativadora padrão, solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e utilização de rejeito como carga

| Amostra | Composição |
|---|---|
| **GeoA** | 50% metacaulim e 50% solução ativadora padrão. |
| **GeoB** | 50% metacaulim e 50% solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h. |
| **GeoC** | 37,5% metacaulim, 37,5% solução ativadora padrão e 25% de rejeito de mineração como carga. |
| **GeoD** | 37,5% metacaulim, 37,5% solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e 25% de rejeito de mineração como carga. |
| **GeoE** | 25% metacaulim, 25% solução ativadora padrão e 50% de rejeito de mineração como carga. |
| **GeoF** | 25% metacaulim, 25% solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e 50% de rejeito de mineração como carga. |

Para produção dos corpos de prova, estudou-se a substituição de 25 e 50% da massa do ligante geopolimérico por rejeito de mineração de ferro, com o propósito de avaliar a influência da sua utilização como carga sobre as propriedades mecânicas do material. A Figura 34 mostra os corpos de prova produzidos e o gráfico da Figura 35 apresenta os resultados de resistência à compressão obtidos após 7 dias de cura.

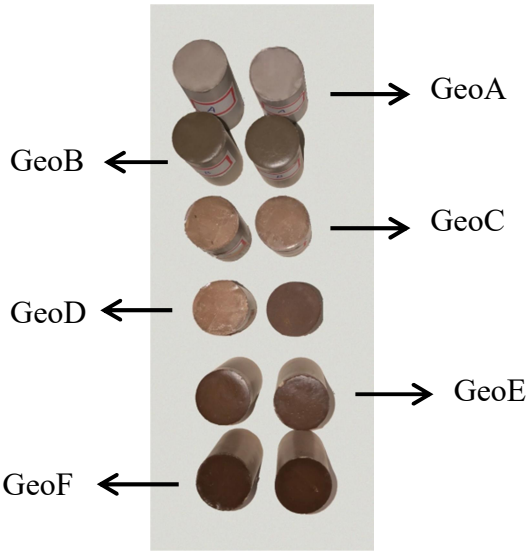



**Figura 34**. Corpos de prova produzidos com a utilização de solução ativadora padrão, solução ativadora obtida a partir do sólido RS18 – 3h e utilização de rejeito como carga.

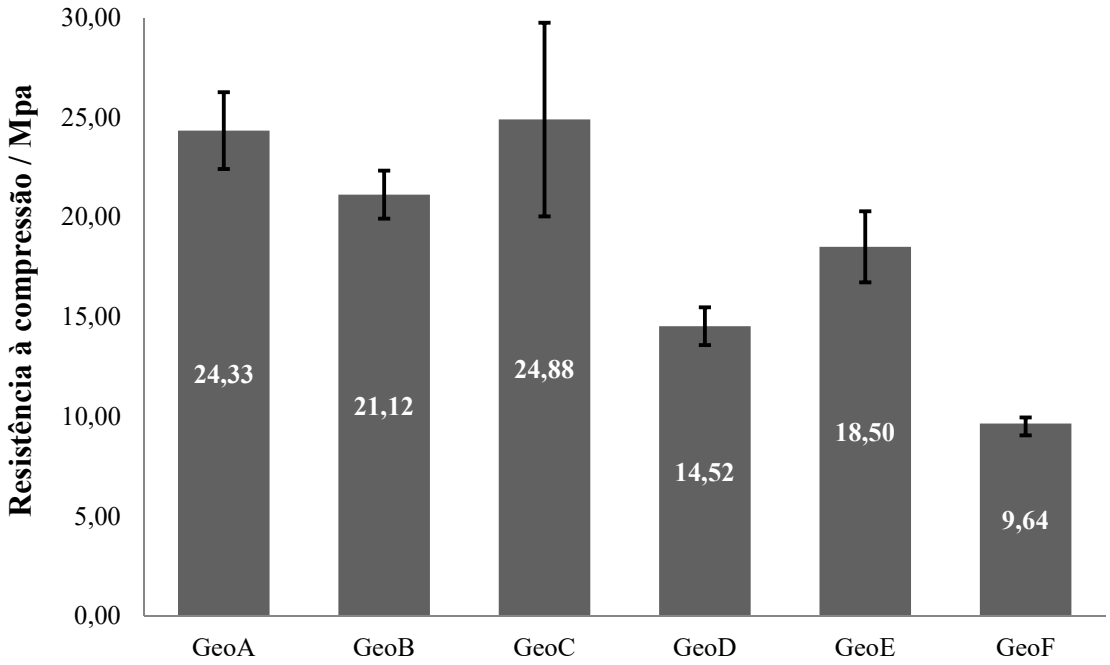



**Figura 35.** Resultados dos testes de resistência à compressão dos geopolímeros GeoA, GeoB, GeoC, GeoD, GeoE e GeoF.

Os materiais GeoA e GeoB obtiveram resistências mecânicas bem próximas, sendo 24,33 e 21,11 MPa, respectivamente, indicando que é possível substituir silicato de potássio comercial pelo produzido a partir do sólido RS18 – 3h. Ao se utilizar RM como carga, os valores das resistências diminuem na medida que a porcentagem de rejeito na composição dos materiais aumenta. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por Kaya e Soyer-Uzun[65] e van

Deventer *et al.*[66], embora possa haver uma possibilidade de incorporação parcial de íons ferro na matriz geopolímérica, espécies contendo Fe ativo, quando adicionadas à matriz geopolimérica, reagem rapidamente com as hidroxilas formando hidróxidos ou oxi-hidróxidos e removem os íons $OH^-$ disponíveis, consequentemente o processo de dissolução das matérias-primas e a posterior formação dos produtos é prejudicado.

De acordo com o gráfico da Figura 35, a diminuição no valor da resistência é ainda mais intensa nos geopolímeros produzidos com a solução ativadora obtida pela solubilização do sólido RS18 – 3h. Isso ocorre porque após a etapa de solubilização do sólido para o preparo da SA, a fração não solubilizada, constituída majoritariamente por óxido de ferro, não foi separada da líquida por centrifugação e, por conta disso, foi inserida na constituição dos geopolímeros como carga, sendo essa quantidade entre 1 a 2 % em relação a massa total do material produzido.

A depender da classe, de acordo com a NBR-16697 (Cimento Portland — Requisitos),[67] o Cimento Portland Comum (CP-I) deve apresentar resistência maior do que 15 a 25 MPa após 7 dias de cura e maior do que 25 a 40 MPa depois de 28 dias de cura.

Além disso, a resistência característica do concreto à compressão ($f_{ck}$) exigida pela NBR-12655 (Concreto de cimento Portland — Preparo, controle, recebimento e aceitação — Procedimento)[68] é dependente das condições de exposições da estrutura. Em ambientes rurais e urbanos, que apresentam baixa agressividade à estrutura, o $f_{ck}$ exigido varia entre 20 a 25 MPa. Para construções industriais, meio agressivo forte, o $f_{ck}$ exigido varia de 30 a 40 MPa. O material GeoB apresentou resistência de 21,11 MPa após 7 dias cura, portanto, a sua utilização em construções em locais de baixa agressividade é viável, desde que atenda outros requisitos estabelecidos pela NBR 6118 (Projeto de estruturas de concreto — Procedimento).[69]

Após rompimento dos corpos de prova, os fragmentos dos geopolímeros GeoA, GeoB e GeoE foram submetidos à analises de MEV e mapeamento EDS. Os resultados obtidos podem ser observados nas imagens da Tabela 16 e Tabela 17, respectivamente.

As imagens da microestrutura dos geopolímeros (Tabela 16) dos três materiais apresentaram a existência de poros e microfissuras. Os poros possivelmente causados por bolhas de ar remanescentes da pasta fresca e as microfissuras provavelmente se originaram no teste de resistência a compressão, uma vez que as imagens foram obtidas a partir de amostras trituradas. Partículas não reativas também estão presentes nas matrizes geopoliméricas e elas podem ser atribuídas à presença residual de hematita, quartzo e caulinita.

O mapeamento EDS (Tabela 17 e Figura 36) indicou a presença, assim como para os materiais precursores, de silício, ferro, oxigênio e alumínio.

