

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICEX
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Caroline Duarte Prates

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE
FERRO E SERPENTINITO EM SILICATOS E OUTROS
PRODUTOS DE VALOR AGREGADO**

Belo Horizonte
2022



UFMG/ICEx/DQ. 1.524
T. 694

Caroline Duarte Prates

**TRANSFORMAÇÃO DE REJEITOS DA MINERAÇÃO DE
FERRO E SERPENTINITO EM SILICATOS E OUTROS
PRODUTOS DE VALOR AGREGADO**

Tese 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 Doutor em Ciências - Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula de Carvalho Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Belo Horizonte
2022



Ficha Catalográfica

P912t Prates, Caroline Duarte.
2022 Transformação de rejeitos da mineração de ferro e serpentinito em silicatos e outros
T produtos de valor agregado [manuscrito] / Caroline Duarte Prates. 2022.
148 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.
Coorientador: Rochel Montero Lago.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 144-148.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Ferro – Minas e mineração – Teses. 3. Resíduos – Teses. 4. Compostos de sódio – Teses. 5. Óxido de magnésio – Teses. 6. Serpentina (Mineralogia) – Teses. 7. Polímeros inorgânicos – Teses. 8. Termogravimetria – Teses. 9. Mössbauer, Espectroscopia de. – Teses. 10. Fluorescência de raio X – Teses. 11. Raios X – Difração – Teses. 12. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 13. Espectroscopia de infravermelho – Teses. I. Teixeira, Ana Paula de Carvalho, Orientadora. II. Lago, Rochel Montero. III. Título.

CDU 043

Elaborada por Márcia Cavalcanti Moreira – CRB6-3847.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Transformação de Rejeitos da Mineração de Ferro e Serpentinó em Silicatos e Outros Produtos de Valor Agregado"

Caroline Duarte Prates

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Orientadora
UFMG

Prof. Rochel Montero Lago - Coorientador
UFMG

Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Prof. Roberto Galéry
UFMG

Prof. Marcelo Gonçalves Rosmaninho
UFOP

Prof. Fabrício Vieira de Andrade
UNIFEI



Belo Horizonte, 16 de dezembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 16/12/2022, às 17:46, 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 **Marcelo Gonçalves Rosmaninho, Usuário Externo**, em 16/12/2022, às 17:59, 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 **Fabício Vieira de Andrade, Usuário Externo**, em 17/12/2022, às 19:28, 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 de comissão**, em 19/12/2022, às 18:35, 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 **Rochel Montero Lago, Professor do Magistério Superior**, em 28/12/2022, às 12:13, 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 **Roberto Galery, Professor do Magistério Superior**, em 24/02/2023, às 22:02, 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 **1958944** e o código CRC **362E0DB5**.



Dedico este trabalho à pessoa mais forte e inteligente que já conheci, minha querida mãe Helenice.



AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter conduzido cada passo dessa trajetória e por ter colocado pessoas maravilhosas em minha vida.

Aos meus pais, Helenice e Jerry, por todo amor, carinho, dedicação e por sempre me apoiarem de todas as formas possíveis e acreditarem em mim. Sem eles eu não teria chegado aonde estou. Este diploma também é dos meus pais.

À minha querida irmã e melhor amiga, meu grande orgulho e incentivo, minha companheira que sempre esteve ao meu lado e sempre me motiva a ser melhor e mais capaz do que eu mesma acredito que possa ser. É incrível a conexão que temos.

Ao Pedro, meu namorado e melhor amigo, exemplo de força, inteligência e dedicação, meu incentivo a ser sempre uma pessoa melhor, além de tornar a minha vida mais leve e feliz.

A todos da minha família, vovó Mirtes que sempre orou muito por mim, todos os outros avós, tios, primos, que sempre torceram pelo melhor para minha vida.

À minha maravilhosa orientadora, professora Ana Paula, seu jeito doce e tranquilo e todo carinho, amizade e cuidado durante esses anos de mestrado e doutorado foram essenciais para que eu chegasse aonde estou. Ao meu incrível coorientador, professor Rochel, que sempre me acolheu quando precisei desde a graduação e sempre foi um incentivo para que eu me tornasse uma ótima pesquisadora e empreendedora. Quando alguém me pergunta o quão difícil é fazer um doutorado, eu sempre digo que a parte mais importante é escolher os orientadores, porque eu tenho certeza de que esses anos foram muito mais felizes e tranquilos por ter tido dois professores maravilhosos ao meu lado.

A todos os meus amigos, por cada momento de alegria. Em especial à minha querida e melhor amiga de infância Lilian, por sempre me apoiar tanto, e mesmo com a distância, nossa amizade segue sempre leve e feliz. Especialmente também à Keli, querida amiga que o doutorado me trouxe, amiga de barzinhos da UFMG e de desabafos sobre a vida de doutoranda, com certeza as dificuldades foram mais leves tendo o seu apoio e incentivo.

Aos meus grandes amigos e sócios, Athos, Igor e Larissa. Agradeço muito por terem confiado em mim quando me conheceram, e por terem me convidado para junto com eles iniciarmos o até então maior projeto da minha vida, a construção da nossa empresa Geeco. Agradeço a amizade, todos os momentos de aprendizado e também todo apoio para este projeto de doutorado. Meus agradecimentos se estendem ao Rafa e a todos os alunos de IC da equipe. Cada um tem um papel muito importante e tem ajudado no nosso crescimento e no meu



crescimento pessoal. Agradeço também ao professor Roberto Galery, e novamente aos professores Ana e Rochel, que sempre contribuíram muito para o nosso crescimento.

A todos os amigos e companheiros do GruTAM e do Lab 277, em especial Ingridy, Rayane, Lucas, Vivian, Rubens, Ana Luisa, Moacyr, Vitor, Izabela, Sara, Tiago, Kei, Sarah, Aline, Amanda, Ingrid, Iza, Fabiano e Paula, que estiveram mais próximos nesse último ano. Agradeço a todos vocês por todo apoio e companheirismo, tenho certeza que nosso grupo tem se tornando cada vez melhor e mais unido graças a dedicação de vocês. Agradeço muito também à Isabella e ao Mattheus, por terem me ajudado na parte experimental deste trabalho, foram um grande apoio no período da pandemia. Agradeço também a todos os demais amigos do DQ e da UFMG, em especial à Selma, Ruth e Ana Luiza, que tornaram essa jornada mais fácil e feliz.

Aos professores Fernando Lameiras, Guilherme e Renata que participaram da minha qualificação e trouxeram contribuições muito importantes para este trabalho.

Aos professores Roberto Galery, Maria Helena, Marcelo Rosmaninho, Fabricio Andrade, Artur Granato e Patricia Robles, membros da banca, que aceitaram o convite de participar e compartilhar conhecimento, contribuindo com este trabalho.

Ao Ottavio, da Pedras Congonhas, pela parceria e apoio. À equipe da RHI Magnesita que também apoiou parte da realização deste trabalho.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV, em especial ao Henrique, pelas ajudas com as análises e, principalmente, pela amizade.

Ao Adão, à Ana Gabriela e à professora Clésia pela ajuda com as análises de IV. Ao José Domingos e CDTN pelas análises de Mössbauer. A todos os professores e funcionários do DQ. À Rede Candonga, Escalab, INCT Midas e aos órgãos de fomento CNPq, FAPEMIG e CAPES. Por fim, agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho e/ou para o meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico.



RESUMO

Neste trabalho foram utilizados rejeitos da mineração de ferro e serpentinito para produção de materiais com valor agregado: silicato de sódio, óxido/hidróxido de magnésio e geopolímeros. O serpentino é uma rocha rica nos minerais da família das serpentinas, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Na primeira parte do trabalho, foram utilizadas duas diferentes rotas para a obtenção de óxido/hidróxido de magnésio e silicato de sódio a partir de serpentinito. A primeira rota tratou-se de um processo hidrotérmico no qual o serpentinito foi misturado com soluções de NaOH 1 a 10 mol L^{-1} e a mistura foi mantida em autoclave a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Nessa rota, o melhor resultado foi obtido na reação que utilizou solução de NaOH 10 mol L^{-1} , levando à obtenção de um sólido composto majoritariamente por hidróxido de magnésio. Na segunda rota, denominada sólida, foram realizadas impregnações do serpentinito com soluções de NaOH usando quantidades de 30 a 140% de NaOH em relação a massa do serpentinito, e os sólidos obtidos foram calcinados a temperaturas de 500 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Para essa rota, o melhor resultado foi obtido com a utilização de 140% de NaOH e temperatura de calcinação de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, que levou a obtenção de um sólido composto majoritariamente por óxido de magnésio. Em ambas as rotas, obteve-se uma fração líquida de solução de silicato de sódio. Na segunda parte deste trabalho, foram realizadas reações de rejeito de ferro com NaOH. O rejeito de ferro utilizado é constituído majoritariamente por SiO_2 (70,57%) e Fe_2O_3 (23,29%), de acordo com análise por fluorescência de raios X. As reações foram realizadas em autoclave a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, foram utilizadas quantidades em massa de 1:1,5 e 1:2,5 de rejeito de ferro para NaOH e tempos de reação de 4 e 8 horas. Utilizando-se proporções de 1:2,5 de rejeito para NaOH e tempo de reação de 8 horas, foi possível diluir totalmente a sílica do sólido, obtendo-se uma fração sólida constituída majoritariamente por hematita e uma solução de silicato de sódio. Na terceira parte deste trabalho, foram produzidos geopolímeros com diferentes composições utilizando-se rejeito de mineração e serpentinito como cargas (proporções de 25 e 50%), e a solução de silicato de sódio produzida a partir do rejeito de ferro como solução ativadora. Os geopolímeros produzidos apresentaram rápido tempo de cura e resultados de resistência mecânica à compressão muito bons, que variaram de 32,13 a 58,28 MPa.

