

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

Rejeitos de Minério de Ferro na Produção de Geopolímeros *One-part*: utilização  
como *filler* e na produção de silicato de sódio alternativo

Autor: Ricardo Augusto Martins Figueiredo  
Orientador: Prof. Douglas Batista Mazzinghy  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Andréia Bicalho Henriques

Setembro/2021

Ricardo Augusto Martins Figueiredo

Rejeitos de Minério de Ferro na Produção de Geopolímeros *one-part*: utilização como *filler* e na produção de silicato de sódio alternativo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Douglas Batista Mazzinghy

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2021

F475r

Figueiredo, Ricardo Augusto Martins.

Rejeitos de minério de ferro na produção de geopolímeros *one-part* [recurso eletrônico]: utilização como *filler* e na produção de silicato de sódio alternativo / Ricardo Augusto Martins Figueiredo. – 2021.

1 recurso online (47 f.: il., color.): pdf.

Orientador: Douglas Batista Mazzinghy.

Coorientadora: Andréia Bicalho Henriques.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndice: f. 47.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.  
3. Geopolímeros - Teses. 4. Resíduos de mineração - Teses.  
5. Sustentabilidade - Teses. I. Mazzinghy, Douglas Batista.  
II. Henriques, Andréia Bicalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Tese intitulada "**Rejeitos de minério de ferro na produção de geopolímeros "one-part": utilização como filler e na produção de silicato de sódio alternativo**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pelo candidato **Ricardo Augusto Martins Figueiredo**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Douglas Batista Mazzinghy  
Orientador - Dr. (UFMG)

Profª Andréia Bicalho Henriques  
Coorientadora - Drª (UFMG)

Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão  
PhD (UFMG)

Profª Maria Teresa Paulino Aguiar  
Drª (UFMG)

Prof. Guilherme José Ramos Oliveira  
Dr. (UNIFAL-MG)

Prof. Augusto César da Silva Bezerra  
Dr. (CEFET-MG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 10 de setembro de 2021

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e às forças superiores que regem o Universo.

Aos meus orientadores, prof. Douglas Mazzinghy e prof.<sup>a</sup> Andréia Bicalho, pelo suporte, confiança e ensinamentos que tornaram possível essa realização.

Ao Lucas, meu companheiro de todos os momentos presentes, que estão por vir e pelo suporte incondicional em todos os desafios.

À minha família, em especial minha mãe, meu pai, minha avó e minha tia que foram e são essenciais em minha formação pessoal.

Ao meu padrasto e meus sogros, com quem construí laços fraternos para a vida.

Aos meus primos e primas, amigos de infância, de escola, de faculdade, da vida, presentes ou nem tanto, mas que sabem o quanto são importantes para a construção dos amores e das memórias.

Aos professores que me auxiliaram nesta jornada, em especial, Paulo Brandão, Eduardo Nunes, Maria Teresa Paulino, Fernando Lameiras, Augusto Bezerra, Cláudio Batista e Maria Aparecida Pinto.

Aos amigos de laboratório, Ana, Eduardo Melo, Eduardo Silva, Gabriel e Igor, que tornaram o dia a dia da pesquisa um ambiente mais prazeroso.

Ao Eng. Matheus Naves pela disposição em ajudar com a realização dos experimentos.

Ao PPGEM, em especial à secretária Cida Pacheco, ao coordenador Rodrigo Oréfice e aos amigos da salinha da pós Denise, Dirce, prof. Guilherme e Luana que me acolheram no ambiente desconhecido.

Ao DEMIN, em especial aos professores Roberto Galery, Viviane Barbosa, Cláudio Lúcio, Luiz Montenegro, André Santos, Sônia Rocha, Michel Melo e aos técnicos Alberto Afonso, Cléber Eustáquio, Giselle Almeida, Leonardo Trindade, Ricardo Magalhães e às secretárias Carla Patrícia e Cláudia Cabral.

Aos órgãos de fomento, CNPq, FAPEMIG e em especial à CAPES pela bolsa de doutorado.

## RESUMO

As consequências relacionadas às formas atuais de disposição de rejeitos e a falta de incentivo em pesquisas focadas ao aproveitamento destes resíduos da mineração são, infelizmente, difíceis de esquecer. Este trabalho visa contribuir com o desenvolvimento de alternativas para a aplicação de rejeitos de minério de ferro, buscando reduzir a quantidade de rejeitos direcionados às barragens por meio do uso da tecnologia de geopolimerização. Este trabalho é composto por dois artigos. O primeiro artigo está relacionado ao uso dos rejeitos de minério de ferro como materiais de enchimento, denominados *fillers*, em geopolímeros utilizando a metodologia de uma parte (*one-part*). Para essa pesquisa, argamassas geopoliméricas a base de metacaulim foram produzidas com três diferentes rejeitos de minério de ferro atuando como *fillers*. A quantidade de rejeitos incorporados foi incrementada sem perdas de resistência mecânica. Observou-se que o elemento ferro, originário do rejeito, reagiu, substituindo o silício nos sítios tetraédricos do silicato original, ao formar os geopolímeros. O segundo artigo avaliou o uso dos rejeitos de minério de ferro como fontes de sílica na produção de um silicato de sódio alternativo, por meio de um processo mecano-termo-químico, para ser aplicado como ativador em aglomerantes geopoliméricos. Os geopolímeros sintetizados com o ativador alternativo apresentaram resistências à compressão comparáveis com aglomerantes produzidos a partir do cimento Portland convencional.

Palavras-chave: Geopolímero; Rejeitos de mineração; Silicato de sódio alternativo; Economia circular; Sustentabilidade.

## **ABSTRACT**

The consequences associated to the current tailings disposal and lack of investments in research focused on the use of these mining tailings, unfortunately, are hard to forget. This work objects to contribute with the development of alternative uses of iron ore tailings, aiming to reduce the amount of these materials stored in dams, using the geopolymerisation technology. This work is composed by two papers. The first paper is related to the use of iron ore tailings as fillers in one-part geopolymers. For this research metakaolin-based geopolymer mortars were produced with three different iron ore tailings as fillers. The amount of incorporated tailings have varied, without loss mechanical resistance. It was observed that the element iron, originally from the tailings, have been incorporated into geopolymer in bonds with the original silicon tetrahedron. The second paper evaluated the use of iron ore tailings, as silica source, in the production of an alternative sodium silicate, through a mechano-thermo-chemical process, to be used as activator in one-part geopolymer binders. The geopolymers synthesised with the alternative activator have shown compressive strengths comparable to ordinary Portland cement binders.

**Keywords:** Geopolymer; Mining tailings; Alternative sodium silicate; Circular economy; Sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 3.1. Distribuição de tamanho de partícula dos materiais.....  | 24 |
| Figura 3.2. Espectro de DRX do metacaulim .....  | 24 |
| Figura 3.3. Análise de DRX dos geopolímeros T1-50, T2-50 e T3-50.....                                      | 25 |
| Figura 3.4. Espectros de FTIR dos geopolímeros à base de: (a) MK e RMF1; (b) MK e RMF2; (c) MK e RMF3..... | 27 |
| Figura 3.5. Resistência à compressão dos geopolímeros.....   | 28 |
| Figura 3.6. Espectro de FTIR dos geopolímeros a base de MK e RMF2. ....                                    | 29 |
| Figura 4.1. Análises de (a) DRX e (b) FTIR dos materiais. ....   | 39 |
| Figura 4.2. Imagens de MEV para o (a) Geo <sub>T</sub> e para o (b) Geo <sub>C</sub> . ....                | 40 |
| Figura 4.3. Resistência à compressão dos geopolímeros feitos com SS comercial e de rejeitos.....           | 41 |

## **LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1. Proporções das misturas.....                                    | 23 |
| Tabela 3.2. Composição química do precursor, ativadores e rejeitos (%)..... | 23 |
| Tabela 4.1 Composição dos geopolímeros e das matérias-primas. ....          | 37 |

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

|      |   |
|------|---|
| a/a  | Razão água/aglomerante                                      |
| a/s  | Razão água/sólidos  |
| ATR  | Reflectância Total Atenuada                                 |
| CP   | Cimento Portland  |
| DRX  | Difratometria de raios-X                                    |
| FRX  | Fluorescência de raios-X                                    |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| HS   | Hidróxido de Sódio  |
| MEV  | Microscopia Eletrônica de Varredura                         |
| MK   | Metacaulim  |
| NR   | Não reativo   |
| RMF  | Rejeitos de Minério de Ferro                                |
| SS   | Silicato de Sódio   |

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....  | 12 |
| CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE.....  | 16 |
| 2.1 Objetivo Geral.....   | 16 |
| 2.2 Objetivos Específicos.....  | 16 |
| 2.3 Estrutura da Tese.....  | 16 |
| CAPÍTULO 3. ANÁLISE QUÍMICA E MECÂNICA DE GEOPOLÍMEROS <i>ONE-PART</i> SINTETIZADOS COM REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO DO BRASIL..                      | 18 |
| 3.1 Resumo.....   | 18 |
| 3.2 Introdução .....  | 19 |
| 3.3 Materiais e Métodos .....   | 21 |
| 3.3.1 Materiais .....   | 21 |
| 3.3.2 Escopo de trabalho .....  | 22 |
| 3.3.3 Síntese dos geopolímeros .....  | 23 |
| 3.4 Resultados e Discussões.....  | 23 |
| 3.4.1 Caracterização dos materiais .....  | 23 |
| 3.4.2 Análise dos geopolímeros com 50% de RMF .....   | 25 |
| 3.4.3 Análise do incremento de RMF.....   | 28 |
| 3.5 Conclusões .....  | 30 |
| 3.6 Referências.....  | 31 |
| CAPÍTULO 4. PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO EM PÓ A PARTIR DE REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO PARA USO COMO ATIVADOR EM GEOPOLÍMEROS <i>ONE-PART</i> ..... | 35 |
| 4.1 Resumo.....   | 35 |
| 4.1 Introdução .....  | 35 |
| 4.2 Procedimento Experimental .....   | 36 |
| 4.2.1 Produção de silicato de sódio .....   | 36 |
| 4.2.2 Síntese dos geopolímeros .....  | 37 |
| 4.2.3 Caracterização .....  | 37 |
| 4.3 Resultados e Discussão .....  | 38 |
| 4.4 Conclusões .....  | 41 |
| 4.5 Referências.....  | 42 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES .....  | 44 |

|   |    |
|---|----|
| CAPÍTULO 6. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA .....                 | 45 |
| 6.1 Artigos submetidos em periódicos .....                        | 45 |
| 6.2 Artigos apresentados e publicados em anais de congressos..... | 45 |
| CAPÍTULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                | 46 |
| ANEXOS .....  | 47 |

## CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

A mineração é uma das atividades mais importantes exercidas pela humanidade ao longo do tempo. Devido ao aumento da produção de minérios e o consequente empobrecimento químico das jazidas, a quantidade de rejeitos gerada tem aumentado drasticamente, levando a elevação de custos e riscos relacionados a estocagem destes materiais [1,2]. Os rejeitos da mineração, normalmente, são direcionados às barragens de rejeitos e pilhas de estéril, que são grandes estruturas geotécnicas que necessitam de constante monitoramento [3–5].