**Tabela 16.** Imagens de MEV dos geopolímeros GeoA, GeoB e GeoE

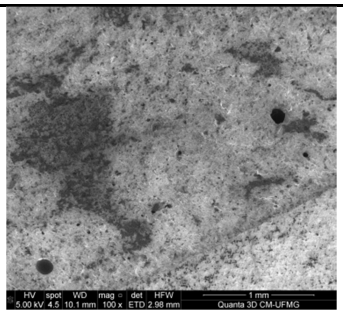
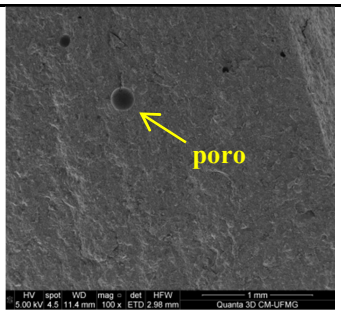
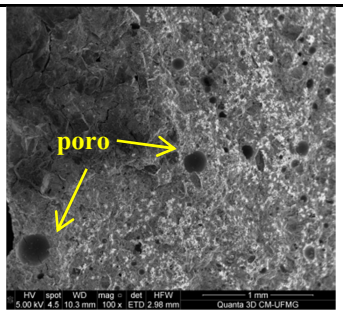
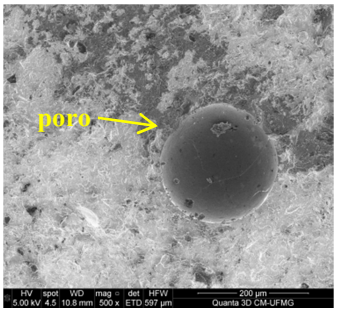
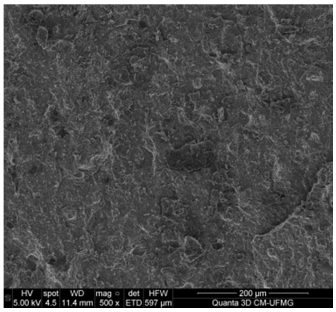
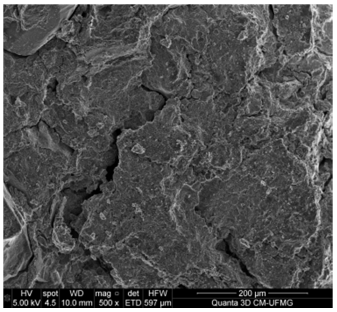
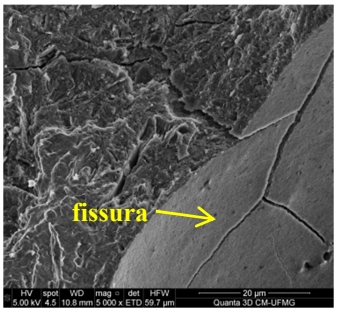
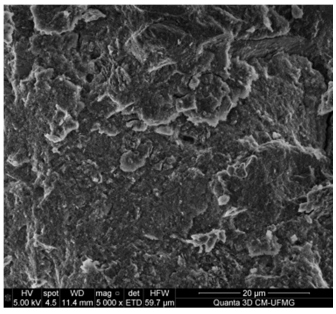
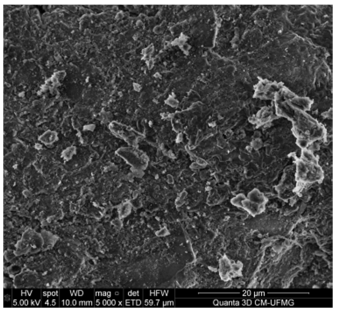
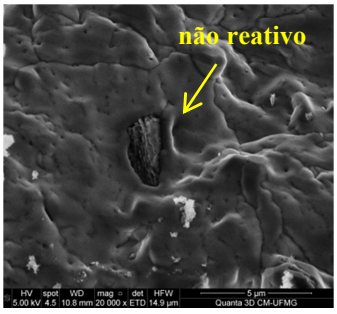
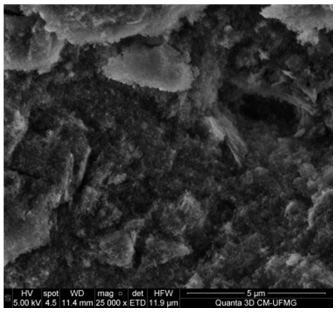
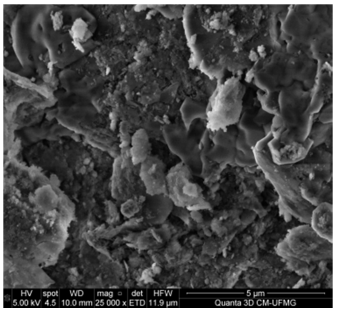
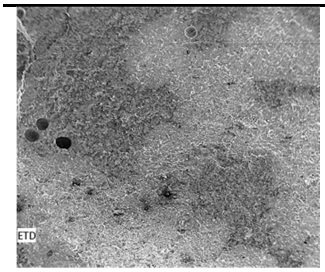
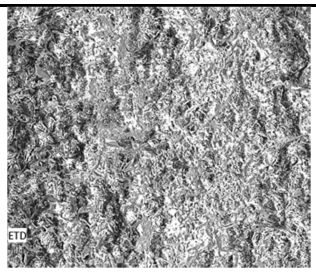
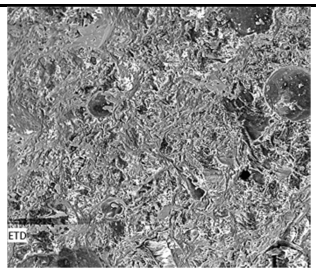
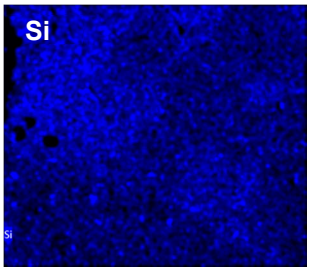
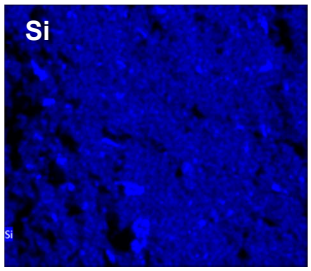
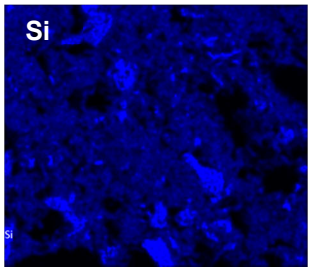
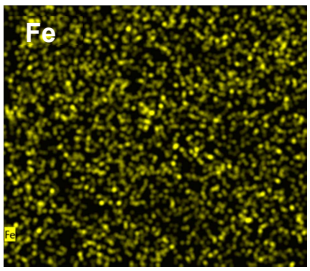
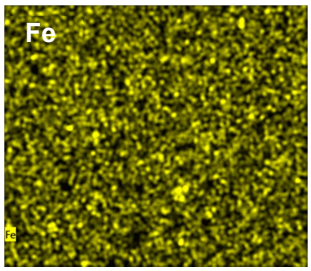
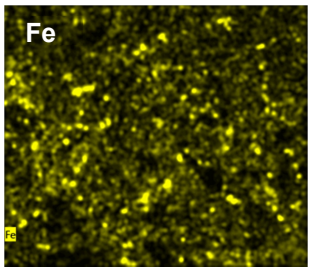
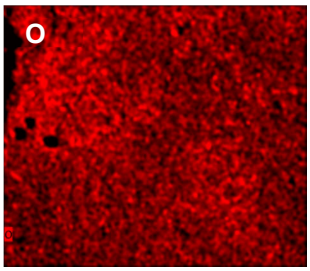
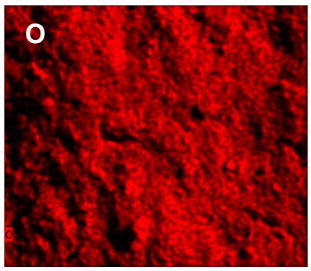
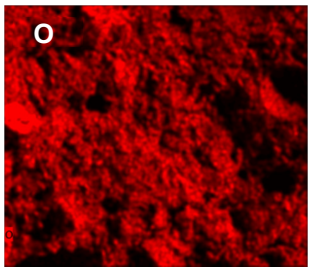
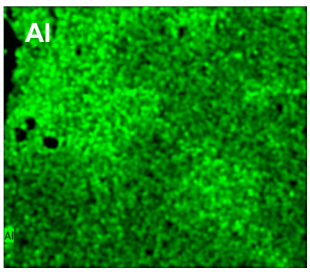
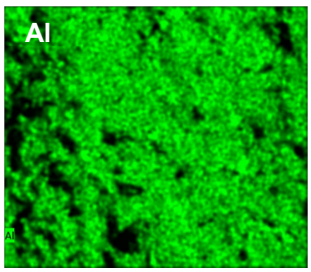
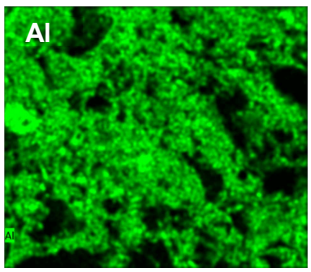
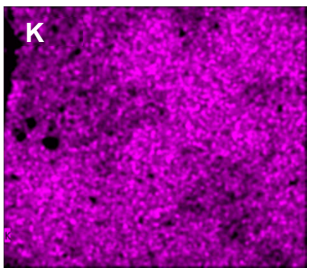
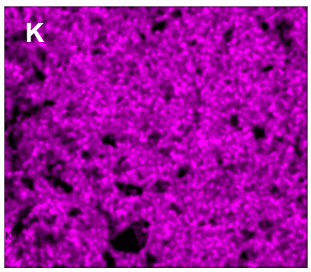
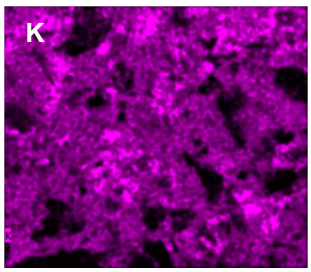
| GeoA | GeoB | GeoE |
|---|---|---|
|  |   |   |
|   |  |  |
|   |  |  |
|   |  |  |