Palavras-chave: Serpentinito. Rejeito de mineração de ferro. Silicato de sódio. Óxidos de magnésio. Geopolímeros.



ABSTRACT

In this work, iron and serpentinite mining tailings were used to produce value-added materials: sodium silicate, magnesium oxide/hydroxide and geopolymers. Serpentine is a rock rich in the serpentine family of minerals, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. In the first part of the work, two different routes were used to obtain magnesium oxide/hydroxide and sodium silicate from serpentinite. The first route was a hydrothermal process in which the serpentinite was mixed with 1 to 10 mol L⁻¹ NaOH solutions and the mixture was kept in an autoclave at 200 °C for 24 hours. In this route, the best result was obtained in the reaction that used 10 mol L⁻¹ NaOH solution, leading to a solid composed mainly of magnesium hydroxide. In the second route, named solid route, serpentinite impregnations were carried out with NaOH solutions using amounts of 30 to 140% of NaOH in relation to the serpentinite mass, and the solids obtained were calcined at temperatures from 500 to 800 °C. For this route, the best result was obtained with the use of 140% NaOH and a calcination temperature of 700 °C, which resulted in a solid composed mainly of magnesium oxide. In both routes, a liquid fraction of sodium silicate solution was obtained. In the second part of this work, iron tailings reactions with NaOH were carried out. The iron waste used consists mainly of SiO_2 (70.57%) and Fe_2O_3 (23.29%), according to X-ray fluorescence analysis. The reactions were carried out in an autoclave at 200 °C, quantities in mass of 1:1.5 and 1:2.5 of iron waste to NaOH and reaction times of 4 and 8 hours. Using proportions of 1:2.5 of waste to NaOH and a reaction time of 8 hours, it was possible to completely dilute the silica from the solid, obtaining a solid fraction consisting mainly of hematite and a solution of sodium silicate. In the third part of this work, geopolymers with different compositions were produced using mining tailings and serpentinite as fillers (proportions of 25 and 50%), and sodium silicate solution produced from iron tailings as activating solution. The geopolymers produced showed fast curing time and very good results in mechanical compressive strength, which ranged from 32.13 to 58.28 MPa.

Keywords: Serpentinite. Iron ore tailings. Sodium silicate. Magnesium oxides. Geopolymers.



LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição percentual das substâncias metálicas no valor da produção mineral comercializada em 2020 no Brasil [17].	22
Figura 2.2 Produção de minério de ferro nos principais países de 1971 a 2017. Adaptado de [20].	23
Figura 2.3 Principais reservas de serpentinito no mundo [30].	25
Figura 2.4 Estrutura básica do serpentinito [30].	26
Figura 2.5 Estrutura da lizardita [30].	27
Figura 2.6 Estrutura da antigorita [30].	27
Figura 2.7 Estrutura da crisotila [30].	28
Figura 2.8 Imagem de uma mina de serpentinito na cidade de Nova Lima, pertencente à empresa Pedras Congonhas LTDA [33].	29
Figura 2.9 Ilustração esquemática da rede tridimensional que forma os geopolímeros [61].	34
Figura 2.10 Representação das ligações dos geopolímeros e das estruturas dos polissialatos [60].	35
Figura 2.11 Modelo conceitual para geopolimerização. Adaptado de [62].	36
Figura 2.12 Quadro de aplicações dos geopolímeros [13].	38
Figura 4.1 Difratoogramas de raios X dos materiais SERP e SERP 700.	54
Figura 4.2 Curva termogravimétrica da amostra de serpentinito em atmosfera de N ₂ .	55
Figura 4.3 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do serpentinito.	56
Figura 4.4 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos do serpentinito.	57
Figura 4.5 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 µm) do serpentinito calcinado a 700 °C.	58
Figura 4.6 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos do serpentinito calcinado a 700 °C.	59
Figura 4.7 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica e produtos esperados.	60
Figura 4.8 Esquema representativo dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica e produtos obtidos.	61
Figura 4.9 Balanço de massa em porcentagem das reações via rota hidrotérmica do serpentinito com NaOH.	62

Figura 4.10 Difractogramas de raios X dos materiais H200-10, H200-5, H200-2,5, H200-1, H200-0,5 e SERP.....	63
Figura 4.11 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=38,05^\circ$ da fase $Mg(OH)_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	64
Figura 4.12 Difractogramas de raios X dos materiais H200-5, H200-5-80 e SERP.....	66
Figura 4.13 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=38,05^\circ$ da fase $MgOH_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	67
Figura 4.14 Difractogramas de raios X dos materiais H200-5-c, H200-5 e SERP.....	68
Figura 4.15 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=38,05^\circ$ da fase $MgOH_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	68
Figura 4.16 Estruturas do (a) serpentinito e da (b) forsterita [34].....	69
Figura 4.17 Curvas termogravimétricas das amostras H200-10, H200-5, H200-2,5, H200-1 e H200-0,5.....	71
Figura 4.18 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra H200-2,5.....	73
Figura 4.19 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-2,5.....	74
Figura 4.20 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) da amostra H200-5.....	75
Figura 4.21 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-5.....	76
Figura 4.22 Imagens de MEV com diferentes ampliações (1000 a 10 μm) da amostra H200-10.....	77
Figura 4.23 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-10.....	78
Figura 4.24 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota sólida e produtos esperados.....	81
Figura 4.25 Esquema representativo dos procedimentos realizados na rota sólida.....	81
Figura 4.26 Difractogramas de raios X do serpentinito puro e dos materiais tratados com NaOH 30% m/m.....	83
Figura 4.27 Difractogramas de raios X do serpentinito puro e dos materiais tratados com NaOH 50% m/m.....	84
Figura 4.28 Difractogramas de raios X do serpentinito puro e dos materiais tratados com NaOH 70% m/m.....	85
Figura 4.29 Difractogramas de raios X das amostras SERP700, 30Na700, 50Na700, 70Na700, 100Na700 e 140Na700, com destaque para os picos referentes à fase MgO.....	87
Figura 4.30 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=42,80^\circ$ da fase MgO sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=30,00^\circ$ da fase Na_2MgSiO_4	88

Figura 4.31 Difractogramas de raios X do material 30Na700 antes e após solubilização em água.	89
Figura 4.32 Difractogramas de raios X do material 50Na700 antes e após solubilização em água.	90
Figura 4.33 Difractogramas de raios X do material 70Na700 antes e após solubilização em água.	90
Figura 4.34 Difractogramas de raios X do material 100Na700 antes e após solubilização em água.....	91
Figura 4.35 Difractogramas de raios X do material 140Na700 antes e após solubilização em água.....	91
Figura 4.36 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=42,80^\circ$ da fase MgO sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=30,00^\circ$ da fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$	92
Figura 4.37 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 30Na700.	93
Figura 4.38 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 30Na700.	94
Figura 4.39 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 30Na700S.	95
Figura 4.40 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 30Na700S.	96
Figura 4.41 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) da amostra 100Na700.	97
Figura 4.42 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 100Na700.	98
Figura 4.43 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) da amostra 100Na700S.	99
Figura 4.44 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 100Na700S.	100
Figura 4.45 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 10 μm) da amostra 140Na700.	101
Figura 4.46 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 140Na700.	102
Figura 4.47 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 140Na700S.	103
Figura 4.48 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 140Na700S.	104
Figura 4.49 Difractograma de raios X dos materiais SS700T25 e SS700T60.....	107
Figura 4.50 Imagem da mufla utilizada nas reações de aumento de escala feitas no laboratório da Pedras Congonhas Ltda.	109
Figura 4.51 Esquema procedimental dos testes do serpentinito via rota ácida.	112