O Brasil figura entre os maiores produtores de minério de ferro do mundo, tendo alcançado a marca de mais de 400 milhões de toneladas anuais nos últimos 5 anos [6]. Recentemente, o rompimento de duas barragens de rejeitos teve desastrosas consequências. Os resíduos dessas estruturas destruíram comunidades inteiras, mataram centenas de pessoas, foram responsáveis por danos irreparáveis na fauna e flora atingidas, além de impactar social e economicamente a vida de milhares de pessoas [5,7-8]. Estes desastres revelam a urgência no desenvolvimento de medidas para reduzir/eliminar o volume de resíduos direcionados às barragens [4-5,8-9]. Pesquisas têm sido feitas objetivando o aproveitamento dos rejeitos de mineração, principalmente, para aplicações na construção civil, como *fillers*, agregados, tanto em geopolímeros feitos pelo método de duas partes, quanto em materiais a base de cimento Portland [1–4].

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, com baixo ou nenhum teor de cálcio, produzidos pela reação entre materiais fonte de aluminossilicatos, chamados de precursores, e materiais fortemente alcalinos, chamados de ativadores. Os geopolímeros são materiais aglomerantes reconhecidos por serem capazes de absorver grandes quantidades de resíduos industriais como fontes para a sua produção. Metacaulim, cinzas volantes e escórias de alto-forno são os materiais mais utilizados como precursores na fabricação de geopolímeros, enquanto, silicatos e hidróxidos de sódio e de potássio são comumente empregados como ativadores [10]. Os geopolímeros são materiais com possibilidade de aplicações semelhantes às do cimento Portland, um dos materiais mais utilizados no mundo. Além disso, apresentam a possibilidade de redução de emissões de

CO<sub>2</sub>, que é considerado um gargalo para a indústria do cimento Portland, responsável por, aproximadamente, 8% de todo o CO<sub>2</sub> emitido no mundo, devido ao seu processo de fabricação [4,10–15].

As propriedades finais dos geopolímeros podem ser ajustadas de acordo com a natureza de suas matérias-primas, sua preparação e suas condições de cura [16–18]. Algumas de suas principais propriedades são: o rápido desenvolvimento de resistência mecânica; a efetividade na estabilização de metais pesados; elevada resistência ao ataque ácido; elevada resistência térmica; e sua durabilidade [10,12,17,19-20]. Existem duas rotas principais para o processamento de geopolímeros, de uma parte (*one-part*) e de duas partes (*two-parts*) [10]. Geopolímeros produzidos pela metodologia *one-part* envolvem a mistura e homogeneização de seus componentes no estado sólido com a posterior adição de água [10,14,17,21]. A produção de geopolímeros pelo método *two-parts*, também conhecida como convencional, é realizada com o precursor no estado sólido e o ativador no estado líquido, sendo considerada perigosa, devido, principalmente, a fatores associados à elevada alcalinidade do ativador [10,14,19,22–24].

O ativador é o material de maior custo da argamassa geopolimérica, portanto, seu uso deve ser otimizado para que o geopolímero possa ser mais competitivo. Estes deveriam ser capazes de desencadear e garantir sua completa reação com os precursores em tempo hábil, estar disponíveis em quantidades suficientes, além de ter baixo impacto ambiental [22]. No entanto, a produção de ativadores alcalinos, geralmente, apresenta grande emissão de gás CO<sub>2</sub>, o que pode ser aperfeiçoado por meio do desenvolvimento de rotas e produtos alternativos [11,12,14,22].

Dadas as grandes quantidades de rejeito geradas, considera-se inviável que somente uma tecnologia seja capaz de absorver todo este passivo. Portanto, este trabalho visa ampliar a disponibilidade de alternativas para o aproveitamento dos rejeitos gerados pela indústria de mineração, mais especificamente por meio do estudo e melhor compreensão do comportamento de materiais geopoliméricos *one-part* feitos com a adição de rejeitos de flotação de minério de ferro atuando como material de enchimento e como fonte de sílica para a produção de silicato de sódio, destinado à geopolimerização.

## REFERÊNCIAS

- [1] Capasso I, Lirer S, Flora A, Ferone C, Cioffi R, Caputo D, et al. Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *J Clean Prod* 2019;220:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.164>.
- [2] Zhang L, Ahmari S, Zhang J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. *Constr Build Mater* 2011;25:3773–81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.005>.
- [3] Magalhães LF de, França S, Oliveira M dos S, Peixoto RAF, Bessa SAL, Bezerra AC da S. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. *J Clean Prod* 2020;274. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123260>.
- [4] Borges PHR, Ramos FCR, Caetano TR, Panzerra TH, Santos H. Reuse of iron ore tailings in the production of geopolymer mortars. *Rev Esc Minas* 2019;72:581–7. <https://doi.org/10.1590/0370-44672017720169>.
- [5] Armstrong M, Petter R, Petter C. Why have so many tailings dams failed in recent years? *Resour Policy* 2019;63:101412. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101412>.
- [6] IBRAM. Ibram: produção de minério em 2019 caiu, mas faturamento cresceu 2020. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2020-02/ibram-producao-de-minerio-em-2019-caiu-mas-faturamento-cresceu#>.
- [7] Silva Rotta LH, Alcântara E, Park E, Negri RG, Lin YN, Bernardo N, et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *Int J Appl Earth Obs Geoinf* 2020;90:102119. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2020.102119>.
- [8] Hanson Pastran S, Mallett A. Unearthing power: A decolonial analysis of the Samarco mine disaster and the Brazilian mining industry. *Extr Ind Soc* 2020;7:704–15. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2020.03.007>.
- [9] Komnitsas K, Zaharaki D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Miner Eng* 2007;20:1261–77. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.011>.
- [10] Luukkonen T, Abdollahnejad Z, Yliniemi J, Kinnunen P, Illikainen M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cem Concr Res* 2018;103:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.
- [11] Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. *Cem Concr Res* 2018;114:2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [12] Tong KT, Vinai R, Soutsos MN. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *J Clean Prod* 2018;201:272–86. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>.

- [13] Kastiukas G, Zhou X, Castro-Gomes J. Development and optimisation of phase change material-impregnated lightweight aggregates for geopolymer composites made from aluminosilicate rich mud and milled glass powder. *Constr Build Mater* 2016;110:201–10. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.029>.
- [14] Panda B, Singh GB, Unluer C, Tan MJ. Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. *J Clean Prod* 2019;220:610–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.185>.
- [15] McLellan BC, Williams RP, Lay J, Van Riessen A, Corder GD. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. *J Clean Prod* 2011;19:1080–90. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.02.010>.
- [16] Amin SK, El-Sherbiny SA, El-Magd AAMA, Belal A, Abadir MF. Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste. *Constr Build Mater* 2017;157:610–20. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.052>.
- [17] Yousefi Oderji S, Chen B, Ahmad MR, Shah SFA. Fresh and hardened properties of one-part fly ash-based geopolymer binders cured at room temperature: Effect of slag and alkali activators. *J Clean Prod* 2019;225:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.290>.
- [18] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis JL, Lukey GC, Palomo A, Van Deventer JSJ. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Mater Sci* 2007;42:2917–33. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>.
- [19] Kwasny J, Soutsos MN, McIntosh JA, Cleland DJ. Comparison of the effect of mix proportion parameters on behaviour of geopolymer and Portland cement mortars. *Constr Build Mater* 2018;187:635–51. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.165>.
- [20] Guo X, Zhang L, Huang J, Shi H. Detoxification and solidification of heavy metal of chromium using fly ash-based geopolymer with chemical agents. *Constr Build Mater* 2017;151:394–404. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.199>.
- [21] Sturm P, Gluth GJG, Brouwers HJH, Kühne HC. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. *Constr Build Mater* 2016;124:961–6. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.017>.
- [22] Vinai R, Soutsos M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. *Cem Concr Res* 2019;116:45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.008>.
- [23] Feng D, Provis JL, Van Deventer JSJ. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. *J Am Ceram Soc* 2012;95:565–72. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>.
- [24] Ma C, Zhao B, Guo S, Long G, Xie Y. Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators. *J Clean Prod* 2019;220:188–99. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.159>.

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo geral deste trabalho foi a busca pelo desenvolvimento de alternativas para o aproveitamento dos rejeitos de minério ferro e, conseqüentemente, reduzir o volume de rejeitos direcionados às estruturas de contenção usuais. Para isto, estudou-se maneiras de aplicação dos rejeitos à tecnologia de geopolimerização.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Apresentam-se os objetivos específicos necessários para o cumprimento do objetivo geral:

- Produzir geopolímeros por meio da metodologia *one-part* e verificar a possibilidade de adição de rejeitos de minério de ferro como materiais de enchimento nos geopolímeros.
- Produzir silicato de sódio usando os rejeitos de minério de ferro como fonte de sílica.
- Produzir geopolímeros com o silicato de sódio feito à base de rejeitos de minério de ferro.

### **2.3 Estrutura da Tese**

Esta tese está estruturada em capítulos.

No capítulo 1 está apresentada uma contextualização sobre a tecnologia de geopolímeros, a motivação para o desenvolvimento do trabalho e os principais pontos abordados.

No capítulo 2 estão os objetivos do trabalho e a estruturação da tese.

Os capítulos 3 e 4 apresentam dois artigos produzidos durante o doutorado e traduzidos para o Português. Os artigos foram publicados em periódicos classificados como A1 para o grupo Engenharias II da Capes.

Nos capítulos 5, 6 e 7 encontram-se as conclusões, as contribuições para o conhecimento e as sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

No anexo encontram-se os links para acesso aos artigos conforme publicados.

## **CAPÍTULO 3. ANÁLISE QUÍMICA E MECÂNICA DE GEOPOLÍMEROS *ONE-PART* SINTETIZADOS COM REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO DO BRASIL**

### **3.1 Resumo**

A indústria da mineração é responsável pelo desenvolvimento econômico em muitos países, porém, também é responsável por gerar grandes quantidades de resíduos que, se não tratados ou estocados adequadamente, podem representar sérios riscos socioambientais. Os geopolímeros são conhecidos pela sua capacidade de serem usados em diversas aplicações semelhantes às do cimento Portland. Eles apresentam algumas vantagens em relação ao cimento Portland, como o uso de diversos resíduos como material precursor, maior resistência a elevadas temperaturas e maiores resistências mecânicas. Neste estudo, geopolímeros *one-part* foram sintetizados com diferentes rejeitos de minério de ferro para avaliar o uso dos rejeitos como materiais de enchimento. Três rejeitos de minério de ferro foram estudados para verificar seus efeitos em cimentos geopoliméricos. Dentre eles, o que apresentou maior valor de resistência à compressão foi escolhido para ser avaliado em relação ao aumento da proporção de rejeitos. Os cimentos geopoliméricos à base de metacaulim com adição de rejeitos foram curados à temperatura ambiente e tiveram a resistência à compressão verificadas nos intervalos de 1, 3, 7 e 14 dias. Distribuição do tamanho de partículas, difração de raios-X, fluorescência de raios-X e espectrometria de infravermelho também foram utilizadas nesta pesquisa. Foi verificado que parte do ferro, originalmente dos rejeitos, reagiu e foi incorporado em ligações químicas substituindo silício nos sítios tetraédricos originais de silicato, ao formar os geopolímeros. Os geopolímeros alcançaram valores máximos de resistência à compressão em torno de 50 MPa. Os ensaios provaram que os rejeitos de minério de ferro podem ser satisfatoriamente incorporados como materiais de enchimento em geopolímeros, o que é desejável em termos de melhores práticas de manejo de rejeitos.