**Tabela 17.** Imagens de mapeamento EDS dos geopolímeros GeoA, GeoB e GeoE.

| GeoA | GeoB | GeoE |
|---|---|---|
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

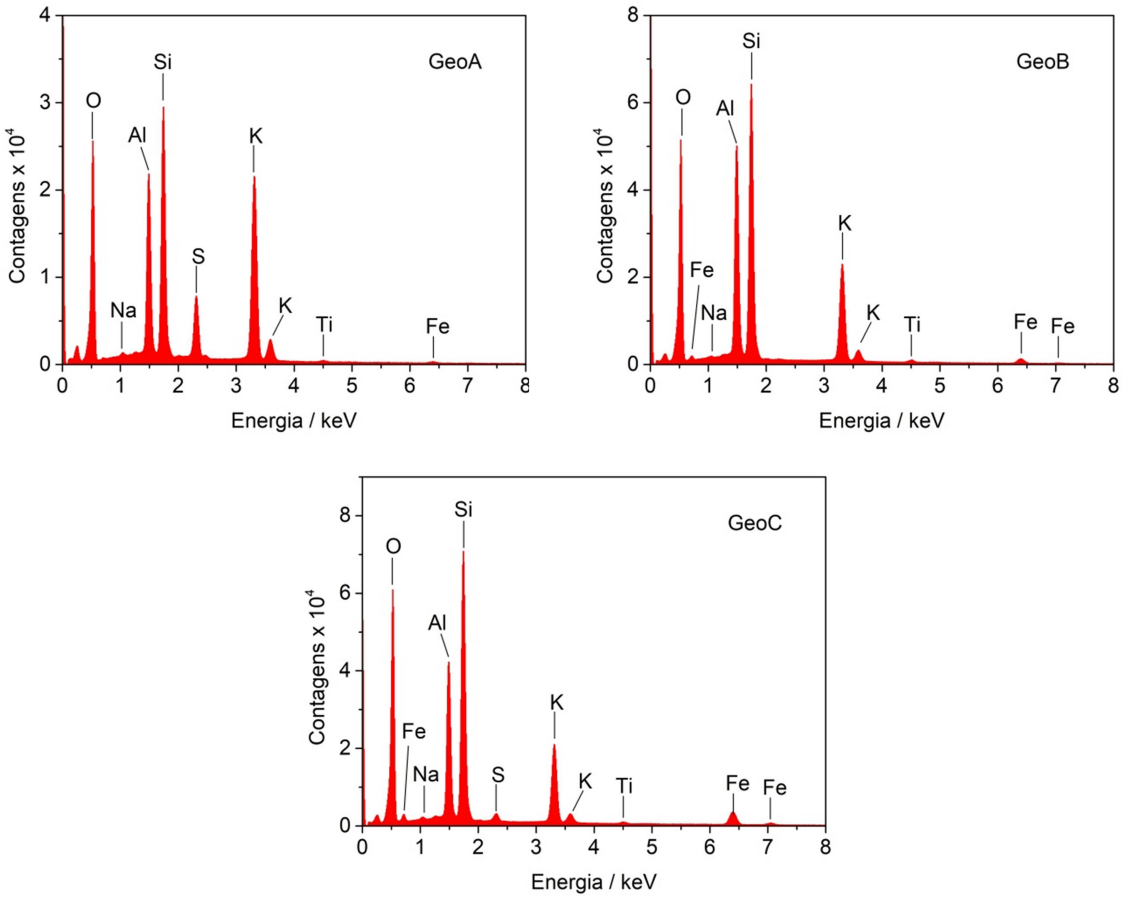



**Figura 36.** Espectro EDS obtido para os materiais GeoA, GeoB e GeoC.

Além das análises mencionadas anteriormente, fragmentos dos geopolímeros GeoA, GeoC e GeoE foram pulverizados utilizando um almofariz de porcelana e submetidos à análises de IV-ATR. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 37.