Figura 5.1 Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do rejeito de ferro.....	114
Figura 5.2 Difratoograma de raios X do rejeito de ferro (RF).	115
Figura 5.3 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do rejeito de ferro com NaOH e produtos esperados.	116
Figura 5.4 Esquema representativo dos procedimentos realizados na reação do rejeito de ferro com NaOH e produtos obtidos.	116
Figura 5.5 Balanço de massa em porcentagem das reações via rota hidrotérmica do rejeito de ferro com NaOH.....	117
Figura 5.6 Difratoogramas de raios X do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após tratamento do rejeito com NaOH.....	119
Figura 5.7 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=26,50^\circ$ da fase SiO_2 sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=33,10$ da fase Fe_2O_3	120
Figura 5.8 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após as reações.....	122
Figura 5.9 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após as reações.	124
Figura 6.1 Geopolímeros produzidos após 7 dias de cura.....	129
Figura 6.2 Difratoogramas de raios X obtidos para a metacaulinita (MK), para o geopolímero Matriz e para os geopolímeros com a solução ativadora produzida a partir de rejeito de ferro e/ou incorporação de rejeito como carga.	131
Figura 6.3 Difratoogramas de raios X obtidos para a metacaulinita, para o geopolímero Matriz e para os geopolímeros com incorporação de serpentinito como carga	132
Figura 6.4 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS da metacaulinita.....	133
Figura 6.5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero MATRIZ.....	134
Figura 6.6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero MSilR.	134
Figura 6.7 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF25.	135
Figura 6.8 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF50.	135
Figura 6.9 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF50SilR.....	136

Figura 6.10 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero SERP25.	136
Figura 6.11 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero SERP50.	137
Figura 6.12 Espectros obtidos na análise por espectroscopia na região do infravermelho dos precursores e geopolímeros produzidos	139
Figura 6.13 Valores de resistência mecânica à compressão dos geopolímeros produzidos..	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com serpentinito via rota hidrotérmica.....	41
Tabela 3.2 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com serpentinito via rota sólida	42
Tabela 3.3 Condições reacionais utilizadas nas reações de aumento de escala do serpentinito com NaOH.....	43
Tabela 3.4 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com rejeito de ferro via rota hidrotérmica.....	45
Tabela 4.1 Análise das fases minerais presentes no serpentinito por FRX	52
Tabela 4.2 Balanço de massa das reações via rota hidrotérmica do serpentinito com NaOH.	61
Tabela 4.3 Teores de Na ₂ O e SiO ₂ nos líquidos obtidos nas reações do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica.....	79
Tabela 4.4 Análise das fases minerais presentes no serpentinito e nas amostras SS700T25 e SS700T60 por FRX	108
Tabela 4.5 Teores das principais fases minerais dos sólidos obtidos nas reações de aumento de escala do serpentinito com NaOH e frações Mg/Si obtidas	110
Tabela 5.1 Análise das fases minerais presentes no rejeito de ferro por FRX	113
Tabela 5.2 Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer do rejeito de ferro.....	114
Tabela 5.3 Balanço de massa das reações via rota hidrotérmica do rejeito de ferro com NaOH	117
Tabela 5.4 Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer do rejeito de ferro.....	122
Tabela 5.5 Teores de Na ₂ O e SiO ₂ nos líquidos obtidos nas reações do rejeito de ferro com NaOH.....	125
Tabela 6.1 Análise das fases minerais presentes nos materiais por FRX.....	127
Tabela 6.2 Formulações dos geopolímeros produzidos.....	128
Tabela 6.3 Principais bandas presentes nos espectros de IV das amostras	139
Tabela 6.4 Trabalhos com geopolímeros produzidos com incorporação de rejeitos da mineração de ferro e valores de resistência obtidos após 7 dias de cura.....	141



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. OBJETIVOS	20
1.1.1. Objetivo geral.....	20
1.1.2. Objetivos específicos.....	20
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1. MINERAÇÃO NO BRASIL	21
2.2. MINÉRIO DE FERRO	22
2.3. SERPENTINITO	25
2.4. ÓXIDO / HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO	30
2.5. SILICATO DE SÓDIO.....	31
2.6. GEOPOLÍMEROS.....	32
3. METODOLOGIA	40
3.1. OBTENÇÃO DE $Mg(OH)_2$ E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO – ROTA HIDROTÉRMICA.....	40
3.1.1. Serpentinó	40
3.1.2. Reações.....	40
3.2. OBTENÇÃO DE MgO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO – ROTA SÓLIDA.....	41
3.2.1. Reações.....	41
3.3. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM $NaOH$ VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – UFMG	42
3.4. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM $NaOH$ VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – PEDRAS CONGONHAS	43
3.5. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO – ROTA HIDROTÉRMICA.....	44
3.5.1. Rejeito da mineração de ferro	44
3.5.2. Reações.....	44
3.6. CARACTERIZAÇÕES	45



3.6.1. Difração de raios X (DRX)	45
3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	45
3.6.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	46
3.6.4. Fluorescência de raios X (FRX).....	46
3.6.5. Espectroscopia Mössbauer	46
3.6.6. Determinação dos teores de Na ₂ O e SiO ₂ em solução por titulação	46
3.7. PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS	48
3.7.1. Procedimentos para preparo dos geopolímeros.....	48
3.7.2. Testes de resistência mecânica à compressão	50
3.7.3. Testes de caracterização dos geopolímeros produzidos.....	50
4. OBTENÇÃO DE Mg(OH) ₂ / MgO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SERPENTINITO	52
4.2. REAÇÃO DO SERPENTINITO COM NaOH - ROTA HIDROTÉRMICA.....	60
4.2.1. Caracterização dos produtos da reação via rota hidrotérmica.....	62
4.2.2 Conclusões parciais	80
4.3. REAÇÃO DO SERPENTINITO COM NaOH - ROTA SÓLIDA.....	80
4.3.1. Caracterização dos produtos da reação via rota sólida.....	81
4.3.2. Conclusões parciais	105
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE ROTAS HIDROTÉRMICA E SÓLIDA	105
4.5. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – UFMG	106
4.6. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – PEDRAS CONGONHAS	108
4.5.4. Rota ácida para obtenção de óxido/hidróxido de magnésio a partir do serpentinito	111
5. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO - RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE FERRO	113
5.2. REAÇÃO DO REJEITO DE FERRO COM NaOH – ROTA HIDROTÉRMICA.....	115
5.2.1. Caracterização dos produtos da reação	118



5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS	126
6. PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS.....	127
6.1. COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS.....	127
6.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	128
6.2. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS.....	130
6.2.1. Difração de raios X	130
6.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS).....	132
6.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	137
6.3. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO.....	140
6.4. CONCLUSÕES PARCIAIS	142
7. CONCLUSÕES.....	143
REFERÊNCIAS	144

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A indústria extrativa mineral tem importante contribuição socioeconômica para o país e o mundo, já que responde por boa parte do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB), possibilita investimentos em infraestrutura, desenvolvimento de tecnologia, além de ser um segmento fornecedor de matéria-prima para todos os tipos de indústrias existentes no país [1-3].

O principal minério explorado no Brasil é o minério de ferro. Embora a atividade de mineração tenha uma grande importância econômica para o país, as empresas mineradoras geram uma grande quantidade de rejeitos devido à sua intensa produção. Estima-se que a cada 1 tonelada de minério de ferro beneficiada, cerca de 0,4 toneladas de rejeito são produzidas [4]. No ano de 2020, foram produzidas cerca de 525 milhões de toneladas de minério de ferro no Brasil, portanto estima-se que a geração de rejeitos foi em torno de 210 milhões de toneladas [5].

Em Minas Gerais, as barragens, que apresentam significativos impactos ambientais, caracterizam a principal forma de armazenamento dos rejeitos da mineração [6]. Vista a grande abundância dos rejeitos de mineração e na tentativa de reduzir os impactos ambientais relacionados ao seu armazenamento, têm sido realizados diversos estudos visando o reaproveitamento dos rejeitos [7].

Outros minerais que têm sido muito explorados no estado de Minas Gerais são os silicatos de magnésio da família do serpentinito. Essa rocha possui uma estrutura constituída de folhas octaédricas ricas em magnésio ligadas a folhas tetraédricas ricas em silício [8]. Suas principais aplicações são na construção civil, em artigos de decoração, como fertilizante na agricultura e como fonte de magnésio e sílica [9].

Neste trabalho o rejeito da exploração do serpentinito é utilizado para a obtenção de dois materiais com alto valor agregado: óxido de magnésio e silicato de sódio.

Os processos mais comumente utilizados para produção de óxidos de magnésio levam a emissão de grandes quantidades de CO₂, o que é prejudicial ao ambiente [10]. O silicato de sódio é um material de alto custo devido aos processos mais comumente utilizados para sua obtenção que não são rentáveis devido ao alto consumo de energia [11]. Portanto, são propostas rotas alternativas para a produção simultânea de óxido de magnésio/hidróxido de magnésio e silicato de sódio via reações ambientalmente amigáveis.



O rejeito arenoso proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro apresenta muita sílica em sua composição [12], portanto neste trabalho esse rejeito também é utilizado na produção de silicato de sódio através de reações com NaOH.