### 3.2 Introdução

A quantidade de resíduos gerados pelas indústrias de mineração tem crescido significativamente nos últimos anos, devido principalmente ao aumento da demanda por produtos industrializados do mercado consumidor juntamente com o empobrecimento dos depósitos minerais. A grande produção de resíduos gera custos financeiros, ambientais e sociais [1,2].

Recentemente, duas barragens de mineração colapsaram no Brasil, derramando mais de 50 milhões de metros cúbicos de rejeitos, destruindo comunidades inteiras, causando sérios, e às vezes irreversíveis, danos ambientais, sociais e econômicos. Os acidentes envolvendo as empresas Samarco (2015) e Vale (2019) ceifaram a vida de quase 300 pessoas [3–5]. Um estudo [4] mostrou que apesar do crescimento considerável da produção em ambas as minas nos meses anteriores às falhas, nenhum investimento foi feito em novas estruturas, rotas de processamento ou recuperação de resíduos. Esses dois desastres são exemplos de muitos que ocorreram em todo o mundo nos últimos anos [4] e enfatizam a importância de desenvolver novas alternativas para os coprodutos da mineração. No Brasil, mais de 400 milhões de toneladas de minério de ferro foram produzidas anualmente, considerando os últimos 5 anos, resultando em imensuráveis toneladas de materiais residuais [6–9]. O desenvolvimento de novos usos para esses coprodutos e a aplicação de conceitos da economia circular podem trazer múltiplos benefícios socioeconômicos e ambientais às empresas e comunidades vizinhas [10-11].

Os geopolímeros são classificados como polímeros inorgânicos de baixo teor de cálcio que podem ser produzidos pela combinação de um precursor (material fonte de aluminossilicatos) e um material de alta alcalinidade. Eles são reconhecidos como opções viáveis para algumas aplicações de cimento Portland (CP) [12-13]. Os geopolímeros são considerados uma tecnologia ambientalmente correta, principalmente devido às menores emissões de CO<sub>2</sub> durante sua produção, em comparação ao processo do CP [1-2,12-15]. Eles também têm algumas vantagens sobre o CP, como resistências mecânicas superiores, menor retração de secagem, resistência ao ataque químico e melhor comportamento térmico [12,15-18].

A metodologia convencional de produção de geopolímeros é conhecida como *two-parts* e envolve reagentes líquidos, que normalmente são misturas de soluções. As misturas mais comuns são as de soluções de silicato de sódio com hidróxido de sódio, que são altamente alcalinas, corrosivas e de difícil manuseio [12,16]. A metodologia conhecida na literatura como *one-part*, envolve basicamente o uso de uma mistura seca de componentes reativos aos quais é adicionada água, similar à preparação de CP. Por esta razão, o processo de *one-part* pode ter melhor aceitação industrial e permitir um armazenamento mais seguro da matéria-prima do que o método convencional de *two-parts* [12,19]. Alguns autores acreditam que a rota de fabricação *one-part*, juntamente com o aumento do uso de materiais alternativos, poderia aumentar o apelo pelo uso do geopolímero na indústria [20-22].

A dosagem e o tipo de materiais usados na produção de geopolímeros são conhecidos por serem importantes parâmetros que afetam as propriedades iniciais e finais dos geopolímeros [19]. Kwasny *et al.* [20] afirma que é necessário entender o comportamento desses materiais para abrir caminho para o desenvolvimento futuro, uma vez que a inter-relação entre mineralogia e reatividade de minerais individuais é extremamente complexa, principalmente tratando-se de coprodutos [23-25]. O conteúdo de água também desempenha um papel importante na polimerização [26]. A demanda de água é afetada por vários fatores, incluindo tamanho de partícula, forma e área de superfície específica [12]. A forma das partículas e o tamanho dos agregados afetam a absorção de água nos geopolímeros. Quando essas características são combinadas em um melhor empacotamento de partículas, menos poros estarão presentes na matriz do geopolímero, levando a uma menor absorção de água [15]. Poros pequenos com raios relativamente pequenos tendem a reter bolhas de ar que limitam a penetração de água [13].

Rejeitos de minério de ferro (RMF) têm sido amplamente estudados nos últimos anos para aplicação em materiais cimentícios, como geopolímeros convencionais de *two-parts* e CP, como agregados finos, materiais de preenchimento e precursores [14,15,27,28]. Pesquisas têm sido feitas sobre o uso desses rejeitos para desenvolver geopolímeros para aplicação como materiais de construção civil [1,2,14,29], no entanto, nenhum estudo

relevante foi encontrado usando rejeitos de minério de ferro incorporados em geopolímeros *one-part* à base de metacaulim sob qualquer das funções mencionadas.

O objetivo deste estudo é desenvolver cimentos geopolímeros *one-part* à base de metacaulim com a incorporação de rejeitos de minério de ferro, como *fillers*, com rejeitos de três diferentes minas brasileiras, no estado de Minas Gerais. Esta pesquisa foi realizada em duas fases, a primeira para avaliar o comportamento de cimentos geopoliméricos sintetizados com a adição de RMF, e a segunda para verificar as consequências que poderiam estar associadas a um aumento na quantidade de RMF na matriz geopolimérica, em relação a seu desempenho mecânico.

### 3.3 Materiais e Métodos

#### 3.3.1 Materiais

O cimento geopolimérico foi sintetizado a partir de metacaulim comercial (MK) como material precursor, silicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , (SS) e hidróxido de sódio, NaOH, (HS) como ativadores. Três diferentes rejeitos de minério de ferro (RMF), obtidos nos processos de flotação de três minas localizadas no Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais, Brasil, foram empregados como *fillers* para a produção das pastas de cimento de geopolímero. Todos os materiais foram usados na forma sólida. A composição química para o MK e o RMF foi verificada por análise de fluorescência de raios-X (FRX) com um espectrômetro Philips (PANalytical), modelo PW 2400.

A distribuição do tamanho de partícula do MK e do RMF foi obtida usando um granulômetro a laser CILAS 1190. A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada com um difratômetro PANalytical X'Pert APD usando radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) para avaliar as fases minerais do MK e verificar a formação do geopolímero. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foi realizada com um dispositivo Bruker, com 128 varreduras, modelo Alpha, por refletância interna total

atenuada (ATR) com cristal de diamante e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , para contribuir com a análise de fases minerais presentes.

### 3.3.2 Escopo de trabalho

A primeira etapa concentrou-se na avaliação do comportamento de pastas de cimento de geopolímero *one-part* sintetizadas com a adição de RMF como *filler*. Três misturas foram sintetizadas com proporções em peso de 50% RMF e 50% de material aglomerante de geopolímero (MK + SS + HS). DRX e FTIR foram executados a partir de amostras curadas. A resistência à compressão foi avaliada após 1, 3, 7 e 14 dias.

Na segunda etapa, a análise foi realizada com base no aumento da proporção em massa do rejeito. Esta etapa foi realizada apenas com o rejeito que apresentou os maiores resultados de resistência na etapa anterior. Para esta avaliação, foram obtidos ensaios de resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 14 dias de cura. O FTIR também foi usado na análise.

A Tabela 1 apresenta as proporções das misturas propostas para as pastas de cimento geopolimérico. Os valores para a proposta das proporções de mistura foram baseados em estudos anteriores. A razão mássica entre água e sólidos (a/s) das amostras da primeira etapa foi mantida em 0,19. A proporção a/s da segunda etapa diminuiu (0,15) com o aumento da proporção de RMF. A proporção de água para aglomerante (a/a) para todas as misturas foi mantida constante em 0,38. As razões molares ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,43$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,69$ ) correspondem apenas aos materiais ligantes (precursor + ativadores), uma vez que os RMF não foram considerados reativos, a princípio. Como pode ser observado, os materiais ligantes apresentam as mesmas proporções em todas as misturas, uma vez que o objetivo deste estudo era avaliar o comportamento dos rejeitos presentes nos cimentos geopoliméricos.

Tabela 3.1. Proporções das misturas.

| Mistura<br>ID | Proporção (%) |     |     |     |
|---------------|---------------|-----|-----|-----|
|               | MK            | SS  | HS  | RMF |
| T1-50         | 35            | 12  | 3   | 50  |
| T2-50         | 35            | 12  | 3   | 50  |
| T3-50         | 35            | 12  | 3   | 50  |
| T2-60         | 28            | 9.6 | 2.4 | 60  |

### 3.3.3 Síntese dos geopolímeros

Os cimentos geopoliméricos *one-part* foram preparados em uma bateadeira planetária com 2 minutos iniciais de mistura a seco dos materiais em pó reativos (MK + SS + SH). A água foi adicionada seguida e misturada por 3 minutos ininterruptamente, até que uma pasta homogênea se formasse. Em seguida, os RMF foram incorporados à pasta e misturadas por mais 5 minutos. Após a mistura, as amostras de pasta de cimento foram acomodadas em moldes cilíndricos de 20 mm de diâmetro x 40 mm de altura. As amostras foram curadas à temperatura e umidade ambientes. As amostras de geopolímero foram desmoldadas após 24 horas de cura. Os testes de resistência à compressão foram realizados em uma prensa elétrica Engetotus a uma taxa de carregamento de 11,8 kN/min. Os valores de resistência à compressão correspondem à média de três resultados dos testes.

## 3.4 Resultados e Discussões

### 3.4.1 Caracterização dos materiais

As composições dos materiais estão apresentadas na Tabela 2. O HS usado é 97% puro.

Tabela 3.2. Composição química do precursor, ativadores e rejeitos (%)

| Material | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  | H <sub>2</sub> O | PPC* |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|------------------|------|
| MK       | 56,25            | 36,87                          | 0,58                           | 0,05 | 0,21              | 3,21             | 0,32 | -                | 2,19 |
| SS       | 53,35            | -                              | -                              | -    | 25,28             | -                | -    | 21,37            | -    |
| HS       | -                | -                              | -                              | -    | 77,48             | -                | -    | 22,52            | -    |
| RMF1     | 84,66            | 0,77                           | 13,75                          | 0,03 | <0,1              | 0,06             | <0,1 | -                | 0,28 |
| RMF2     | 82,97            | 0,30                           | 15,88                          | 0,01 | <0,1              | <0,01            | <0,1 | -                | 0,57 |
| RMF3     | 81,64            | 0,73                           | 16,45                          | 0,02 | <0,1              | <0,01            | <0,1 | -                | 0,68 |

\* Perda por Calcinação

As distribuições de tamanho de partícula de metacaulim e rejeitos são mostradas na Fig. 1. O MK apresentou tamanho médio de partícula em torno de 31,5  $\mu\text{m}$ , enquanto que RMF1, RMF2 e RMF3 apresentaram tamanho médio de partícula em torno de 83,4, 74,1 e 81,6  $\mu\text{m}$ , respectivamente. RMF2 foi o rejeito que apresentou maior variação de tamanho de partícula entre todos os rejeitos.