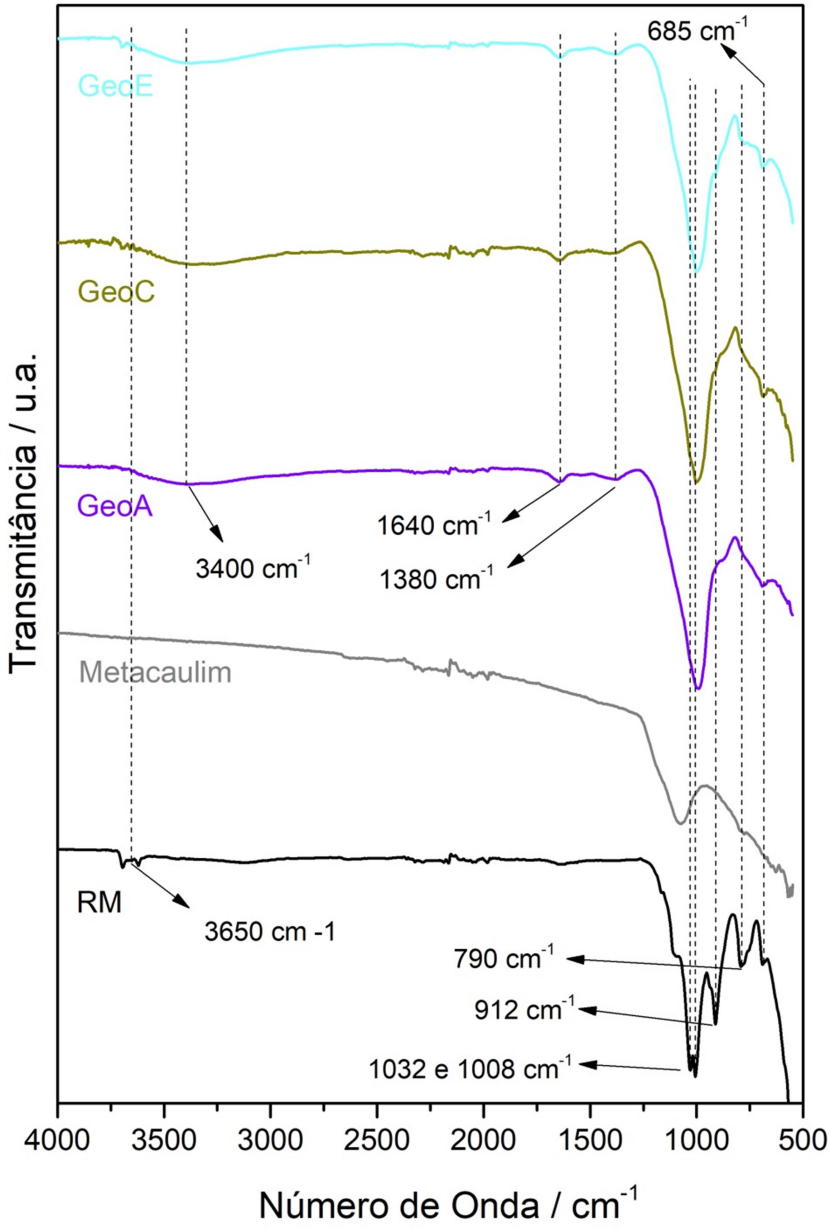



**Figura 37.** Espectros de IV-ATR do RM, metacaulim e dos geopolímeros GeoA, GeoC e GeoE.

Assim como discutido anteriormente, pela Figura 37 observa-se que o processo de geopolimerização, devido à mudança na coordenação do alumínio e à mudança no ambiente químico dos átomos, causou o mesmo deslocamento da banda em 1066 $cm^{-1}$ do metacaulim para regiões com números de onda menores (1000 $cm^{-1}$). As bandas observadas próximas a 1640 e 3400 $cm^{-1}$, para os três geopolímeros, estão relacionadas a presença de água adsorvida.[61] A banda próxima a 1380 $cm^{-1}$, também comum aos três materiais, pode ser relacionada com a carbonatação.[62,63]

A Tabela 18 resume as bandas vibracionais observadas para cada amostra e as suas respectivas atribuições.

**Tabela 18.** Tabela com as bandas vibracionais observadas e suas atribuições, para as amostras RM, Metacaulim, GeA, GeoC e GeoE

| Amostra | Banda Observada | Atribuição |
|---|---|---|
| **RM** | ~ 3650 $cm^{-1}$ | Ligação –O–H da caulinita[51] |
| | 1032 e 1008 $cm^{-1}$ | Ligações Si–O–Si e Si–O–Al da caulinita, respectivamente[52,54] |
| | 912 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento vibracional Si–O[52,53] |
| | 790 $cm^{-1}$ | Banda atribuída tanto à caulinita quanto à goethita[52,55] |
| | 685 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **Metacaulim** | 1066 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 800 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à vibração dos agrupamentos Al-O.[6] |
| **GeoA** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento da ligação O–H.[61] |
| | 1640 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à deformação angular das ligações H–O–H.[61] |
| | 1380 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento C-O de carbonatos.[62,63] |
| | 990 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **GeoC** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento da ligação O–H.[61] |
| | 1640 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à deformação angular das ligações H–O–H.[61] |
| | 1380 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento C-O de |

| | | |
|---|---|---|
| | | carbonatos. [62,63] |
| | 1000 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |
| **GeoE** | 3400 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento da ligação O–H.[61] |
| | 1640 $cm^{-1}$ | Banda atribuída à deformação angular das ligações H–O–H.[61] |
| | 1380 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento C-O de carbonatos. [62,63] |
| | 1000 $cm^{-1}$ | Banda atribuída ao estiramento assimétricas das ligações Si-O-Si e Al-O-Si.[48] |
| | 690 $cm^{-1}$ | Banda vibracional atribuída à goethita[55] |

No trabalho desenvolvido por Azevedo *et al.*[6], 50% do metacaulim utilizado na matriz geopolimérica foi substituído por cerâmica vermelha. Após 7 dias de cura, as amostras produzidas apenas com metacaulim e as produzidas com a incorporação de cerâmica vermelha apresentaram resistências de aproximadamente 27 MPa e 17 MPa, respectivamente.

Ferreita *et al.*[70] incorporaram o rejeito de mineração de ferro depositado na barragem de Córrego do Feijão (Brumadinho – MG) em uma matriz geopolimérica produzida com metacaulim. Após 7 dias de cura, os materiais com a adição de 0, 12,5, 25 e 50% de rejeito apresentaram resistência de aproximadamente 22, 12, 9 e 7 MPa.

Em seu trabalho, Guimarães *et al.*[71] avaliariam a incorporação de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce – MG) em uma matriz geopolimérica. Avaliou-se a incorporação de rejeito nas proporções de 50%, 60%, 70% e 80% em relação a massa total do corpo de prova. Depois de 7 dias de cura os materiais obtiveram resistências de 28,2, 21,3, 10,8 e 1,8 MPa, respectivamente.

De acordo com os trabalhos citados, o aumento da porcentagem de incorporação de materiais na composição da matriz geopolimérica provoca um declínio da resistência mecânica máxima obtida. Esse comportamento também foi observado para os materiais desenvolvidos neste trabalho.

O geopolímero produzido a partir do silicato de potássio da RS e sem adição de rejeito como carga apresentou resistência à compressão de 21,12 MPa, após 7 dias cura. Esse valor

representa 86,80% da resistência máxima obtida pelo geopolímero produzido com a utilização de solução ativadora padrão (GeoA). O resultado indica que a substituição do $K_2SiO_3$ comercial pelo produzido a partir de rejeito de mineração de ferro pode ser realizada, desde que o material final atenda todos os requisitos especificados pelas normas de segurança.

Quando se adiciona RM como carga, a resistência mecânica à compressão de todos os materiais é comprometida. Entretanto, para os materiais que foram produzidos com a solução ativadora obtida a partir da solubilização do sólido RS18 – 3h, há uma diminuição de cerca de 42 a 52% da resistência quando comparado aos geopolímeros produzidos com SA padrão, e esses valores estão abaixo dos exigidos pela norma NBR-12655 (Concreto de cimento Portland — Preparo, controle, recebimento e aceitação — Procedimento).

Estudos futuros serão realizados com intuito de demonstrar se o sólido residual existente após a solubilização do silicato de potássio produzido a partir da RS está afetando a resistência dos geopolímeros produzidos.

### *4.3.3. Nova proposta de produção de geopolímeros*

Na tentativa de se obter uma metodologia de síntese mais simples e melhorar os resultados de resistência à compressão, uma nova proposta de produção dos geopolímeros foi testado.

Nesta nova proposta não houve o preparo prévio de uma solução ativadora. Em um mesmo recipiente foram adicionados 50% de metacaulim, 18,25% do sólido RS18 – 3h e 31,75% de $H_2O$. A proporção de água e silicato adicionados mantiveram a relação $SiO_2/K_2O$ = 1,2.

A pasta geopolímerica produzida foi transferida para dois corpos de prova cilíndricos e desmoldada depois de 24 horas. Após 7 dias de cura, o material teve sua resistência mecânica à compressão medida. A Figura 38 mostra os dois corpos de prova preparados.



**Figura 38.** Corpos de prova produzidos sem o preparo prévio de uma solução ativadora.

O novo geopolímero apresentou resistência mecânica de 31,21 MPa, valor superior ao obtido para o material GeoB, e ainda superior ao obtido pelo GeoA que em sua formulação utilizou apenas reagentes comerciais. O resultado apresentado aponta que a nova proposta de síntese foi eficaz em desenvolver um material de elevado $f_{ck}$ e de simples preparo.

# 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conclui-se, a partir dos resultados apresentados neste trabalho, que a rota hidrotérmica e a rota sólida apresentam metodologias eficazes para obtenção de silicato de potássio líquido e sólido, respectivamente, a partir do rejeito de mineração de ferro dragado da barragem da Usina de Candonga e alocado na Fazenda Floresta.