Outra aplicação interessante para ambos os rejeitos (ferro e serpentinito) é na produção de geopolímeros. Os geopolímeros podem ser definidos como polímeros inorgânicos obtidos pela ativação alcalina de aluminossilicatos em baixas temperaturas. Eles são constituídos por uma rede tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios [13]. Têm sido realizado diversos estudos visando o aproveitamento de rejeitos para produção de geopolímeros [14-16].

Neste trabalho pretende-se utilizar rejeitos da mineração de ferro e serpentinito na produção de geopolímeros. Além disso, pretende-se também utilizar o silicato de sódio produzido nas reações de hidróxido de sódio com serpentinito e com rejeito de ferro como ativador alcalino na produção de geopolímeros.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Esse trabalho teve como objetivo utilizar rejeitos da mineração de ferro e serpentinito para produção de materiais com alto valor agregado como silicato de sódio, óxido/hidróxido de magnésio e geopolímeros.

1.1.2. Objetivos específicos

- Obtenção de óxido/hidróxido de magnésio e silicato de sódio a partir de reação do serpentinito com NaOH por duas diferentes rotas;
- Obtenção de silicato de sódio e óxidos de ferro a partir de reação de um rejeito da mineração de ferro com NaOH;
- Utilização dos silicatos de sódio produzidos como solução ativadora alcalina para produção de geopolímeros;
- Utilização de rejeito de mineração de ferro e serpentinito como carga na produção de geopolímeros.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. MINERAÇÃO NO BRASIL

A mineração é, provavelmente, a mais antiga das atividades industriais e esteve presente na maior parte da história da humanidade. Diversos objetos que são considerados indispensáveis para a vida moderna na sociedade humana são produtos da mineração [1].

O setor mineral tem importante contribuição socioeconômica para o país e o mundo, já que responde por boa parte do crescimento do Produto Interno Bruto (PIB), possibilita investimentos em infraestrutura, desenvolvimento de tecnologia e aprimoramento da qualificação profissional. Além disso, quando aplicados adequadamente, os recursos advindos da mineração podem favorecer o desenvolvimento socioeconômico das comunidades em seu entorno [1].

A indústria extrativa mineral tem desempenhado um papel importante na balança comercial do país, já que a receita movimentada por esse setor corresponde a 63,8% do saldo total movimentado pelo mercado brasileiro, o que equivale a US\$ 32,5 bilhões [5]. O setor minerário, além de empregar cerca de centenas de milhares de trabalhadores diretamente, segundo o IBGE, é também uma importante fomentadora da indústria nacional pois é o segmento fornecedor de matéria-prima para todos os tipos de indústrias existentes no país, como indústrias de construção civil, automobilísticas, aeroespacial, entre outras [2, 3].

Em 2020, as substâncias da classe dos metálicos responderam por cerca de 80% do valor total da produção mineral brasileira. Dentre essas substâncias, onze destacam-se por corresponderem a 99,7% do valor da produção da referida classe, são elas: alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco. 73,9% do valor total da produção das 11 principais substâncias metálicas corresponde ao ferro, como mostrado na Figura 2.1 [17].



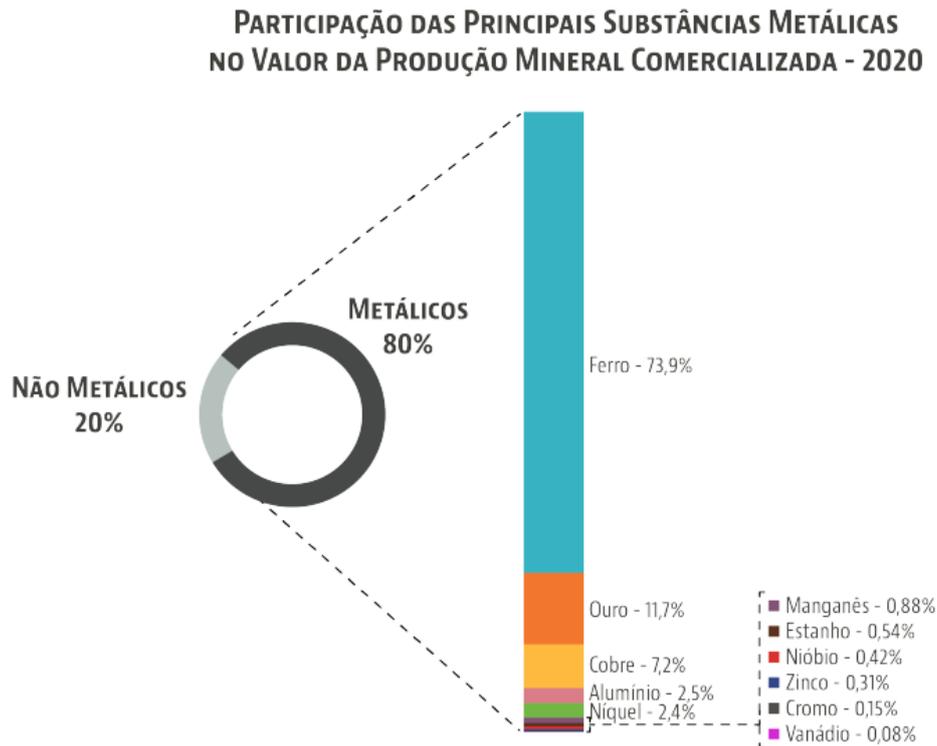


Figura 2.1 Distribuição percentual das substâncias metálicas no valor da produção mineral comercializada em 2020 no Brasil [17].

2.2. MINÉRIO DE FERRO

O minério de ferro é a matéria-prima básica da indústria do aço. Como importante recurso estratégico, a produção e o consumo de minério de ferro têm importante impacto na economia mundial. O crescimento econômico em grande escala e as demandas cada vez mais sofisticadas do mundo desenvolvido levaram a um maior consumo desses minerais e metais [18, 19].

A Figura 2.2 mostra produção de minério de ferro nos principais países de 1971 a 2017, observa-se uma tendência crescente em geral. Em 2017, o Brasil foi o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo, ficando atrás somente da Austrália [20].

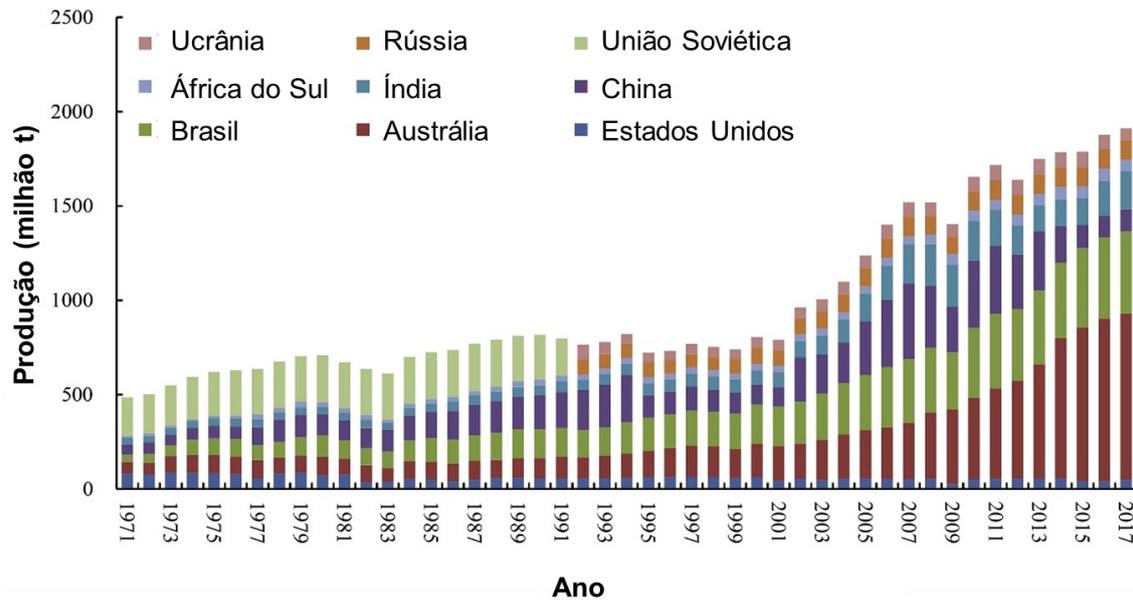


Figura 2.2 Produção de minério de ferro nos principais países de 1971 a 2017. Adaptado de [20].

O principal minério explorado no Brasil é o minério de ferro. Os tipos de minérios de ferro mais explorados são a hematita, extraída principalmente no estado do Pará e apresenta um teor médio de ferro em torno de 60%, e o itabirito, que é uma formação ferrífera composta principalmente por hematita e quartzo, extraído principalmente na região do Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais, com teor de ferro em torno de 50% [6].

Com o objetivo de aumentar a qualidade e o teor de ferro, o minério passa por um processo de beneficiamento. Nessa etapa são gerados grandes volumes e massas de resíduos misturados à água, os rejeitos. Estima-se que a cada 1 tonelada de minério beneficiada, cerca de 0,4 toneladas de rejeito são produzidos [4]. No ano de 2019, estima-se que foram gerados 153,9 milhões de toneladas de rejeitos no Brasil e 130,5 milhões de toneladas em Minas Gerais [21]. Os minerais mais comumente associados aos rejeitos da mineração de ferro são hematita, goethita, magnetita, quartzo, caulinita e gibbsita [12].