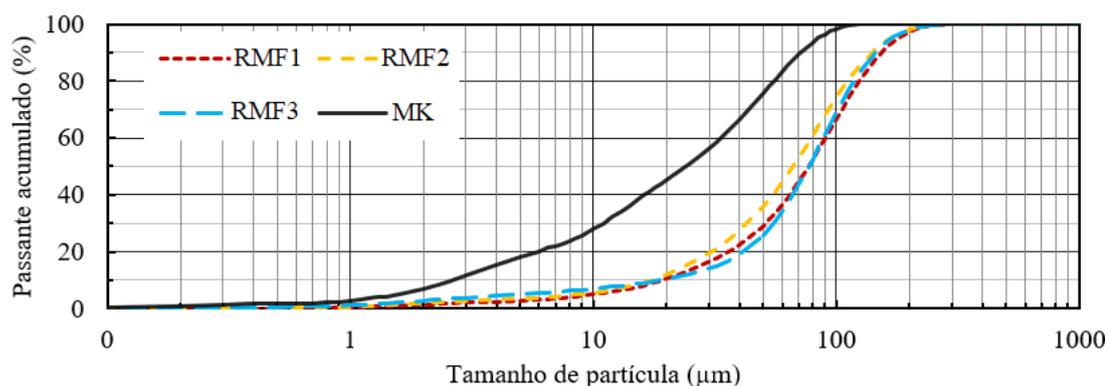


Figura 3.1. Distribuição de tamanho de partícula dos materiais.

A análise mineral semiquantitativa do MK foi realizada por DRX, como pode ser visto na Fig. 2. De acordo com o espectro de DRX, o MK é predominantemente amorfo, conforme indicado por seu domo de amorfização localizado entre 15 a 32°. O MK apresenta pequenas quantidades de espécies cristalinas como quartzo, microclina (feldspato) e muscovita, que são minerais de ganga no caulim original. Uma pequena quantidade de caulinita residual também foi detectada: indicando desidroxilação incompleta durante a calcinação.

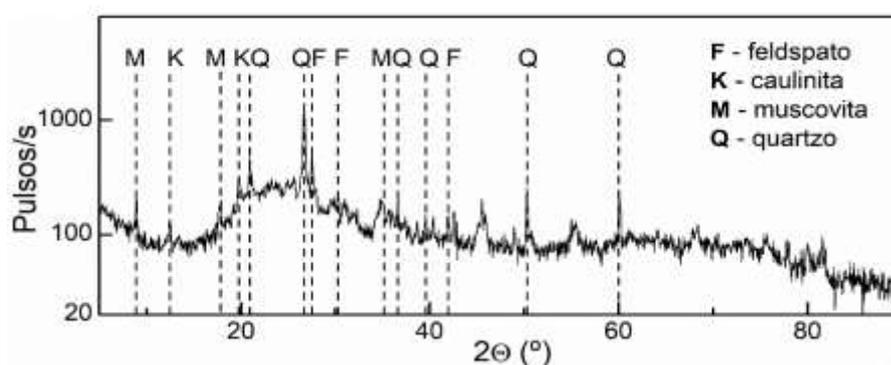


Figura 3.2. Espectro de DRX do metacaulim

### 3.4.2 Análise dos geopolímeros com 50% de RMF

Os espectros de difração das fases minerais dos materiais sintetizados estão exibidos na Fig. 3. Os domos de amorfização, anteriormente mencionadas na análise de DRX do MK, na Fig. 2, sofreram um leve deslocamento para a direita, de aproximadamente  $15 - 32^\circ$  para  $19 - 34^\circ$ , que é um comportamento típico em processos de geopolimerização [1,19,30]. Como esperado, com a adição de rejeitos de minério de ferro, os espectros de DRX dos geopolímeros exibiram mais picos, relacionados às fases cristalinas, correspondendo principalmente a quartzo e hematita. Goethita foi detectada na amostra de geopolímero T2-50.

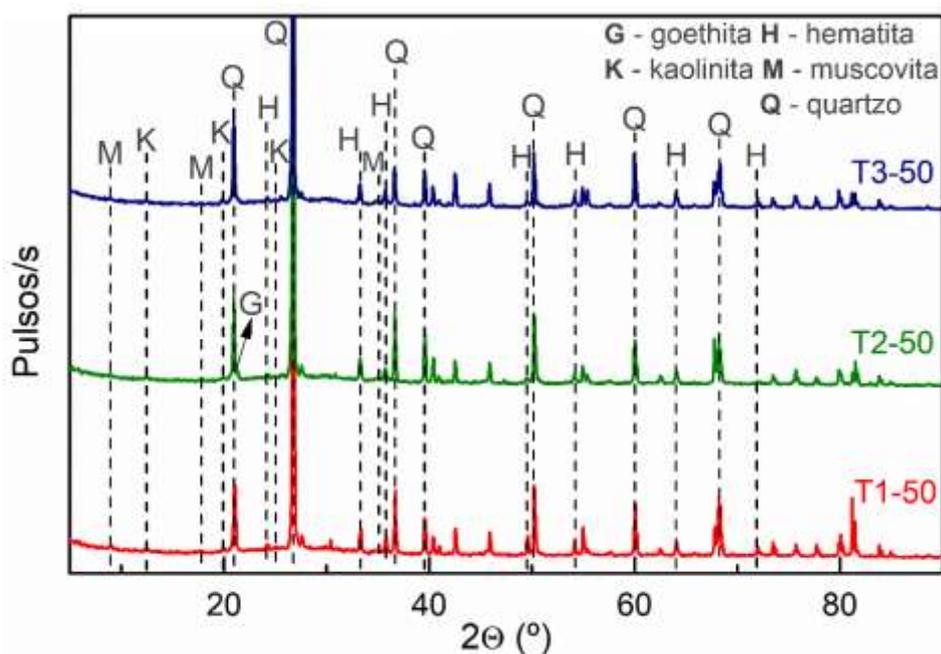


Figura 3.3. Análise de DRX dos geopolímeros T1-50, T2-50 e T3-50.

Os espectros de infravermelho (FTIR) para os geopolímeros feitos na primeira etapa e suas respectivas matérias-primas são mostrados na Fig. 4 (a-c). Todos os espectros dos geopolímeros exibiram bandas de absorção amplas e sobrepostas, que são tipicamente encontradas nesses materiais, como o alongamento simétrico O-H e vibrações angulares em torno de  $3400$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, atribuídas às moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, as bandas centradas em aproximadamente  $986\text{ cm}^{-1}$ , considerado o principal padrão dos geopolímeros, que correspondem às vibrações de estiramento assimétricos de Si-O-

T (T: tetraédrico Si, Al ou Fe) foram observadas [30-32]. Este último deslocou-se para um valor menor após a geopolimerização devido à substituição de átomos de Si por Al e Fe em sua cadeia estrutural de silicato, como pode ser visto a partir do espectro do MK (banda de estiramento assimétrico Si-O-T:  $\sim 1036 \text{ cm}^{-1}$ ) [30,33]. As bandas em torno de  $1400$  e  $1350 \text{ cm}^{-1}$  nos geopolímeros podem ser atribuídas à formação de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) devido à reação do óxido alcalino ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) com o  $\text{CO}_2$  atmosférico [33-35].

Pequenas bandas de vibração de estiramento em torno de  $3700 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas à ligação O-H foram observadas no espectro MK, na Fig. 4 (a-c). Elas são consistentes com a caulinita residual, anteriormente mostrada na análise de DRX do MK, na Fig. 2, devido à desidroxilação incompleta durante a calcinação, que ainda estão presentes após a geopolimerização [33]. As bandas entre  $796$  e  $692 \text{ cm}^{-1}$ , características de vibração simétrica de ligações Si-O-T em quartzo, e a banda em  $518 \text{ cm}^{-1}$ , de Fe-O (óxido de ferro) de ligações de vibração de estiramento, ambas no RMF bruto, ainda estão presente nas amostras do geopolímero, embora de forma menos intensa.

A vibração da banda de estiramento, quase centrada em  $450 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída às ligações Si-O-T deslocou-se para um valor de número de onda mais baixo, em torno de  $428 \text{ cm}^{-1}$ , induzido pela substituição de átomos de Si por átomos de Fe [30,33,36]. Essas variações indicam que parte do ferro, originalmente do RMF, possivelmente reagiu durante a geopolimerização [33,36].

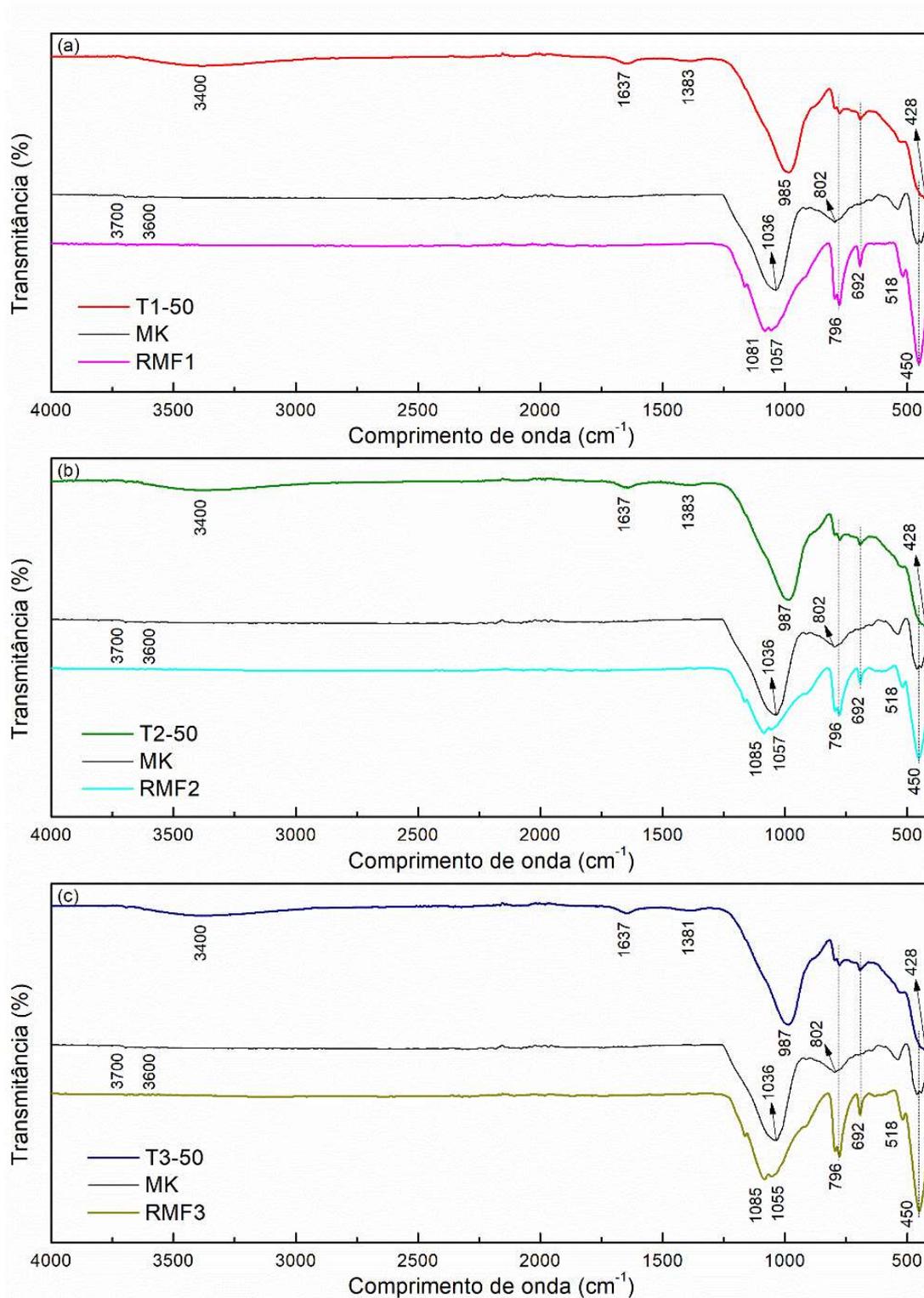


Figura 3.4. Espectros de FTIR dos geopolímeros à base de: (a) MK e RMF1; (b) MK e RMF2; (c) MK e RMF3.