Para a rota hidrotérmica foram avaliados a influência do tempo e da concentração de KOH durante o processo reacional. Após a otimização, pode-se constatar que o tempo foi o parâmetro mais influente e a variação da quantidade de KOH não provocou mudanças significativas.

Na rota sólida, apenas a variação da concentração de KOH foi estudada. Observou-se que à medida que a concentração dessa base aumenta, a reação torna-se mais eficiente, porque maior é a porcentagem de Si presente no sólido produzido

Os sólidos produzidos pela RS apresentaram teores de $SiO_2$ superiores aos produtos obtidos pela rota hidrotérmica, indicando que nas condições realizadas neste trabalho o processo sólido foi mais eficiente. Possivelmente a temperatura de 200 °C não foi suficientemente eficaz na dissolução da sílica presente no rejeito durante a RH.

A solução ativadora produzida a partir da solubilização do silicato de potássio produzido pela RS foi utilizada na produção de geopolímeros e originou materiais com elevada resistência à compressão (21,12 Mpa). Entretanto, a incorporação de RM como carga na composição provocou declínio expressivo desses valores (14,52 – 9,64 Mpa).

Como perspectivas, pretende-se realizar a rota hidrotérmica em diferentes temperaturas a fim de compreender a influência desta variável no processo de dissolução da sílica presente no rejeito. Planeja-se também produzir geopolímeros a partir do silicato de potássio líquido proveniente desta rota.

Além disso, estudos futuros serão realizados para averiguar como sólido residual existente após a solubilização do silicato de potássio produzido a partir da RS está afetando a resistência mecânica dos geopolímeros.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS


(1) Jia, D.; He, P.; Wang, M.; Yan, S. *Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites*; 2020.

(2) Torres-Carrasco, M.; Puertas, F. Alkaline Activation of Different Aluminosilicates as an Alternative to Portland Cement: Alkali Activated Cements or Geopolymers. *Rev. Ing. Construcción* **2017**, *32* (2), 05–12. https://doi.org/10.4067/S0718-50732017000200001.

(3) Severo, C. G. S.; Costa, D. L.; Bezerra, I. M. T.; Menezes, R. R.; Neves, G. A. Características, Particularidades e Princípios Científicos Dos Materiais Ativados Alcalinamente. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **2013**, *82*, 55–67.

(4) Zakka, W. P.; Abdul S. Lim, N. H.; Chau, M. C. A Scientometric Review of Geopolymer Concrete. *J. Clean. Prod.* **2021**, *280*, 124353. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124353.

(5) Komnitsas, K.; Zaharaki, D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. *Miner. Eng.* **2007**, *20* (14), 1261–1277. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011.

(6) Azevedo, A. G. de S.; Strecker, K.; Lombardi, C. T. Produção de Geopolímeros à Base de Metacaulim e Cerâmica Vermelha. *Cerâmica* **2018**, *64* (371), 388–396. https://doi.org/10.1590/0366-69132018643712420.

(7) Bitencourt, C. S.; Teider, B. H.; Gallo, J. B.; Pandolfelli, V. C. A Geopolimerização Como Técnica Para a Aplicação Do Residuo de Bauxita. *Ceramica* **2012**, *58* (345), 20–28. https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100005.

(8) Jaarsveld, J. G. S. Van; Deventer, J. S. J. Van; Lukey, G. C. The Characterization of Source Materials in Fly Ash-Based Geopolymers. *Fuel Energy Abstr.* **2004**, *45* (1), 23. https://doi.org/10.1016/s0140-6701(04)91393-8.

(9) Arbi, K.; Nedeljković, M.; Zuo, Y.; Ye, G. A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (19), 5439–5453. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00559.

(10) Duxson, P.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J.; Separovic, F.; Gan, Z. H. 39K NMR of Free Potassium in Geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (26), 9208–9210. https://doi.org/10.1021/ie060838g.

(11) Kani, E. N.; Allahverdi, A.; Provis, J. L. Efflorescence Control in Geopolymer Binders Based on Natural Pozzolan. *Cem. Concr. Compos.* **2012**, *34* (1), 25–33. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.07.007.

(12) Figueiredo, M. D.; Lameiras, F. S.; Ardisson, J. D.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. de C. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **2020**, *00* (5), 1–7.

https://doi.org/10.1002/ieam.4227.

(13) Gomes, M. A.; Pereira, C. A.; Peres, A. E. C. Caracterização Tecnológica de Rejeito de Minério de Ferro. *Rev. Esc. Minas* **2011**, *64* (2), 233–236. https://doi.org/10.1590/S0370-44672011000200016.

(14) Borges, P. H. R.; Ramos, F. C. R.; Caetano, T. R.; Panzerra, T. H.; Santos, H. Reuse of Iron Ore Tailings in the Production of Geopolymer Mortars. *Rev. Esc. Minas* **2019**, *72* (4), 581–587. https://doi.org/10.1590/0370-44672017720169.

(15) Defáveri, K. do C. e S.; Santos, L. F. dos; Carvalho, J. M. F. de; Peixoto, R. A. F.; Brigolini, G. J. Iron Ore Tailing-Based Geopolymer Containing Glass Wool Residue: A Study of Mechanical and Microstructural Properties. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *220*, 375–385. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.181.

(16) Duan, P.; Yan, C.; Zhou, W.; Ren, D. Development of Fly Ash and Iron Ore Tailing Based Porous Geopolymer for Removal of Cu(II) from Wastewater. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (12), 13507–13518. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.143.

(17) Carvalho, P. S. L. de; Silva, M. M. de; Rocio, M. A. R.; Moszkowicz, J. Minério de Ferro. *BNDES Setorial 39* **2014**, 197–234.

(18) Fundação Estadual do Meio Ambiente. Inventário de Resíduos Sólidos da Mineração - Ano Base 2017 http://www.feam.br/images/stories/2018/RESIDUOS/Inventario_Mineração_ano_base_2017.pdf (acessado em 23 de Janeiro 2022).

(19) Freitas, C. M. de; Silva, M. A. da; Menezes, F. C. de. O Desastre Na Barragem de Mineração Da Samarco - Fratura Exposta Dos Limites Do Brasil Na Redução de Risco de Desastres. **2015**, 25–30.

(20) Ferreira, H.; Leite, M. G. P. A Life Cycle Assessment Study of Iron Ore Mining. *J. Clean. Prod.* **2015**, *108*, 1081–1091. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.140.

(21) ANM. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/ publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuariomineral/anuario-mineral-brasileiro/copy_of_AMB2019_ (acessado em 12 de Janeiro 2022).

(22) Carmignano, O. R.; Vieira, S. S.; Teixeira, A. P. C.; Lameiras, F. S.; Brandão, P. R. G.; Lago, R. M. Iron Ore Tailings: Characterization and Applications. *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, *32* (10), 1895–1911. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210100.

(23) IBRAM. Informações e Análises Da Economia Mineral Brasileira. *Inst. Bras. Mineração-IBRAM* **2012**, *53* (9), 1689–1699.

(24) Luz, A. B.; Lins, F. A. F. Introdução Ao Tratamento de Minérios. *Abast. água para Consum. Hum. 2* **2010**, 531–583.

(25) Nakhaei, F.; Irannajad, M. Reagents Types in Flotation of Iron Oxide Minerals: A

Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2018**, *39* (2), 89–124. https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1391245.

(26) Filippov, L. O.; Severov, V. V.; Filippova, I. V. An Overview of the Beneficiation of Iron Ores via Reverse Cationic Flotation. *Int. J. Miner. Process.* **2014**, *127*, 62–69. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002.

(27) Roy, S. K.; Nayak, D.; Rath, S. S. A Review on the Enrichment of Iron Values of Low-Grade Iron Ore Resources Using Reduction Roasting-Magnetic Separation. *Powder Technol.* **2020**, *367*, 796–808. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.04.047.

(28) Moraes, S. L.; Ribeiro, T. R. Brazilian Iron Ore and Production of Pellets. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2019**, *40* (1), 16–23. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1481056.

(29) Zhang, X.; Gu, X.; Han, Y.; Parra-Álvarez, N.; Claremboux, V.; Kawatra, S. K. Flotation of Iron Ores: A Review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2021**, *42* (3), 184–212. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1689494.