O rejeito obtido no processo de produção do ferro pode ser disposto em minas subterrâneas, em cavas exauridas de minas, em pilhas, por empilhamento a seco ou em barragens de rejeitos, dentre outros. No estado de Minas Gerais, as barragens caracterizam a principal forma de armazenamento dos rejeitos da mineração. Essas barragens apresentam significativos impactos ambientais. Além disso, por serem estruturas de grande porte, as barragens de rejeito podem apresentar danos potenciais em decorrência de seu rompimento,

vazamento, infiltração no solo ou mau funcionamento [6]. Existem diversos fatores que podem afetar a estabilidade de uma barragem, como a inundação do reservatório de rejeito causando transbordamento da barragem e alto nível de água subterrânea dentro da barragem [1].

Nos últimos anos, a problemática das barragens de rejeito acabou ganhando destaque no cenário nacional e internacional com o rompimento de duas grandes barragens no estado de Minas Gerais.

Em novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, localizada no Município de Mariana, em Minas Gerais, e um volume de aproximadamente 34 milhões de m³ de rejeitos provenientes da atividade minerária vazou para fora da área da empresa [22-24]. Em janeiro de 2019, outra barragem se rompeu na Mina do Feijão, em Brumadinho, e 12 milhões de metros cúbicos de rejeitos foram liberados. Esses desastres geraram graves danos como distúrbios hidrológicos, problemas socioeconômicos, contaminação do meio físico e biótico, mortes e comprometimento da saúde e bem-estar das populações atingidas [25].

Vista a grande abundância dos rejeitos de mineração e na tentativa de reduzir os impactos ambientais relacionados ao seu armazenamento, têm sido realizados diversos estudos visando o reaproveitamento dos rejeitos. Há um interesse crescente em busca de possíveis usos alternativos de resíduos sólidos como materiais de partida para produzir materiais de alto valor agregado [7].

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam rejeitos da mineração na área da construção civil. Por exemplo, Figueiredo *et al.* realizaram estudos visando a utilização dos rejeitos da mineração de ferro proveniente do rompimento da barragem de Fundão para construção de obras nas áreas afetadas pelo rompimento da barragem [26].

Outras aplicações que tem sido bem estudadas é a utilização de rejeitos como materiais catalíticos e adsorventes. Prates *et al.* [27] 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. Silva R. [28] utilizou o rejeito como catalisador para a produção de nanomateriais de carbono aplicados na adsorção de contaminantes. Boscaglia J. [29] produziu fotocatalisadores heterogêneos de ferro a partir de rejeitos da mineração que foram aplicados na remoção de contaminantes emergentes.

Percebe-se que os rejeitos da mineração de ferro apresentam potencial para diversas aplicações, e é muito importante a continuidade do estudo de aproveitamento desses rejeitos, especialmente visando aproveitamento em larga escala, já que há uma enorme produção contínua desses materiais e uma grande necessidade do reaproveitamento para evitar os problemas do armazenamento.



2.3. SERPENTINITO

Serpentinitos são encontrados em diferentes lugares do mundo, com reservas globais estimadas em centenas de milhões de toneladas. Os depósitos naturais mais importantes são encontrados na Austrália, Armênia, Itália, Rússia, EUA, Canadá, Uruguai, Nova Zelândia e Brasil. No Brasil, a reserva de serpentinito lavrável encontra-se principalmente nos estados de Minas Gerais e Paraná. A Figura 2.3 mostra onde estão localizadas as principais reservas de serpentinito no mundo [30].

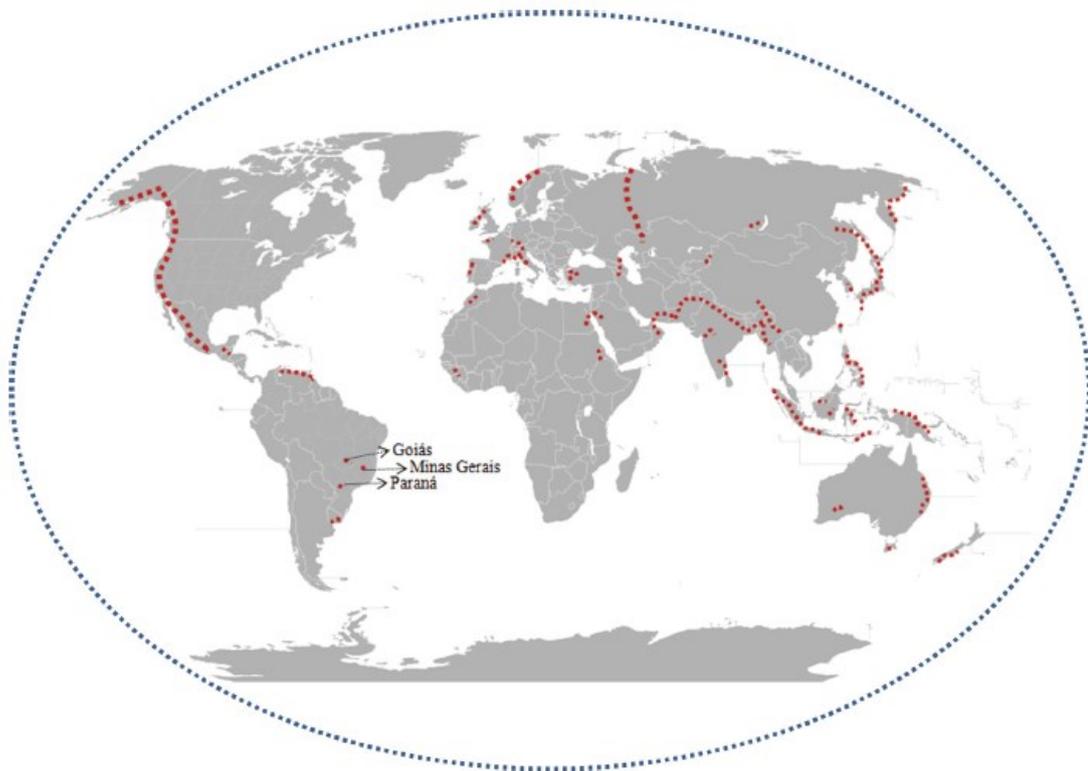


Figura 2.3 Principais reservas de serpentinito no mundo [30].

A rocha serpentinito consiste em uma mistura de minerais pertencentes ao grupo das serpentinas, apresenta coloração esverdeada e é encontrada na natureza em diferentes regiões do planeta. A fórmula empírica das serpentinas é $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, sua estrutura é constituída de folhas octaédricas ricas em magnésio ligadas a folhas tetraédricas ricas em silício, e pode apresentar em sua composição cátions metálicos de ferro e alumínio (Figura 2.4) [8].

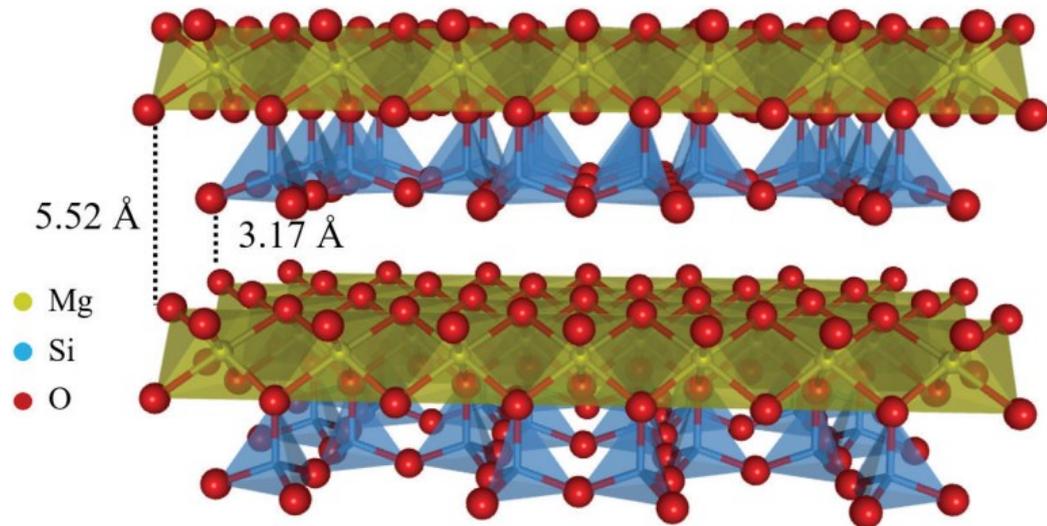


Figura 2.4 Estrutura básica do serpentinito [30].