A resistência à compressão dos geopolímeros nas análises preliminares após 1, 3, 7 e 14 dias de cura é mostrada na Fig. 5. As três primeiras amostras de cimento geopolimérico (T1-50, T2-50 e T3-50) exibiram considerável resistência inicial, por exemplo: T3-50 = 30,9 MPa em 1 dia. A maior resistência à compressão após 14 dias de cura foi alcançada pela amostra T2-50, com 39,3 MPa. No geral, não houve diferenças significativas entre os valores de resistência à compressão dos geopolímeros, uma vez que eles apresentaram comportamento semelhante ao longo da maioria dos intervalos de cura.

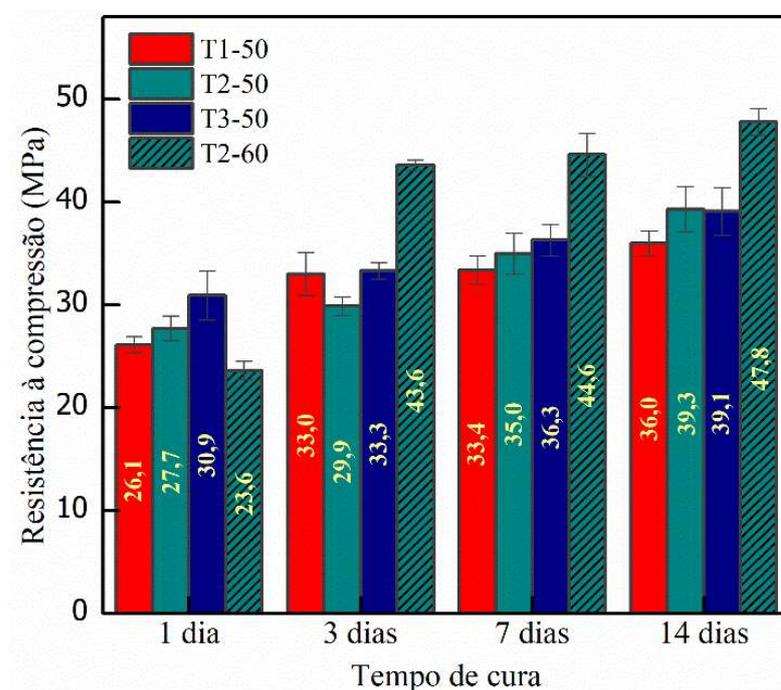


Figura 3.5. Resistência à compressão dos geopolímeros.

É importante notar que os parâmetros avaliados nesta seção não tiveram uma grande variação entre eles. A amostra T2-50, que atingiu o maior valor de resistência à compressão ao final do intervalo de 14 dias, foi escolhida para ser analisada quantitativamente.

### 3.4.3 Análise do incremento de RMF

Uma mistura de geopolímeros com 60% em peso de RMF2 em sua constituição, T2-60, foi sintetizada para continuar este estudo. A Figura 6 apresenta os espectros de

infravermelho para os geopolímeros de segundo estágio, T2-50 e T2-60, e suas matérias-primas correspondentes, MK e RMF2. A literatura menciona algumas impressões digitais dos geopolímeros: vibrações de bandas de estiramento próximas a  $3400\text{ cm}^{-1}$  e vibrações angulares em torno de  $1637\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{O}$  e vibrações de estiramento assimétricos de Si-O-T centrada em  $987\text{ cm}^{-1}$ , que são claramente observadas no geopolímero T2-60 e coerentes com espectro do geopolímero T2-50 [30–33]. A banda de carbonato de sódio,  $1383\text{ cm}^{-1}$ , e as bandas de vibrações simétricas da ligação Si-O-T,  $796\text{-}692\text{ cm}^{-1}$ , também são vistas no espectro infravermelho do geopolímero T2-60 [33-36]. A banda de vibração de estiramento Si-O-T exibiu um ligeiro deslocamento para um número de onda maior,  $437\text{ cm}^{-1}$ , quando comparada ao espectro do geopolímero T2-50 [30,33,36].

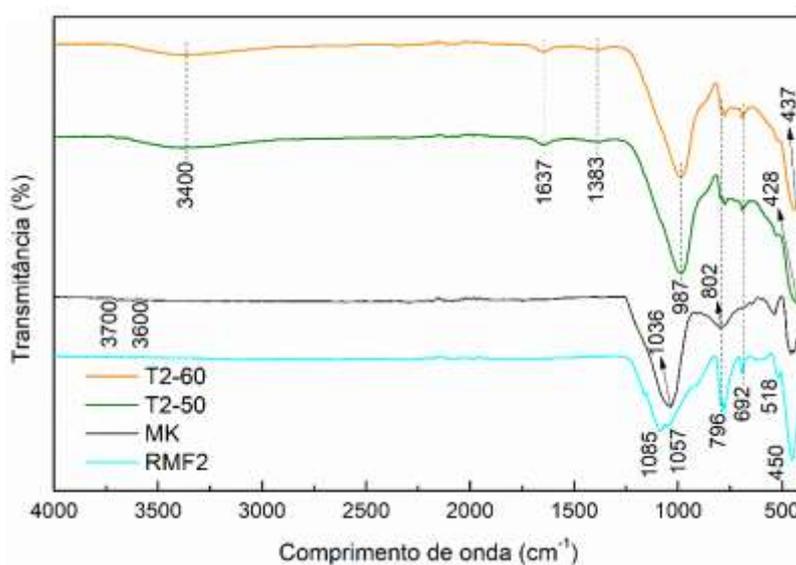


Figura 3.6. Espectro de FTIR dos geopolímeros a base de MK e RMF2.

A resistência à compressão das amostras do segundo estágio após 1, 3, 7 e 14 dias de cura foi comparada com as amostras do primeiro estágio, conforme mostrado na Fig. 5. A amostra T2-60, para a qual 60% do peso é composto de RMF2, apresentou melhores resultados para a maioria dos intervalos de cura. Do dia 1 ao dia 3, a resistência à compressão do T2-60 quase dobrou, variando de 23,6 a 43,6 MPa. Em geral, após 3 dias, o aumento da resistência nos intervalos anteriores foi mínimo.

A variação do rejeito RMF2 de 50 para 60% resultou em um aumento de aproximadamente 20% na resistência à compressão, o que pode estar associado a um

melhor empacotamento das partículas [12,15]. Outra possibilidade para esta maior resistência à compressão da amostra T2-60 pode estar relacionada à quantidade de água no cimento geopolimérico. O aumento da proporção de filler e, conseqüentemente, a diminuição do teor de ligante (precursor + ativadores), levou a uma redução da água adicionada na segunda etapa. Embora a água não esteja presente na estrutura do geopolímero, ela participa da geopolimerização como meio, desempenhando papéis importantes em todo o processo de formação do geopolímero, como na dissolução de materiais e policondensação. Um alto teor de água geralmente leva à redução da resistência à compressão [12,13,18,20,37].

### 3.5 Conclusões

Este estudo examinou o comportamento de três diferentes rejeitos incorporados a matrizes geopoliméricas, principalmente com base em seu desempenho mecânico e análise química. Análises de granulometria a laser mostraram que o rejeito RMF2 apresentou o menor tamanho médio de partícula (74,1  $\mu\text{m}$ ) e a maior variação de tamanho de partícula entre os rejeitos, o que pode ter contribuído para um melhor empacotamento das partículas dos cimentos geopoliméricos [12,15]. O menor teor de água no geopolímero T2-60 pode ter ajudado a atingir o maior valor de resistência à compressão, o que está diretamente relacionado a parâmetros físico-químicos, como a porosidade, que tem efeitos deletérios na resistência mecânica, e a concentração de ativador alcalino, visto que o excesso de água o dilui, diminuindo a concentração de  $\text{OH}^-$  e dificultando a capacidade do ativador de dissolver o precursor [13,20,37].

As análises de DRX mostraram que os RMF eram basicamente cristalinos, o que está intrinsecamente relacionado à sua baixa reatividade. Além disso, alguns dos minerais de ganga do caulim original ainda estavam presentes na forma cristalina após sua calcinação. As análises de infravermelho para amostras de MK, RMF e cimentos geopoliméricos mostraram, por meio de padrões de bandas específicos, que as principais reações dos materiais geopoliméricos ocorreram [30]. Bandas em relação às ligações tetraédricas Si-O-T foram deslocadas para números de onda mais baixos quando os átomos de Si foram substituídos por átomos de Al ou Fe em suas estruturas. Bandas residuais de hidroxila

foram observadas no espectro infravermelho do MK, indicando a presença de caulinita residual, conforme revelado por análises de DRX. Existem algumas sugestões de que parte do ferro dos rejeitos reagiu durante a geopolimerização, ocupando parte dos sítios tetraédricos nas ligações Si-O-T [33,36].

O aumento na quantidade de rejeitos nos cimentos geopoliméricos promoveu um aumento na resistência à compressão. O cimento geopolimérico *one-part* desenvolvido mostrou que pode incorporar quantidades consideráveis de rejeitos como *fillers*, o que é desejável e promissor para o desenvolvimento de melhores práticas de gestão de rejeitos de mineração voltadas para o desenvolvimento de aplicações alternativas, conforme preconizam os conceitos de economia circular. Uma investigação mais aprofundada é necessária para compreender melhor as interações entre matrizes geopoliméricas e cargas.

### 3.6 Referências

- [1] Capasso I, Lirer S, Flora A, Ferone C, Cioffi R, Caputo D, et al. Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. *J Clean Prod* 2019;220:65–73. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.164>.
- [2] Zhang L, Ahmari S, Zhang J. Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers. *Constr Build Mater* 2011;25:3773–81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.005>.
- [3] Hanson Pastran S, Mallett A. Unearthing power: A decolonial analysis of the Samarco mine disaster and the Brazilian mining industry. *Extr Ind Soc* 2020;7:704–15. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2020.03.007>.
- [4] Armstrong M, Petter R, Petter C. Why have so many tailings dams failed in recent years? *Resour Policy* 2019;63:101412. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101412>.
- [5] Silva Rotta LH, Alcântara E, Park E, Negri RG, Lin YN, Bernardo N, et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *Int J Appl Earth Obs Geoinf* 2020;90:102119. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2020.102119>.
- [6] MME - Ministério de Minas e Energia. Boletim do Setor Mineral. *Bol Do Set Miner* 2019;1:1–28.
- [7] Rodrigues L. Ibram: produção de minério em 2019 caiu, mas faturamento cresceu 2020. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2020-02/ibram-producao-de-minerio-em-2019-caiu-mas-faturamento-cresceu> (accessed July 16, 2020).