(30) Kossoff, D.; Dubbin, W. E.; Alfredsson, M.; Edwards, S. J.; Macklin, M. G.; Hudson-Edwards, K. A. Mine Tailings Dams: Characteristics, Failure, Environmental Impacts, and Remediation. *Appl. Geochemistry* **2014**, *51*, 229–245. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010.

(31) Zuccheratte, A. C. V.; Freire, C. B.; Lameiras, F. S. Synthetic Gravel for Concrete Obtained from Sandy Iron Ore Tailing and Recycled Polyethyltherephtalate. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *151*, 859–865. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.133.

(32) IBRAM. *Gestão e Manejo de Rejeitos Da Mineração*; 2016. https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/02/Gestao-e-Manejo-de-Rejeitos-da-Mineracao-2016.pdf (acessado em 12 de Janeiro de 2022)

(33) Fontes, W. C.; Carvalho, J. M. F. de; Andrade, L. C. R.; Segadães, A. M.; Peixoto, R. A. F. Assessment of the Use Potential of Iron Ore Tailings in the Manufacture of Ceramic Tiles: From Tailings-Dams to "Brown Porcelain." *Constr. Build. Mater.* **2019**, *206*, 111–121. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.052.

(34) Silva, R. C. F.; Ardisson, J. D.; Cotta, A. A. C.; Araujo, M. H.; Teixeira, A. P. de C. Use of Iron Mining Tailings from Dams for Carbon Nanotubes Synthesis in Fluidized Bed for 17α-Ethinylestradiol Removal. *Environ. Pollut.* **2020**, *260*. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114099.

(35) Duarte, G. M. C.; Silva, F. G. P. A.; Lameiras, F. S.; Santos, A. M. M. dos. Geopolymer Mortar with the Tailings from the Fundão Dam Rupture. *Technol. Invest.* **2020**, *11* (04), 99–109. https://doi.org/10.4236/ti.2020.114006.

(36) Prates, C. D.; Ballotin, F. C.; Limborço, H.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M.; Teixeira, A. P. de C. Heterogeneous Acid Catalyst Based on Sulfated Iron Ore Tailings for Oleic Acid Esterification. *Appl. Catal. A Gen.* **2020**, *600* (December 2019), 117624. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117624.

(37) Vogt, J. C.; Lameiras, F. S. Processo de Obtenção de Silicato de Sódio Em Pó a Partir de Rejeito Arenoso Oriundo Do Processo de Concentração de Minério de Ferro, 2019.

(38) Yang, X.; Zhang, S. Characterizing and Modeling the Rheological Performances of Potassium Silicate Solutions. *J. Solution Chem.* **2016**, *45* (12), 1890–1901. https://doi.org/10.1007/s10953-016-0540-4.

(39) Muljani, S.; Wahyudi, B.; Sumada, K.; Suprihatin. Potassium Silicate Foliar Fertilizer Grade from Geothermal Sludge and Pyrophyllite. *MATEC Web Conf.* **2016**, *58*. https://doi.org/10.1051/matecconf/20165801021.

(40) Novotny, et al. Process for Production of Potassium Silicate Solutions by the Addition of Tempered Quartz to Hydrothermally Reacted Quartz and KOH, and Hydrothermal Reaction Thereof, 1993.

(41) Foletto, E. L.; Gratieri, E.; de Oliveira, L. H.; Jahn, S. L. Conversion of Rice Hull Ash into Soluble Sodium Silicate. *Mater. Res.* **2006**, *9* (3), 335–338. https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300014.

(42) Ismail, A. A. M.; Kannadasan, K.; Pichaimani, P.; Arumugam, H.; Muthukaruppan, A. Synthesis and Characterisation of Sodium Silicate from Spent Foundry Sand : Effective Route for Waste Utilisation. *J. Clean. Prod.* **2020**, *264*, 121689. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121689.

(43) Almutairi, A. L.; Tayeh, B. A.; Adesina, A.; Isleem, H. F.; Zeyad, A. M. Potential Applications of Geopolymer Concrete in Construction: A Review. *Case Stud. Constr. Mater.* **2021**, *15* (September), e00733. https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00733.

(44) Singh, B.; Ishwarya, G.; Gupta, M.; Bhattacharyya, S. K. Geopolymer Concrete: A Review of Some Recent Developments. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *85*, 78–90. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036.

(45) Ranjbar, N.; Kuenzel, C.; Spangenberg, J.; Mehrali, M. Hardening Evolution of Geopolymers from Setting to Equilibrium: A Review. *Cem. Concr. Compos.* **2020**, *114*, 103729. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103729.

(46) Krishna, R. S.; Mishra, J.; Zribi, M.; Adeniyi, F.; Saha, S.; Baklouti, S.; Shaikh, F. U. A.; Gökçe, H. S. A Review on Developments of Environmentally Friendly Geopolymer Technology. *Materialia* **2021**, *20* (August), 101212. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101212.

(47) Yuan, J.; He, P.; Jia, D.; Yang, C.; Zhang, Y.; Yan, S.; Yang, Z.; Duan, X.; Wang, S.; Zhou, Y. Effect of Curing Temperature and SiO2/K2O Molar Ratio on the Performance of Metakaolin-Based Geopolymers. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (14), 16184–16190. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.139.

(48) Somna, K.; Jaturapitakkul, C.; Kajitvichyanukul, P.; Chindaprasirt, P. NaOH-Activated Ground Fly Ash Geopolymer Cured at Ambient Temperature. *Fuel* **2011**, *90* (6), 2118–2124. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.018.

(49) Lu, C.; Yang, H.; Wang, J.; Tan, Q.; Fu, L. Utilization of Iron Tailings to Prepare

High-Surface Area Mesoporous Silica Materials. *Sci. Total Environ.* **2020**, *736*, 139483. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139483.

(50) Curi, N.; Da Motta, P. E. F.; Fabris, J. D.; De Oliveira, L. C. A. Espectroscopia Mössbauer Na Caracterização de Compostos Ferrosos Em Solos e Sua Relação Com Retenção de Fósforo. *Quim. Nova* **2008**, *31* (6), 1467–1471. https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600035.

(51) Madejová, J. FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vib. Spectrosc.* **2003**, *31* (1), 1–10. https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6.

(52) Almeida, C. A.; Oliveira, A. F.; Pacheco, A. A.; Lopes, R. P.; Neves, A. A.; Lopes, M. E. R. Q. Characterization and Evaluation of Sorption Potential of the Iron Mine Waste after Samarco Dam Disaster in Doce River Basin – Brazil. *Chemosphere* **2018**, *209*, 411–420. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071.

(53) Oliveira, S. P.; Silva, W. L. L.; Viana, R. R. Evaluation of the Capacity of Adsorption of Methylene Blue Die in Aqueous Solutions in Natural Kaolinite and Intercalated with Potassium Acetate. *Cerâmica* **2013**, *59* (350), 338–344. https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000200021.

(54) Xu, H.; Wang, M.; Liu, Q.; Chen, D.; Wang, H.; Yang, K.; Lu, H.; Zhang, R.; Guan, S. Stability of the Compounds Obtained by Intercalating Potassium Acetate Molecules into Kaolinite from Coal Measures. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72* (1), 24–28. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.10.019.

(55) Salama, W.; El Aref, M.; Gaupp, R. Spectroscopic Characterization of Iron Ores Formed in Different Geological Environments Using FTIR, XPS, Mössbauer Spectroscopy and Thermoanalyses. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *136* (PC), 1816–1826. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090.

(56) Westerholm, M.; Lagerblad, B.; Silfwerbrand, J.; Forssberg, E. Influence of Fine Aggregate Characteristics on the Rheological Properties of Mortars. *Cem. Concr. Compos.* **2008**, *30* (4), 274–282. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.08.008.

(57) Segura, F. R.; Nunes, E. A.; Paniz, F. P.; Paulelli, A. C. C.; Rodrigues, G. B.; Braga, G. Ú. L.; Filho, W., B., F., R., P.; Cerchiaro, G.; Silva, F. F.; Batista, B. L. Potential Risks of the Residue from Samarco's Mine Dam Burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environ. Pollut.* **2016**, *218*, 813–825. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005.