Estruturalmente, o serpentinito é formado por três minerais com a mesma composição química ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), porém com estruturas diferentes: lizardita, antigorita e crisotila [31]. A diferença nas estruturas é relacionada ao balanceamento das camadas octaédricas compostas por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucita) e tetraédricas compostas por SiO_4^{4-} , que podem ser retas ou curvadas. A lizardita apresenta estrutura planar (Figura 2.5), já a antigorita (Figura 2.6) é formada por camadas onduladas, enquanto a crisotila (Figura 2.7), forma estruturas tubulares e possui textura fibrosa [32]. Além disso, outros minerais podem ser encontrados associados ao serpentinito, como o talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), magnesita (MgCO_3), entre outros [33].

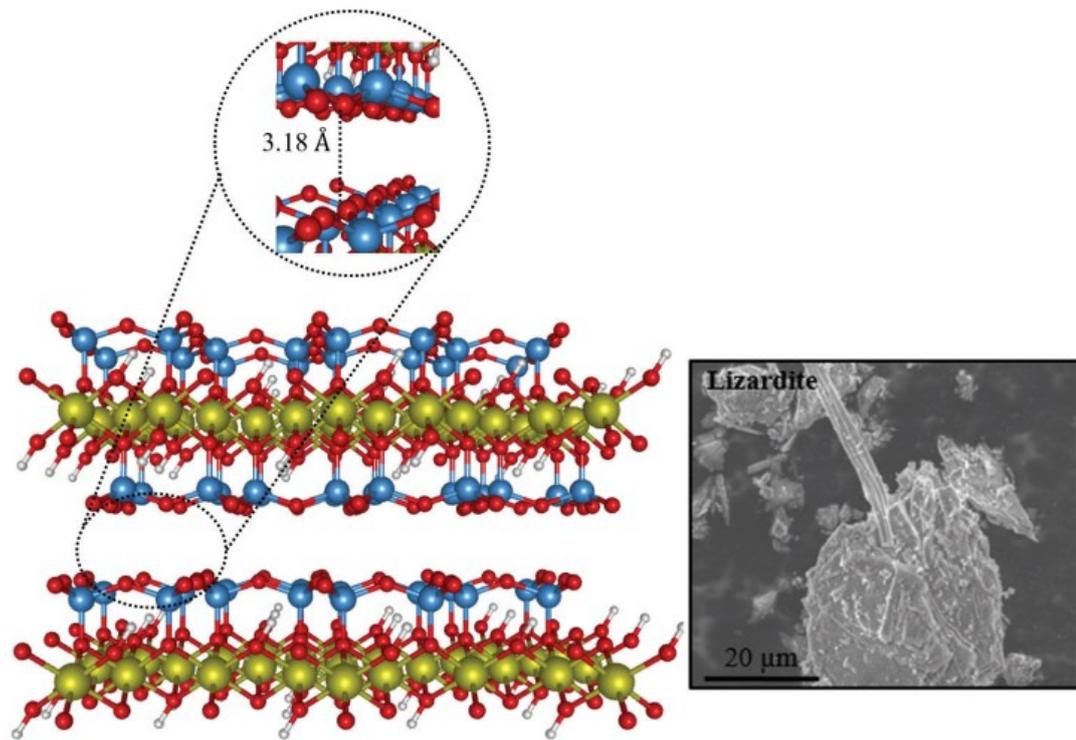


Figura 2.5 Estrutura da lizardita [30].

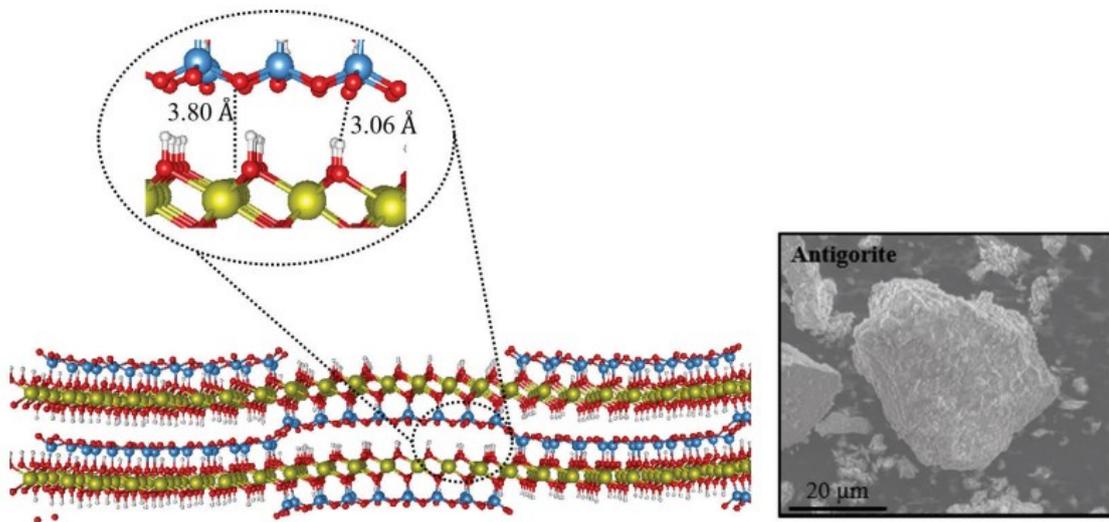


Figura 2.6 Estrutura da antigorita [30].

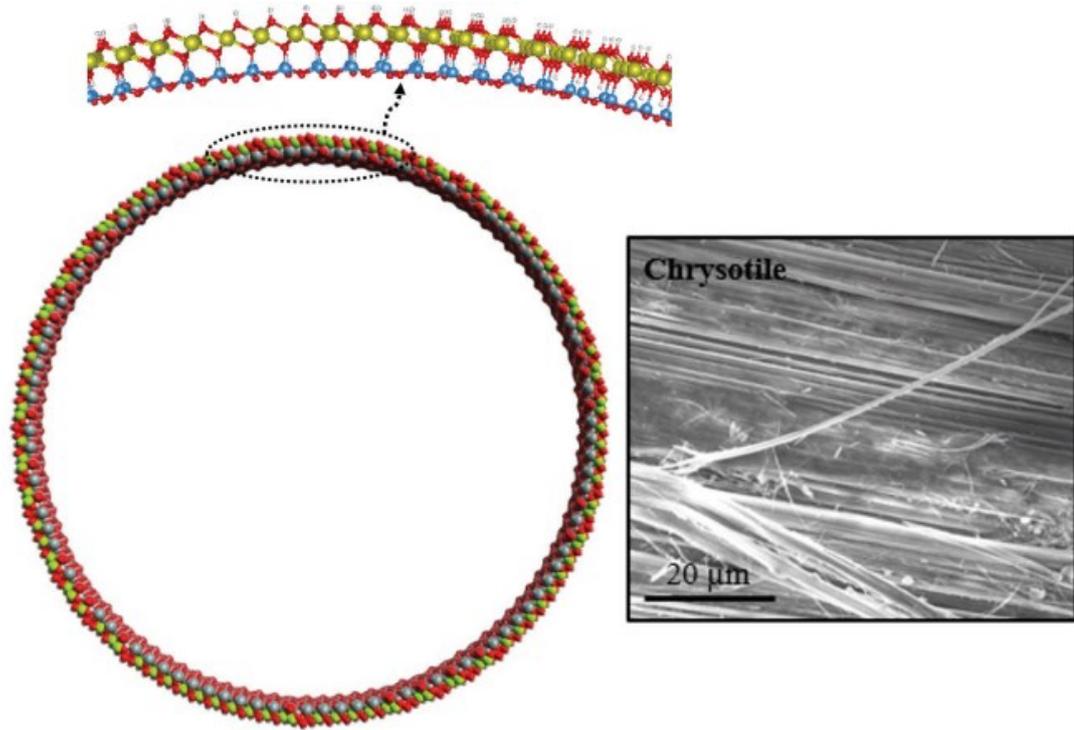


Figura 2.7 Estrutura da crisotila [30].

A extração da rocha serpentinito gera uma grande quantidade de material que, devido à granulometria muito baixa, apresenta restrições mercadológicas e é acumulado como rejeito. Segundo dados fornecidos pela Empresa Pedra Congonhas Ltda, esse produto apresenta granulometria inferior à 3 mm e tem uma geração média de 3.000 toneladas mensais. Portanto, é de grande interesse a produção de materiais com valor agregado a partir desses rejeitos. A Figura 2.8 é uma foto da extração da rocha pela empresa Pedras Congonhas LTDA [33].



Figura 2.8 Imagem de uma mina de serpentinito na cidade de Nova Lima, pertencente à empresa Pedras Congonhas LTDA [33].

As principais aplicações para o serpentinito são na construção civil e em artigos de decoração, mas em razão de sua composição química rica em diferentes metais, em especial magnésio e silício, e da organização em camadas que seus polimorfos possuem, novas e diferentes aplicações em diversas áreas de interesse tecnológico têm sido dada à essa rocha, como fertilizante na agricultura, como fonte de magnésio e sílica, na adsorção de metais e orgânicos, na captura de CO_2 , na catálise, dentre diversas outras [9].