- [8] Jesus CAG de, Joaquim LG. Sumário Mineral Brasileiro 2018:1–3.
- [9] Figueiredo RAM, Oliveira SJ de, Silva GF de S, Vieira CB, Pinto MA, Carneiro LM, et al. Characterization of Flotation Tailings From Samarco and Other Varieties of Sand for Use in Sand Molding in the Foundry Industry. *Tecnol Em Metal Mater e Mineração* 2019;16:246–54. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191770>.
- [10] Zhao Y, Zang L, Li Z, Qin J. Discussion on the Model of Mining Circular Economy. *Energy Procedia* 2012;16:438–43. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.071>.
- [11] Lèbre É, Corder G, Golev A. The Role of the Mining Industry in a Circular Economy: A Framework for Resource Management at the Mine Site Level. *J Ind Ecol* 2017;21:662–72. <https://doi.org/10.1111/jiec.12596>.
- [12] Luukkonen T, Abdollahnejad Z, Yliniemi J, Kinnunen P, Illikainen M. One-part alkali-activated materials: A review. *Cem Concr Res* 2018;103:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.
- [13] Amin SK, El-Sherbiny SA, El-Magd AAMA, Belal A, Abadir MF. Fabrication of geopolymer bricks using ceramic dust waste. *Constr Build Mater* 2017;157:610–20. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.052>.
- [14] Yao G, Wang Q, Wang Z, Wang J, Lyu X. Activation of hydration properties of iron ore tailings and their application as supplementary cementitious materials in cement. *Powder Technol* 2020;360:863–71. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.002>.
- [15] Borges PHR, Ramos FCR, Caetano TR, Panzerra TH, Santos H. Reuse of iron ore tailings in the production of geopolymer mortars. *Rev Esc Minas* 2019;72:581–7. <https://doi.org/10.1590/0370-44672017720169>.
- [16] Panda B, Singh GB, Unluer C, Tan MJ. Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing. *J Clean Prod* 2019;220:610–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.185>.
- [17] Samal S, Kolinova M, Rahier H, Dal Poggetto G, Blanco I. Investigation of the internal structure of fiber reinforced geopolymer composite under mechanical impact: A micro computed tomography ( $\mu$ CT) study. *Appl Sci* 2019;9:1–14. <https://doi.org/10.3390/app9030516>.
- [18] Catauro M, Tranquillo E, Barrino F, Dal Poggetto G, Blanco I, Cicala G, et al. Mechanical and thermal properties of fly ash-filled geopolymers. *J Therm Anal Calorim* 2019;138:3267–76. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08612-y>.
- [19] Yousefi Oderji S, Chen B, Ahmad MR, Shah SFA. Fresh and hardened properties of one-part fly ash-based geopolymer binders cured at room temperature: Effect of slag and alkali activators. *J Clean Prod* 2019;225:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.290>.

- [20] Kwasny J, Soutsos MN, McIntosh JA, Cleland DJ. Comparison of the effect of mix proportion parameters on behaviour of geopolymer and Portland cement mortars. *Constr Build Mater* 2018;187:635–51. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.165>.
- [21] Vinai R, Soutsos M. Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders. *Cem Concr Res* 2019;116:45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.008>.
- [22] Scrivener KL, John VM, Gartner EM. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. *Cem Concr Res* 2018;114:2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [23] Xu H, Van Deventer JSJ. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int J Miner Process* 2000;59:247–66. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5).
- [24] Matakah F, Xu L, Wu W, Soroushian P. Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Mater Struct Constr* 2017;50:1–12. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0968-4>.
- [25] Gluth GJG, Arbi K, Bernal SA, Bondar D, Castel A, Chithiraputhiran S, et al. RILEM TC 247-DTA round robin test: carbonation and chloride penetration testing of alkali-activated concretes. *Mater Struct Constr* 2020;53:1–17. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-1449-3>.
- [26] Blanco I, Cicala G, Tosto C, Recca G, Poggetto GD, Catauro M. Kinetic Study of the Thermal Dehydration of Fly Ash Filled Geopolymers. *Macromol Symp* 2021;395:3–5. <https://doi.org/10.1002/masy.202000225>.
- [27] Li N, Lv S, Wang W, Guo J, Jiang P, Liu Y. Experimental investigations on the mechanical behavior of iron tailings powder with compound admixture of cement and nano-clay. *Constr Build Mater* 2020;254. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119259>.
- [28] Duan P, Yan C, Zhou W, Ren D. Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle. *Constr Build Mater* 2016;118:76–88. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.059>.
- [29] Figueiredo RAM, Brandão PRG, Soutsos M, Henriques AB, Fourie A, Mazzinghy DB. Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders. *Mater Lett* 2021;288:129333. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129333>.
- [30] Kaze RC, Beleuk à Mougam LM, Fonkwe Djouka ML, Nana A, Kamseu E, Chinje Melo UF, et al. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization. *Appl Clay Sci* 2017;138:48–62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

- [31] Feng D, Provis JL, Van Deventer JSJ. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. *J Am Ceram Soc* 2012;95:565–72. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04925.x>.
- [32] Ma C, Zhao B, Guo S, Long G, Xie Y. Properties and characterization of green one-part geopolymer activated by composite activators. *J Clean Prod* 2019;220:188–99. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.159>.
- [33] Nkwaju RY, Djobo JNY, Nouping JNF, Huisken PWM, Deutou JGN, Courard L. Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties. *Appl Clay Sci* 2019;183:105333. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105333>.
- [34] Sturm P, Gluth GJG, Brouwers HJH, Kühne HC. Synthesizing one-part geopolymers from rice husk ash. *Constr Build Mater* 2016;124:961–6. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.017>.
- [35] Tong KT, Vinai R, Soutsos MN. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *J Clean Prod* 2018;201:272–86. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>.
- [36] Hu Y, Liang S, Yang J, Chen Y, Ye N, Ke Y, et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. *Constr Build Mater* 2019;200:398–407. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.122>.
- [37] Zuhua Z, Xiao Y, Huajun Z, Yue C. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer. *Appl Clay Sci* 2009;43:218–23. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.003>.

## **CAPÍTULO 4. PRODUÇÃO DE SILICATO DE SÓDIO EM PÓ A PARTIR DE REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO PARA USO COMO ATIVADOR EM GEOPOLÍMEROS *ONE-PART***

### **4.1 Resumo**

A disposição de rejeitos de mineração é um problema crescente para as mineradoras. Dois recentes rompimentos de barragem, no Brasil, causaram danos ambientais, sociais e econômicos imensuráveis. Este estudo avaliou o uso do rejeito de minério de ferro como fonte de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) para a produção de um silicato de sódio alternativo para uso como ativador em aglomerantes geopoliméricos *one-part*. Este silicato de sódio foi produzido por meio de um processo mecano-termo-químico da mistura de rejeitos de minério de ferro com hidróxido de sódio (NaOH). Os materiais foram caracterizados em termos de composição elementar, fases minerais presentes, grupos químicos e morfologia. Os geopolímeros *one-part* foram sintetizados com silicato de sódio comercial e silicato de sódio de rejeitos para fins de comparação de suas reatividades. Os testes de resistência à compressão mostraram que os geopolímeros produzidos com o silicato de sódio de rejeitos e o silicato de sódio comercial atingiram valores máximos de resistência à compressão de aproximadamente 32 e 40 MPa, respectivamente, que são comparáveis aos valores atingidos pelo cimento Portland convencional.

### **4.1 Introdução**

O ativador é geralmente o componente mais caro dos aglomerantes geopoliméricos. Para obter um ligante/concreto geopolimérico de menor custo, diversos estudos têm explorado a otimização do conteúdo do ativador [1-4]. Assim, o desenvolvimento de novos ativadores pode ajudar a tornar as argamassas geopoliméricas mais competitivas econômica e ambientalmente, em comparação com o cimento Portland (CP) [4-6]. A produção global anual de silicato de sódio (SS) é de cerca de 10 Mt. O SS tem sido amplamente utilizado como ativador alcalino em geopolímeros [3,6]. O SS geralmente resulta em desenvolvimento de alta resistência mecânica e permeabilidade reduzida, o

que está associado a uma estrutura densa e estável [4,6]. É geralmente produzido pela fusão de carbonato de sódio ( $\text{NaCO}_3$ ) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) em temperaturas de até  $1400^\circ\text{C}$ . Este processo industrial tem custos elevados, requer alto consumo de energia e é responsável por grandes emissões de  $\text{CO}_2$  [5,6]. Portanto, a redução do custo dos geopolímeros e das emissões de  $\text{CO}_2$  está estritamente relacionada ao desenvolvimento de um novo ativador ecologicamente correto [5].

Motivada principalmente pelos desastres recentes causados pelos rompimentos das barragens da Samarco (2015) e da Vale (2019), a indústria de mineração brasileira tem incentivado o uso alternativo de rejeitos [7]. Os rejeitos de minério de ferro (RMF) têm sido estudados para uso como fontes de materiais cimentícios complementares para geopolímeros e matrizes de CP, considerando a forte demanda por esses produtos pela indústria da construção civil [6-9].

Recentemente, foram publicados estudos sobre o uso de fontes alternativas de sílica para sintetizar silicato de sódio com menor custo e menor emissão de gás carbônico [3,4]. Neste estudo, um pó de silicato de sódio alternativo foi produzido a partir de rejeitos de minério de ferro para uso como ativador em geopolímeros *one-part* à base de metacaulim. O estudo analisou as fases minerais, grupos químicos, morfologia e propriedades mecânicas do pó de silicato de sódio produzido.

## 4.2 Procedimento Experimental

### 4.2.1 Produção de silicato de sódio

Os materiais para a produção do pó de silicato de sódio ( $\text{SS}_{\text{Rejeitos}}$ ) consistiram em RMF como fonte de sílica e hidróxido de sódio (HS) em micropérolas, 97% puro. Antes da produção de silicato de sódio, os RMF foram processados por 30 segundos em um moinho de disco de laboratório de alta eficiência energética para melhorar sua reatividade, o que resultou em tamanhos de partícula de 83,4 a 32,1  $\mu\text{m}$ . A distribuição do tamanho das partículas foi realizada por um instrumento de granulometria a laser CILAS 1190. Uma mistura de RMF, HS e água (razão de massa  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  igual a 1) foi aquecida por 2

horas a 350 ° C em um forno elétrico. Após o processamento químico-térmico, a relação de massa SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O foi ajustada para 2 pela adição de RMF moído para comparação com o silicato de sódio comercial. A composição química dos materiais foi verificada com um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) Philips (PANalytical), modelo PW 2400 e são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 4.1 Composição dos geopolímeros e das matérias-primas.

|                               | Composição química (%) |                                |                                |                   |                  | Proporção em massa da mistura dos geopolímeros (%) |                                    |                         |                         |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|--|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                               | SiO <sub>2</sub>       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MK   | SS                                 | HS                      | Razão a/a               |
| <b>RMF</b>                    | 84,7                   | 0,8                            | 13,8                           | <0,1              | 0,1              | 70,0   | 27,3                               | 2,7                     | 0,37                    |
| <b>HS</b>                     | -                      | -                              | -                              | 77,5              | -                | <b>Razão molar dos geopolímeros</b>                |                                    |                         |                         |
| <b>SS<sub>Rejeitos</sub></b>  | 54,1                   | -                              | -                              | 27,1              | -                | <b>SiO<sub>2</sub>/</b>                            | <b>Na<sub>2</sub>O/</b>            | <b>Na<sub>2</sub>O/</b> | <b>Si<sub>2</sub>O/</b> |
| <b>SS<sub>Comercial</sub></b> | 52,2                   | -                              | -                              | 26,3              | -                | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                 | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>SiO<sub>2</sub></b>  | <b>Na<sub>2</sub>O</b>  |
| <b>MK</b>                     | 56,3                   | 36,9                           | 0,6                            | 0,2               | 3,2              | 3,53   | 0,69                               | 0,20                    | 1,59                    |

\*Razão molar dos ativadores.