(58) Alam, Q.; Hendrix, Y.; Thijs, L.; Lazaro, A.; Schollbach, K.; Brouwers, H. J. H. Novel Low Temperature Synthesis of Sodium Silicate and Ordered Mesoporous Silica from Incineration Bottom Ash. *J. Clean. Prod.* **2019**, *211*, 874–883. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.173.

(59) Tang, N.; Deng, Z.; Dai, J. G.; Yang, K.; Chen, C.; Wang, Q. Geopolymer as an Additive of Warm Mix Asphalt: Preparation and Properties. *J. Clean. Prod.* **2018**, *192*, 906–915. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.276.

(60) Gao, K.; Lin, K. L.; Wang, D.; Hwang, C. L.; Shiu, H. S.; Chang, Y. M.; Cheng, T. W.

Effects SiO2/Na2O Molar Ratio on Mechanical Properties and the Microstructure of Nano-SiO2 Metakaolin-Based Geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **2014**, *53*, 503–510. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003.

(61) Bakharev, T. Geopolymeric Materials Prepared Using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (6), 1224–1232. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.031.

(62) Li, S.; Huang, X.; Muhammad, F.; Yu, L.; Xia, M.; Zhao, J.; Jiao, B.; Shiau, Y.; Li, D. Waste Solidification/Stabilization of Lead-Zinc Slag by Utilizing Fly Ash Based Geopolymers. *RSC Adv.* **2018**, *8* (57), 32956–32965. https://doi.org/10.1039/c8ra06634e.

(63) Bouguermouh, K.; Bouzidi, N.; Mahtout, L.; Pérez-Villarejo, L.; Martínez-Cartas, M. L. Effect of Acid Attack on Microstructure and Composition of Metakaolin-Based Geopolymers: The Role of Alkaline Activator. *J. Non. Cryst. Solids* **2017**, *463*, 128–137. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011.

(64) Kovalchuk, G.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A. Alkali-Activated Fly Ash: Effect of Thermal Curing Conditions on Mechanical and Microstructural Development - Part II. *Fuel* **2007**, *86* (3), 315–322. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.07.010.

(65) Kaya, K.; Soyer-Uzun, S. Evolution of Structural Characteristics and Compressive Strength in Red Mud-Metakaolin Based Geopolymer Systems. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (6), 7406–7413. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.144.

(66) van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L.; Duxson, P.; Lukey, G. C. Reaction Mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139* (3), 506–513. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044.

(67) Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 16697: Cimento Portland — Requisitos. *Abnt* **2011**, 8. https://doi.org/01.080.10; 13.220.99.

(68) ABNT. NBR 12655: Concreto de Cimento Portland- Preparo, Controle, Recebimento e Aceitação- Procediento--. **2015**, 23.

(69) ABNT. NORMA BRASILEIRA ABNT NBR 6118:2014 Projeto de Estruturas de Concreto. *Proj. estruturas concreto, procedimento. Norma Bras.* **2014**, 238.

(70) Ferreira, J. P.; Santos, F. M. A.; Tavares, S. G.; Aguilar, M. T. P. Obtenção de Geopolímero a Partir Do Metacaulim Com Adição de Rejeito de Mineração Depositado Na Barragem de Córrego Do Feijão (Brumadinho – MG, Brasil). *3° Congr. Sul-Americano Resíduos Sólidos e Sustentabilidade* **2020**, No. 2015, 1–10.

(71) Guimarães, A. C. P. D.; Oliveira, M. F. M. de; Silva, J. P. C. da; Lameiras, F. S. Obtenção de Geopolímero Com Adição de Rejeito de Mineração Depositado Na Barragem de Candonga (Rio Doce – MG, Brasil). *3º Congr. Luso-Brasileiro Mater. Construção Sustentáveis* **2018**, No. February.