Ballotin *et al.* [9] utilizaram o serpentinito para produzir materiais baseados na fase K_2MgSiO_4 que foram utilizados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel e apresentaram ótimos rendimentos. Vieira *et al.* [8] trataram o serpentinito com LiOH a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para produção de um compósito formado por $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{MgO}$, material que apresentou uma alta capacidade de reação com CO_2 . Paz *et al.* [34] produziram um catalisador básico a partir de rejeito de serpentinito. Para isso, foi feita uma impregnação da rocha com NaOH (proporções em massa de sódio de 5 a 20%) seguida por tratamento térmico nas temperaturas de 500 a $900\text{ }^\circ\text{C}$, o que levou à formação de uma fase de $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Os materiais obtidos apresentaram atividade catalítica para transesterificação do óleo de soja com metanol para produção de biodiesel.

Uma importante aplicação para o serpentinito é a extração de compostos de magnésio, como óxidos e hidróxidos de magnésio. A maior parte dos estudos encontrados na literatura de

processos para produzir compostos de magnésio a partir do serpentinito são através de lixiviação ácida [35, 36].

Teir *et al.* [36] fizeram um estudo a respeito da dissolução do serpentinito natural em soluções de ácidos, bases e sais de amônio. A dissolução foi testada em soluções de H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , $HCOOH$, CH_3COOH , $NaOH$, KOH , NH_3 , NH_4Cl e $(NH_4)_2SO_4$. As concentrações das soluções variaram de 1 a 4M, a temperatura de reação de 30 a 70°C e o tempo de 5 min a 2 horas. Os resultados obtidos indicaram que todos os ácidos testados foram capazes de extrair uma quantidade significativa (3-26%) de magnésio, enquanto nenhuma das soluções alcalinas testadas conseguiu dissolver qualquer quantidade mensurável de magnésio.

Apesar da maioria dos estudos da literatura utilizarem lixiviação ácida para extração de magnésio do serpentinito, neste trabalho optou-se pela reação básica pela intenção de se obter simultaneamente óxido/hidróxido de magnésio e silicato de sódio, dois produtos de alto valor agregado.

2.4. ÓXIDO / HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante na Terra e compõe cerca de 2% da crosta terrestre em peso. É o terceiro elemento mais abundante na água do mar e está concentrado nos minerais carnalita ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), magnesita ($MgCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Sua base de recursos é sustentável, com potencial de esgotamento de recursos muito baixo [37].

O hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, apresenta diversas aplicações, como na produção de papel e celulose, refino de açúcar, processamento de urânio, como agente precipitante no tratamento de efluentes para remoção de íons de metais pesados. Na indústria de plásticos e espuma, o hidróxido de magnésio age como retardador de chamas, sendo usado para minimizar a possibilidade de combustão e a propagação da chama em plástico [30].

O óxido de magnésio, MgO , é uma importante matéria-prima para a indústria de refratários por ser um material de elevada refratariedade (ponto de fusão próximo a 2800 °C) e boa resistência ao ataque por escórias básicas [38, 39]. Além disso, é considerado um material valioso com muitas aplicações na indústria, como enchimento na indústria de plástico, aditivo para concreto, absorvente, entre outras. No entanto, os processos mais comumente utilizados para produção de óxidos de magnésio levam a emissão de grandes quantidades de CO_2 , o que é prejudicial ao ambiente. Os métodos mais comuns utilizados para a sua produção baseiam-se

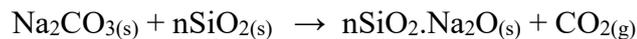
no tratamento térmico utilizando temperaturas superiores a 1200 °C ou eletrólise do cloreto de magnésio fundido da água do mar [10]. Dessa forma, é de grande importância o estudo de rotas alternativas para produção desses materiais.

2.5. SILICATO DE SÓDIO

O silicato de sódio é um sólido branco solúvel em água, também conhecido como vidro líquido e água de vidro, e apresenta diversas aplicações, como adesivos, matéria prima para produção de sabão, detergentes, cimentos, refratários [40].

O processo de fabricação tradicional do silicato de sódio comercial geralmente é realizado pelas seguintes etapas:

- Calcinação de uma mistura de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e areia de quartzo natural (SiO_2) em fornos apropriados a 1400-1500 °C, de acordo com a seguinte reação:



- Dissolução em água do sólido obtido na etapa anterior, 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 [11].

Embora as matérias-primas sejam baratas, o processo não é rentável devido ao seu alto consumo de energia e custo de manutenção. Além disso, o processo também emite poeira e CO_2 , contribuindo para a poluição do ar. Portanto, é de grande importância a produção de silicato de sódio através de rotas alternativas. Dentre essas rotas alternativas, pode-se citar a produção de Na_2SiO_3 pela reação de SiO_2 com solução de NaOH em autoclave, em alta temperatura e pressão, descrita em alguns trabalhos e patentes [41-46].

Foletto *et al.* [11] utilizaram cinza de casca de arroz para produção de silicato de sódio a partir de uma reação hidrotérmica em autoclave com soluções de NaOH . Nesse trabalho, foi possível converter 94% da sílica presente na cinza de casca de arroz em silicato de sódio a partir de uma reação em autoclave com solução de NaOH utilizando-se uma fração molar de 2:1 de $\text{NaOH}:\text{SiO}_2$ e temperatura de 200 °C.



Kaduku *et al.* [41] produziram silicato de sódio a partir de cinzas volantes de carvão. Para obtenção do silicato de sódio, as amostras de cinza volante passaram a princípio por um processo de remoção de óxidos de metais através de refluxo com HCl. Após a purificação, o sólido foi reagido com pelotas de NaOH e água a 80 °C e pressão atmosférica para produzir uma solução viscosa incolor. A solução foi então vertida em um cadinho e calcinada a 300 °C por 3 horas para produzir um sólido branco.

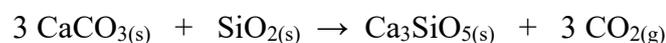
Vinai *et al.* [47] desenvolveram um processo simples para produzir pó de silicato de sódio a partir de casca de vidro. O processo consistiu na mistura do pó de vidro com hidróxido de sódio e água e aquecimento a temperaturas de 150 a 330 °C.

Neste trabalho, pretende-se produzir soluções de silicato de sódio utilizando diferentes procedimentos a partir de reações de hidróxido de sódio com serpentinito e rejeito da mineração de ferro.

Além das aplicações citadas anteriormente, o silicato de sódio é uma das principais e mais dispendiosas matérias primas necessárias para a produção de uma classe de materiais que tem se destacado no cenário da construção civil: os geopolímeros.

2.6. GEOPOLÍMEROS

A indústria de cimento é responsável por aproximadamente 5% das atuais emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂) em todo o mundo [48]. A produção do cimento não é possível sem a emissão de CO₂ através da descarbonização do calcário (CaCO₃), quando incinerado conjuntamente com argilas a aproximadamente 1450° C, para a produção do clínquer, de acordo com a seguinte reação [49]:



Para se produzir uma tonelada de clínquer são liberados cerca de 580 kg de CO₂ durante a descarbonização do calcário e ainda quase 400 kg devido à utilização de combustíveis fósseis no processo [49].

Além dos problemas relacionados a sua produção, o cimento Portland também apresenta várias desvantagens com relação a sua durabilidade, como [50]:

- Sem resistência ao ataque de ácidos;
- Resistência ao fogo quase nula;
- Permeabilidade à penetração de agentes agressivos;



- Sensíveis à ação da carbonatação;
- Sensíveis ao ataque de cloretos;
- Necessidade de utilização de agregados com granulometrias bem graduadas.

Portanto, surge cada vez mais a necessidade de encontrar alternativas a esses materiais que sejam menos poluentes e mais duráveis.

Algumas construções da antiguidade clássica, como as Pirâmides do Egito e o Coliseu de Roma, despertaram grande interesse em pesquisadores pois, mesmo depois de milhares de anos, apresentam-se com a dureza e estabilidade da rocha natural, não evidenciando grandes sinais de desgaste ou alteração química [13].

Viktor Glukhovsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia (1959), realizou estudos sobre a natureza química de cimentos antigos. Foram realizados vários estudos de composição química, ensaios de difração de raios X, microscopia ótica e eletrônica, entre outros, em amostras recolhidas em várias construções da Antiguidade, com o objetivo de determinar os fatores responsáveis pelo elevado grau de estabilidade desses materiais [13]. A partir desses estudos ele concluiu que os ligantes utilizados nas construções históricas eram compostos por alumino-silicatos cálcicos hidratados à semelhança dos que ocorrem no cimento Portland e fases cristalinas do tipo analcite, uma rocha natural existente na crosta terrestre, o que explica a durabilidade daquele tipo de material. Foi então que Glukhovsky desenvolveu um novo tipo de ligante, que chamou de “solo-cimento”, “solo” por se assemelhar a uma rocha natural e “cimento” pela sua capacidade de ligante. Esses “Solo-cimentos” eram obtidos a partir de aluminossilicatos minerais moídos misturados com resíduos industriais ricos em álcalis [49].