#### 4.2.2 Síntese dos geopolímeros

As pastas de geopolímero foram produzidas com metacaulim comercial (MK) como precursor e pó de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativadores, na relação de massa SS:SH igual a 10:1. Silicato de sódio comercial (SS<sub>Comercial</sub>) com SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O = 2 foi usado para comparação com o SS<sub>Rejeitos</sub>. As amostras foram produzidas por mistura a seco do precursor e ativadores, seguida pela adição de água. Os geopolímeros foram moldados em cubos de 40 mm com vibração, desmoldados após 24 horas e mantidos em temperatura ambiente até os ensaios de resistência à compressão nos intervalos de 3, 7, 14 e 28 dias de cura. As proporções da mistura de geopolímero e as razões molares são mostradas na Tabela 1.

#### 4.2.3 Caracterização

As fases minerais foram investigadas por difração de raios-X (DRX) com um difratômetro PANalytical X'Pert APD usando radiação de cobre (CuK $\alpha$ ). A

espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada para análise de grupos químicos em 128 varreduras utilizando um aparelho Bruker, modelo Alpha, por refletância interna total atenuada (ATR) com cristal de diamante com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . A microestrutura dos corpos de prova, após rompimento, foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a uma tensão de aceleração de 15 kV, equipada com um detector de elétrons retroespalhados usando um instrumento Hitachi, modelo TM3000. As resistências à compressão relatadas são os valores médios de três amostras testadas. Uma máquina de compressão elétrica Engetotus foi usada com uma taxa de carregamento de 15,0 kN/min.

### 4.3 Resultados e Discussão

A análise de DRX é mostrada na Fig. 1 (a). Os espectros de RMF e SS<sub>Rejeitos</sub> são essencialmente cristalinos, enquanto o de SS<sub>Comercial</sub> é basicamente amorfo com poucos picos atribuídos ao silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Os principais picos do RMF estão associados à hematita e ao quartzo, combinando com a composição química apresentada pelo FRX. Esses picos também estão presentes no espectro SS<sub>Rejeitos</sub>, que também revela um número considerável de picos relacionados ao silicato de sódio. O espectro do MK tem um domo de amorfização bastante perceptível, indicando que é predominantemente amorfo. Pequenas quantidades de espécies cristalinas como quartzo, muscovita e caulinita foram identificadas. A caulinita residual indica desidroxilação incompleta após a calcinação.

A Fig. 1 (b) mostra as análises de infravermelho. As bandas de vibração de estiramento assimétrico das ligações Si-O-T (T: tetraédrico Si, Al ou Fe) podem ser identificadas em torno de 1085 e 1057  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do RMF, e nas bandas entre 796 e 694  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas a vibrações simétricas de Si-O-T, que também estão presentes no espectro do SS<sub>Rejeitos</sub> [5,10]. A banda de vibração de estiramento centrada em 518  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às ligações Fe-O [10]. O espectro de infravermelho do MK denota bandas de vibração de estiramento menores, entre 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ , associadas a ligações O-H que são consistentes com caulinita residual mencionada na análise de DRX [10]. A banda de estiramento assimétrico Si-O-T está presente em torno de 1036  $\text{cm}^{-1}$  [10]. Nas análises dos SS<sub>Rejeitos</sub> e SS<sub>Comercial</sub>, o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) foi identificado pela larga banda,

em aproximadamente  $2892\text{ cm}^{-1}$  e pelo pico em  $1431\text{ cm}^{-1}$ . Uma pequena banda centrada em  $1654\text{ cm}^{-1}$  está associada à vibração angular do -OH na H<sub>2</sub>O. As bandas entre  $1024\text{--}875\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{--}416\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à formação de Si-O-M (M: cátion de metal alcalino) e ligações de conexão do Si com oxigênios não ligados [5,11].

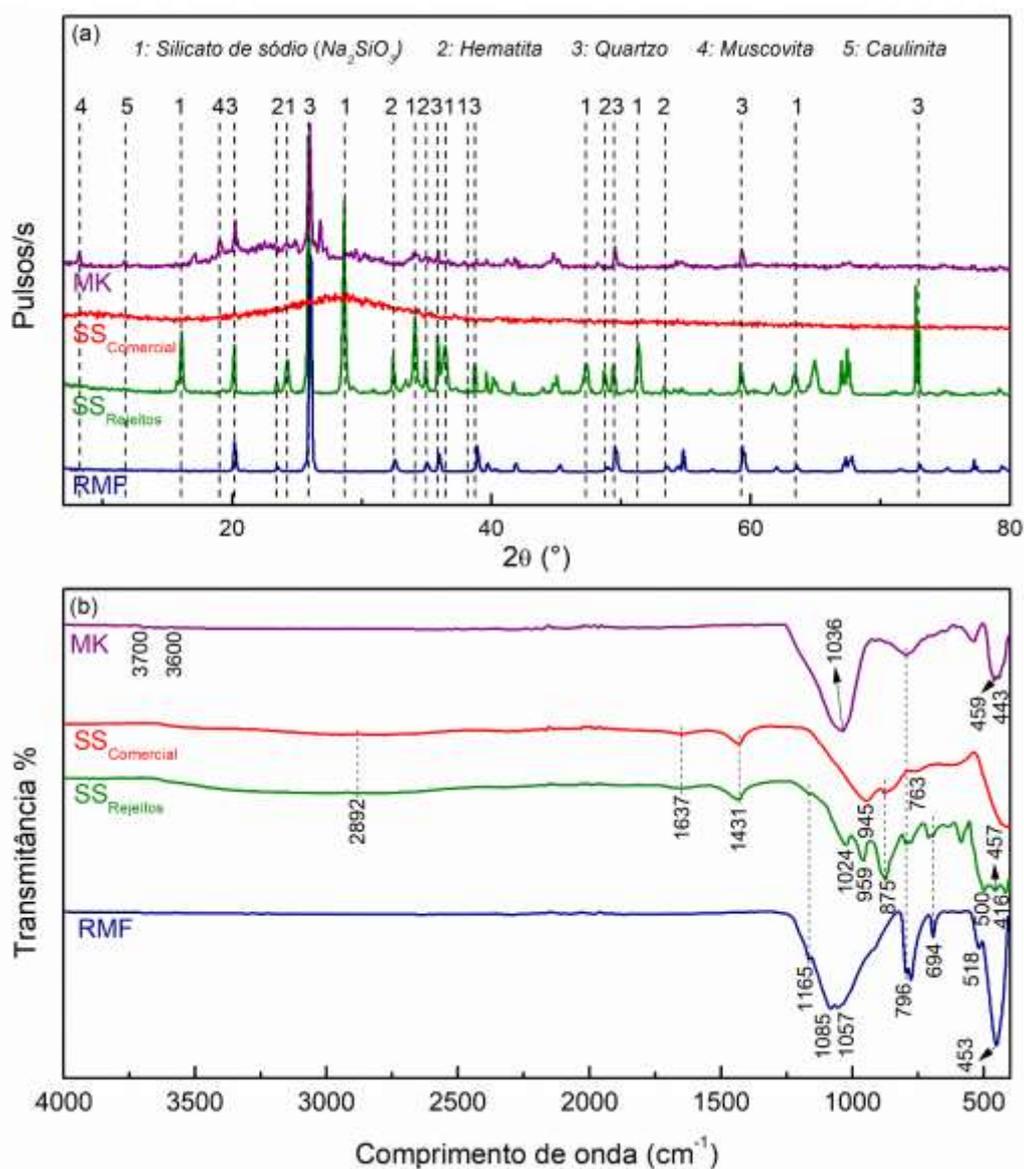


Figura 4.1. Análises de (a) DRX e (b) FTIR dos materiais.

A Fig. 2 mostra imagens microestruturais de MEV dos geopolímeros feitos com  $\text{SS}_{\text{Rejeitos}}$  ( $\text{GeO}_T$ ) e  $\text{SS}_{\text{Comercial}}$  ( $\text{GeO}_C$ ). Ambas as imagens revelam a existência de poros e microfissuras. O  $\text{GeO}_C$  exibe uma maior incidência de mesoporos arredondados, causados

por bolhas de ar remanescentes na pasta fresca, e uma superfície mais homogênea comparada à do  $Geo_T$ . As microfissuras provavelmente originaram-se dos testes de resistência à compressão, uma vez que as imagens foram obtidas a partir de amostras rompidas neste ensaio. Partículas não reativas (NR) estão presentes em ambas as matrizes dos geopolímero. Elas podem ser atribuídas a materiais de hematita, quartzo e caulinita residual.

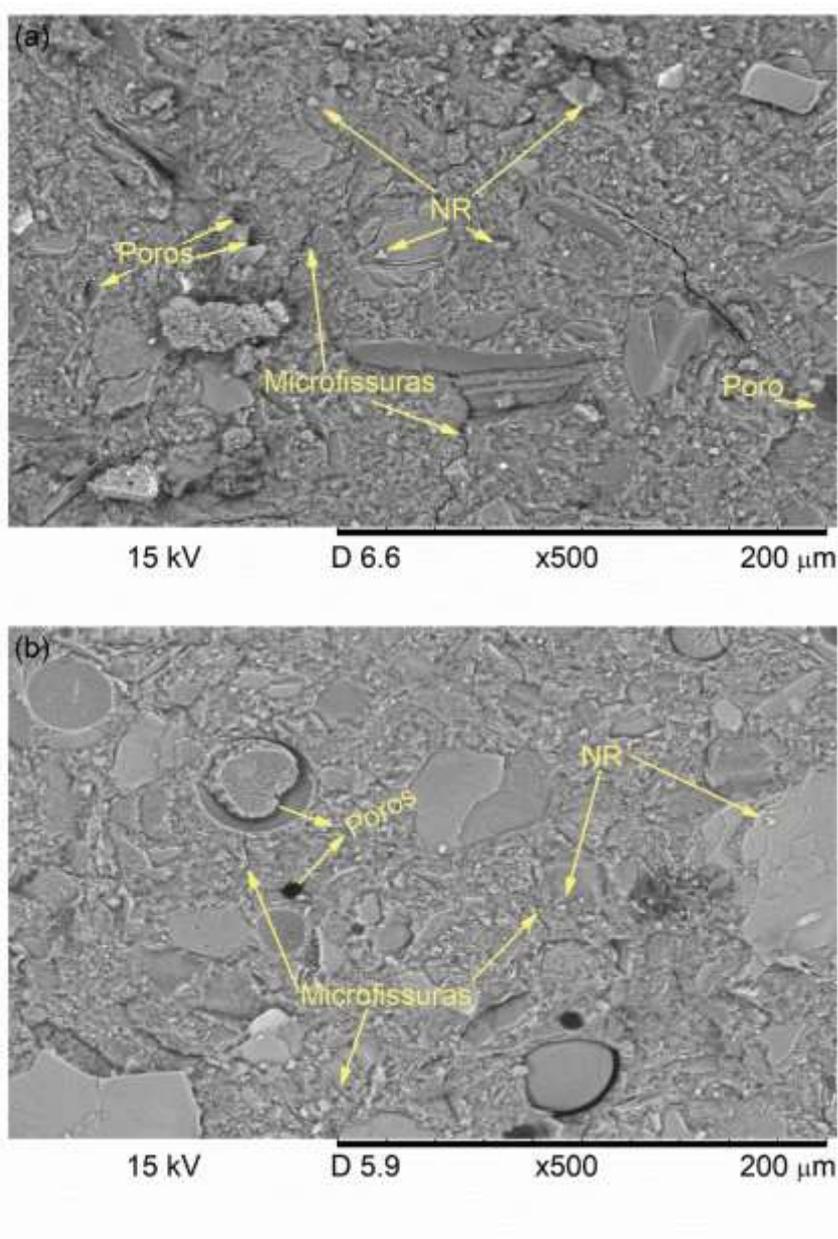


Figura 4.2. Imagens de MEV para o (a)  $Geo_T$  e para o (b)  $Geo_C$ .