# APÊNDICE

## Apêndice I

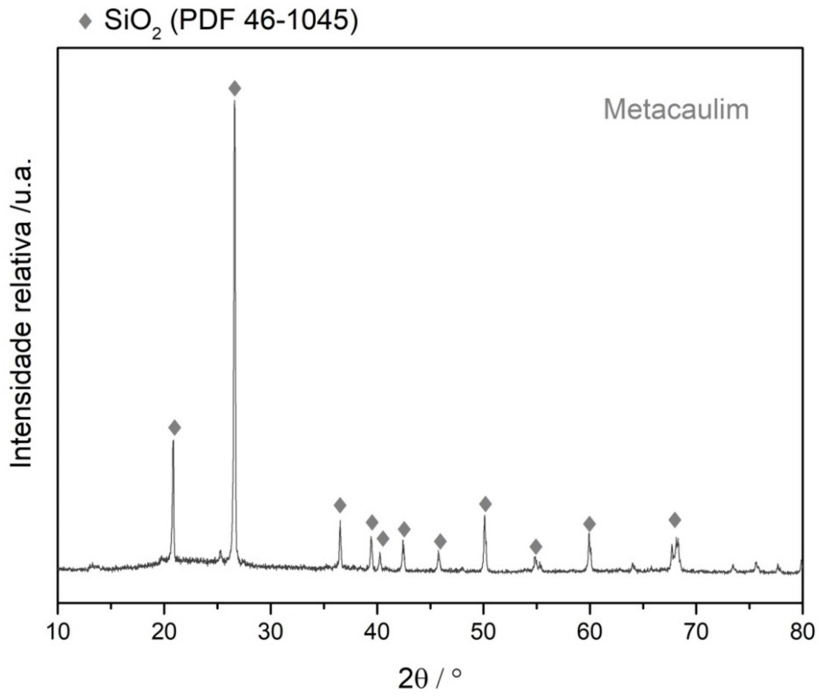



**Figura 39**. Difratograma de raios X da amostra de metacaulim.

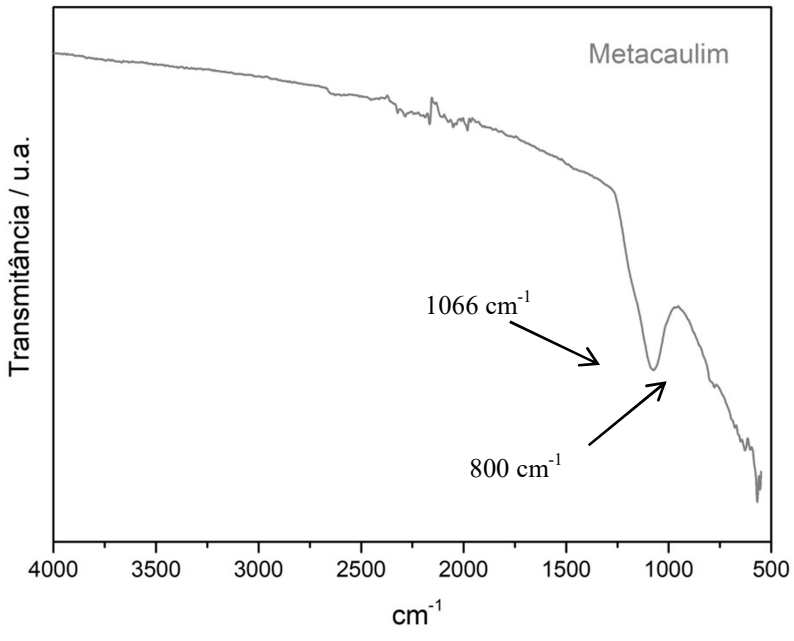



**Figura 40.** Espectros de absorção na região do infravermelho para a amostra de metacaulim.

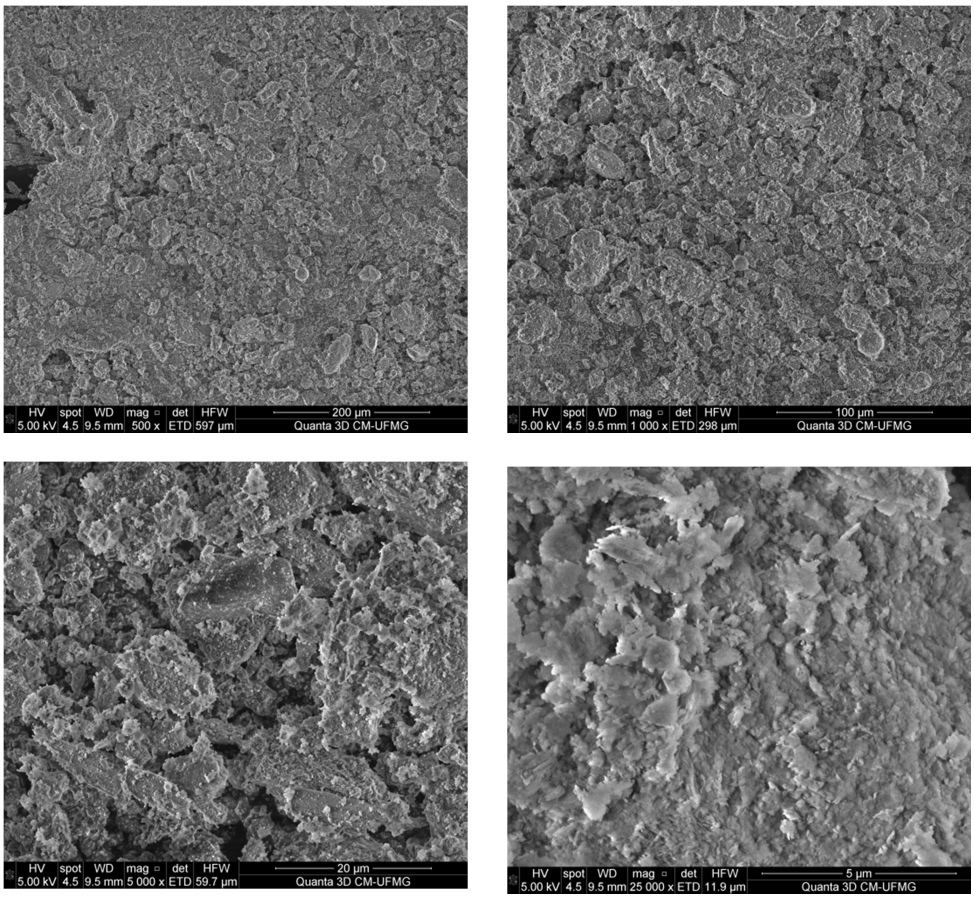



**Figura 41.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de metacaulim.

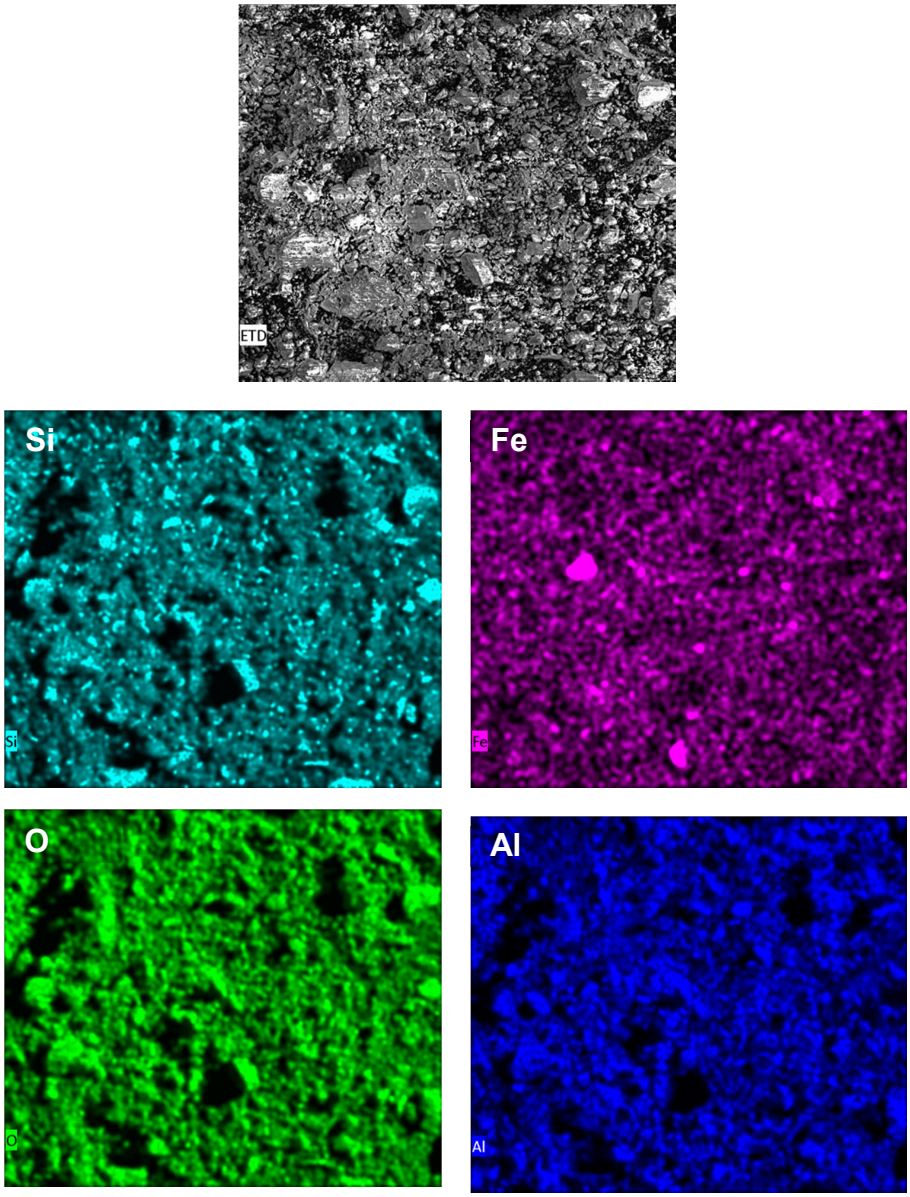



**Figura 42.** Imagens de mapeamento por EDS da amostra metacaulim.

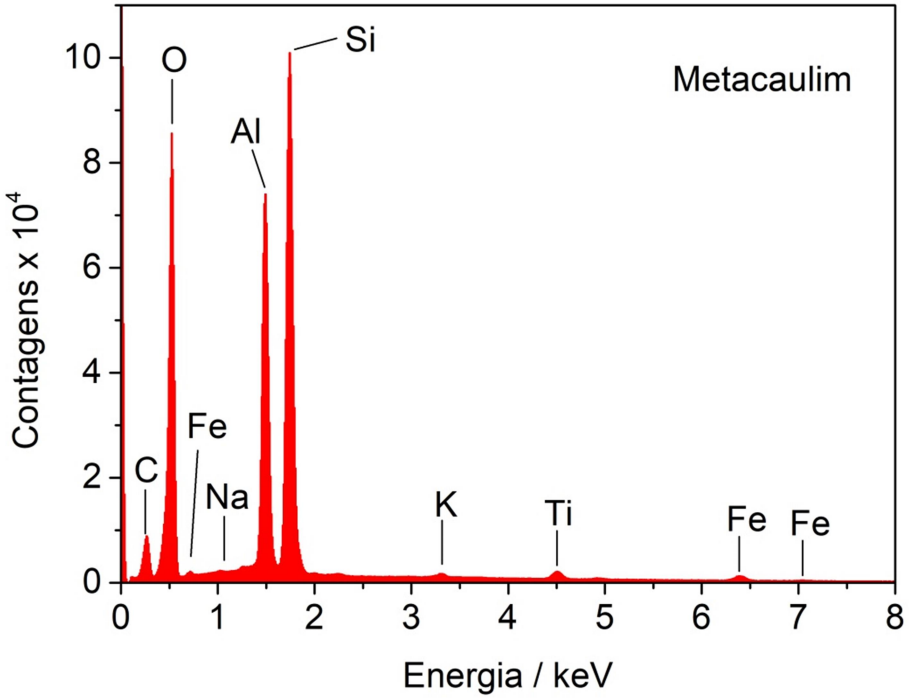



**Figura 43.** Espectro EDS obtido para amostra de metacaulim.