A resistência à compressão dos geopolímeros é mostrada na Fig. 3. O aumento do tempo de cura tem um efeito positivo na resistência à compressão nos primeiros 14 dias. O  $\text{Geo}_C$  atingiu valores de resistência mais elevados em todos os intervalos de cura, o que pode ser associado à sua estrutura mais regular, conforme mostrado nas análises de MEV. O desenvolvimento da resistência à compressão do  $\text{Geo}_T$  em idades mais avançadas indica que o  $\text{SS}_{\text{Rejeitos}}$  tem uma taxa de dissolução mais lenta do que  $\text{SS}_{\text{Comercial}}$ .  $\text{Geo}_C$  e  $\text{Geo}_T$  atingiram resistência máxima à compressão aos 14 dias de cura, de 40,0 e 32,1 MPa, respectivamente. A resistência à compressão dos geopolímeros aos 28 dias mostra uma diminuição semelhante, cerca de 15% menor do que aos 14 dias, o que pode indicar a presença de trincas de contração. Essas variações podem ser resolvidas melhorando as proporções da mistura.

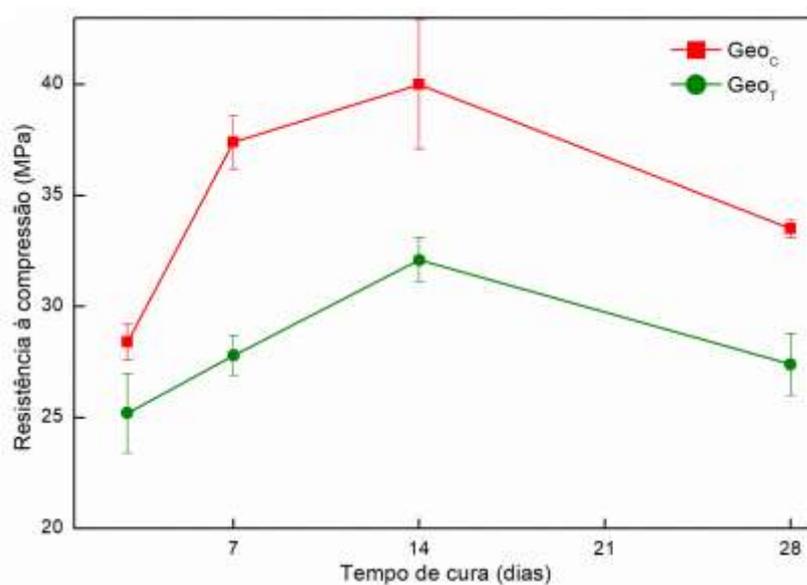


Figura 4.3. Resistência à compressão dos geopolímeros feitos com SS comercial e de rejeitos.

#### 4.4 Conclusões

Este estudo demonstrou que é possível utilizar rejeitos de minério de ferro como fonte de  $\text{SiO}_2$  na produção de um silicato de sódio alternativo em pó a ser empregado na síntese de geopolímeros *one-part*. O que pode ajudar a reduzir o descarte de resíduos de mineração. Os geopolímeros produzidos com o SS comercial exibiram maior desenvolvimento inicial de resistência e valores de resistência à compressão, no geral;

eles também têm uma estrutura mais homogênea do que a dos geopolímeros feitos com SS<sub>Rejeitos</sub>. No entanto, os geopolímeros feitos com SS<sub>Rejeitos</sub> obtiveram desempenho mecânico satisfatório, em comparação ao CP. As temperaturas mais baixas necessárias para sua produção e o uso de materiais residuais indicam que os SS de RMF são mais ecológicos e de baixo custo do que os SS comerciais, o que pode tornar os ligantes de geopolímero uma alternativa competitiva ao CP. Visto que a produção global de SS é limitada, o SS<sub>Rejeitos</sub> pode ser uma alternativa viável.

#### 4.5 Referências

- [1] J. Kwasny, M.N. Soutsos, J.A. McIntosh, D.J. Cleland, Comparison of the effect of mix proportion parameters on behaviour of geopolymer and Portland cement mortars, *Constr. Build. Mater.* 187 (2018) 635-651. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.165>.
- [2] B. Panda, G.V.P.B. Singh, C. Unluer, M.J.Tan, Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion-based 3D concrete printing, *J. Clean. Prod.* 220 (2019) 610-619. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.185>.
- [3] T. Luukkonen, Z. Abdollahnejad, J. Yliniemi, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part alkali-activated materials: A review, *Cement Concr. Res.* 103 (2018) 21-34. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>.
- [4] K.T. Tong, R. Vinai, M.N. Soutsos, Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders, *J. Clean. Prod.* 201 (2018) 272-286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>.
- [5] R. Vinai, M. Soutsos, Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders, *Cement Concr. Res.* 116 (2019) 45-56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.008>.
- [6] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner: UN Environment, Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry, *Cement Concr. Res.* 114 (2018) 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>.
- [7] M. Armstrong, R. Petter, C. Petter, Why have so many tailing dams failed in recent years?, *Resour. Policy* 63 (2019) 101412. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101412>.
- [8] P.H.R. Borges, F.C.R. Ramos, T.R. Caetano, T.H. Panzerra, H. Santos, Reuse of iron ore tailings in the production of geopolymer mortars, *REM Int. Eng. J.* 72 (2019) 581-587. <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672017720169>.
- [9] K.C.S. Defáveri, L.F. Santos, J.M.F. Carvalho, R.A.F. Peixoto, G.J. Brigolini, Iron

ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties, *Constr. Build. Mater.* 220 (2019) 375-385. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.181>.

[10] R.Y. Nkwaju, J.N.Y. Djobo, J.N.F. Nouping, P.W.M. Huisken, J.G.N. Deutou, L. Courard, Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties, *Appl. Clay Sci.* 183 (2019) 105333. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105333>.

[11] J. Serra, P. Gonzalez, S. Liste, C. Serra, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor, H.O. Ylänen, M. Hupa, FTIR and XPS studies of bioactive silica based glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 332 (2003) 20–27. <https://doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.013>.

## CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Neste estudo, rejeitos da flotação de minério de ferro foram utilizados para a sintetização de geopolímeros *one-part*. Todos os materiais empregados na pesquisa foram devidamente caracterizados em função de suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas visando um maior conhecimento e melhor aplicação dos mesmos para a produção dos geopolímeros.

Os rejeitos de minério de ferro foram satisfatoriamente aplicados em geopolímeros *one-part* como material de enchimento em diferentes proporções atingindo valores de resistência à compressão em torno de 50 MPa. Verificou-se que parte do ferro reagiu substituindo silício nos sítios tetraédricos do silicato original, ao formar os geopolímeros.

Os rejeitos também foram usados como fonte de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) para a produção de um silicato de sódio alternativo utilizado na sintetização de geopolímeros *one-part*. Devido ao seu processo de fabricação e suas matérias-primas, o silicato de sódio alternativo surge como um material competitivo, capaz de reduzir os custos de produção de geopolímeros e torná-los mais sustentáveis.

É de amplo conhecimento que uma tecnologia isolada não é capaz de absorver todo o volume de rejeitos gerado pela indústria da mineração. Portanto, o desenvolvimento dessa pesquisa mostra-se relevante na busca conjunta de tecnologias aplicadas à geração de coprodutos da mineração, contribuindo com a redução do volume de rejeitos destinados às barragens.

## CAPÍTULO 6. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA

### 6.1 Artigos submetidos em periódicos

Silveira ABM, **Figueiredo RAM**, Mazzinghy DB. Developing a one-part geopolymer cement containing iron ore tailings from Minas Gerais State in Brazil. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. Artigo aceito em: 09/10/2021.

Melo ELP, **Figueiredo RAM**, Mazzinghy DB. Avaliação sobre a resistência à compressão de geopolímeros produzidos utilizando resíduos de mineração. *Holos*. Artigo submetido em: 13/05/2021.

### 6.2 Artigos apresentados e publicados em anais de congressos

Melo ELP, **Figueiredo RAM**, Mazzinghy DB. Avaliação sobre a resistência à compressão de geopolímeros produzidos utilizando resíduos de mineração. *Anais do CBMina- IBRAM*. Belo Horizonte: vol. 10. 2021.

Costa GQG, **Figueiredo RAM**, Mazzinghy DB. Avaliação da resistência à compressão uniaxial de geopolímeros produzidos com a inclusão de estéril de mineração como precursor. *Anais do CBMina- IBRAM*. Belo Horizonte: vol. 10. 2021.

**Figueiredo RAM**, Silveira ABM, Mazzinghy DB, Melo ELP, Brandão PRG, Costa GQG, Aguilar MTP. Developing one-part geopolymers using iron ore tailings from Brazil. Oral and Poster presentation at: 74<sup>th</sup> Rilem Annual Week & 40<sup>th</sup> Cement and Concrete Science Conference. Sheffield, 2020.

**Figueiredo RAM**, Coura EC, Mazzinghy DB. Obtenção de argamassa geopolimérica a partir de rejeitos de flotação de minério de ferro. *Anais do ENTMME*. Belo Horizonte, 2019.

## **CAPÍTULO 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões para trabalhos futuros, seguem as seguintes:

- Avaliar a redução na reatividade do silicato de sódio alternativo em função do tempo por meio da produção de geopolímeros.
- Valorização e aproveitamento dos materiais regionais por meio da caracterização dos estéreis das minas e verificação da sua utilização em substituição aos materiais convencionais empregados como precursores (metacaulim).
- Produção de geopolímeros sustentáveis usando o silicato de sódio alternativo como material ativador e o estéril como material precursor.
- Realizar análises microestruturais dos geopolímeros com adição de rejeitos de minério de ferro, usando MEV e EDS, visando principalmente mapear a distribuição do ferro e do sódio nestes materiais.

## ANEXOS

Os artigos, conforme publicados, podem ser acessados por meio dos seguintes links:

**Figueiredo RAM**, Silveira ABM, Melo ELP, Costa GQG, Brandão PRG, Aguilar MTP, Henriques AB, Mazzinghy DB, Mechanical and chemical analysis of one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil, Journal of Materials Research and Technology, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.153>. **QUALIS A1 – JCR 5.039.**

**R.A.M. Figueiredo**, P.R.G. Brandão, M. Soutsos, A.B. Henriques, A. Fourie, D.B. Mazzinghy, Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders, Materials Letters (2021), doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129333>. **QUALIS A1 – JCR 3.423.**