Por volta de 1970, devido à uma série de incêndios na França, o pesquisador Joseph Davidovits iniciou uma série de estudos de materiais resistentes a altas temperaturas e não inflamáveis. Davidovits tinha a intenção de reproduzir em materiais inorgânicos os processos de polimerização comuns na orgânica, com o objetivo de produzir materiais com propriedades como rigidez, resistência mecânica e estabilidade química, a partir de argilas e minerais como a caulinita e escórias. Em 1978, Davidovits criou o termo “geopolímero” para denominar esses materiais obtidos. Em 1979 esse material foi patenteado e Davidovits criou o Geopolymer Institute na França. Desde então, Davidovits tem se dedicado a pesquisa de geopolímeros, tendo publicado diversos artigos e patentes [51-59].

Davidovits define os geopolímeros como polímeros inorgânicos obtidos pela ativação alcalina de aluminossilicatos em baixas temperaturas. Os geopolímeros são constituídos por uma rede tridimensional em que os átomos de silício alternam com os de alumínio em



coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (Figura 2.9). A síntese dos geopolímeros é realizada a partir de reações entre fontes de aluminossilicatos em meios aquosos alcalinos [13]. É necessária a presença de cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , entre outros, para balancear as cargas negativas geradas pelo Al^{3+} em coordenação IV com o oxigênio, para tornar a estrutura eletricamente neutra [60].

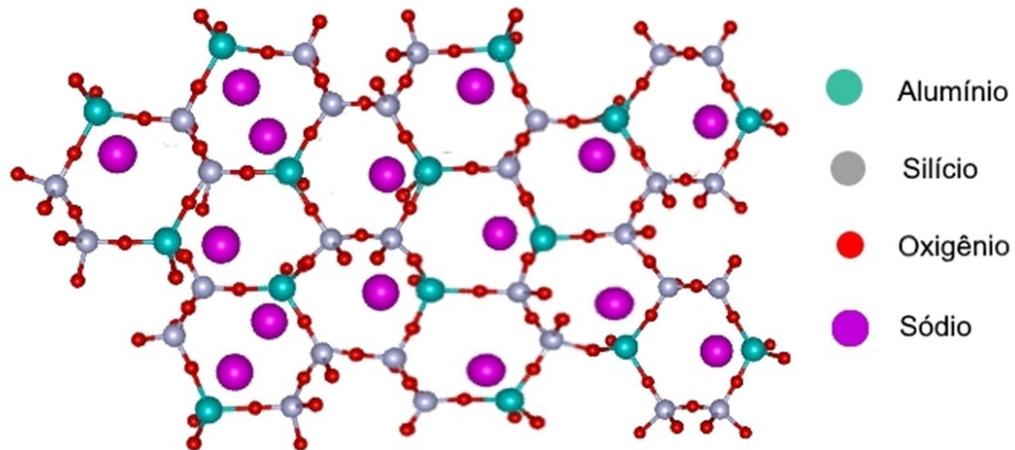


Figura 2.9 Ilustração esquemática da rede tridimensional que forma os geopolímeros [61].

O termo polissialato é utilizado para caracterizar a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente e compartilhando todos os oxigênios dos vértices. Sialato é a abreviatura de silico-oxo-aluminato (Si-O-Al-O). A estrutura dos polissialatos baseia-se na organização e arranjo espacial do silício (Si) e do alumínio (Al), que podem formar várias unidades de repetição, como mostrado na Figura 2.10 [60].

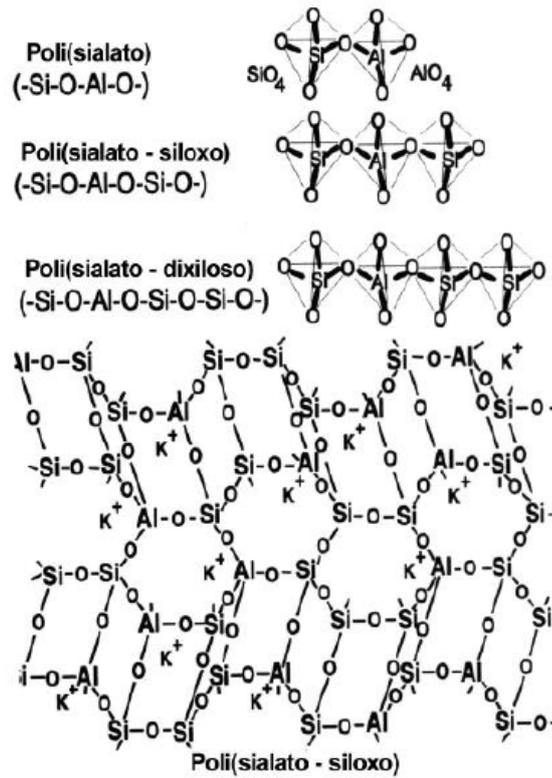


Figura 2.10 Representação das ligações dos geopolímeros e das estruturas dos polissialatos [60].

Dessa forma, pode-se descrever a fórmula química dos geopolímeros como [13]:



Sendo:

- M – um cátion (Na^+ , K^+ , ou Ca^{2+});
- n – o grau de polimerização;
- z – relação de Si para Al, é igual a 1, 2 ou 3;
- w – o grau de hidratação.

Apesar do mecanismo do processo de polimerização ainda não estar totalmente definido, existe um modelo proposto por Glukhovisk para a ativação alcalina de materiais compostos principalmente de sílica e alumina reativa que tem sido bem aceito pela comunidade científica. O processo é dividido em três fases: 1) destruição-coagulação; 2) coagulação - condensação; 3) condensação-cristalização. Apesar de serem apresentados linearmente, esses processos ocorrem simultaneamente. A princípio acontece a dissolução da fonte de aluminossilicato sólido por hidrólise alcalina (consumindo água) produzindo as espécies de

aluminato e silicato. Juntando com o silicato já presente na solução de ativação, é formada então uma mistura complexa de espécies de silicato, aluminato e aluminossilicato. A dissolução de aluminossilicatos amorfos é rápida em pH alto, e isso cria rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturada. Em soluções concentradas, isso resulta na formação de um gel, pois os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo libera a água que foi consumida durante a dissolução. Após a gelificação, o sistema continua a se reorganizar e a conectividade da rede de gel aumenta, resultando na rede de aluminossilicato tridimensional comumente atribuída aos geopolímeros. A Figura 2.11 ilustra esse processo de geopolimerização [62].

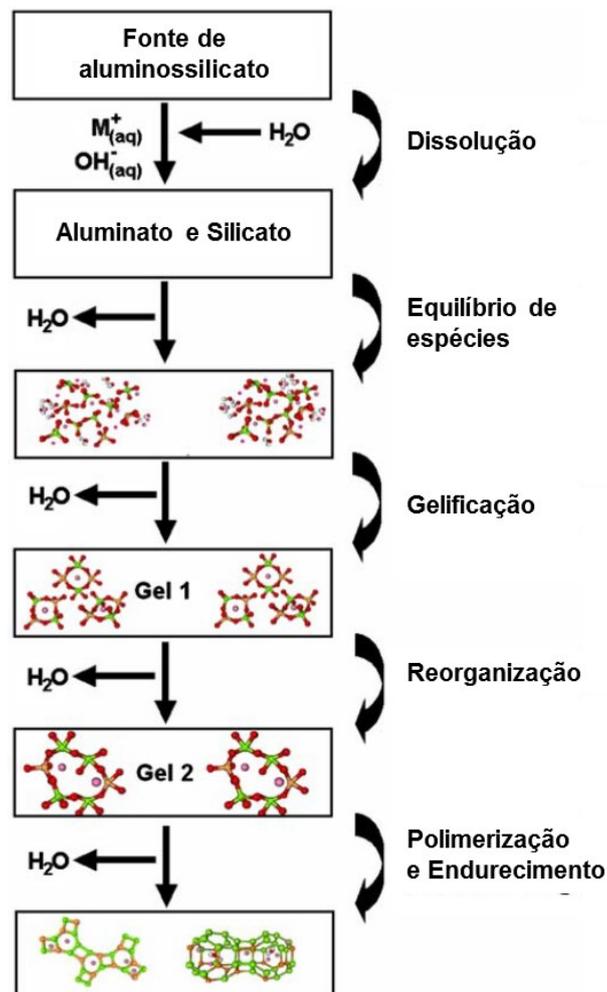


Figura 2.11 Modelo conceitual para geopolimerização. Adaptado de [62].

Devido às suas características, os geopolímeros têm sido aplicados em diversos tipos de indústrias. A sua principal aplicação é na área de engenharia civil, mas também se aplica em outras áreas como a aeronáutica, automobilismo, indústria dos plásticos, entre outras [63].

A relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem grande impacto na síntese dos geopolímeros, pois a quantidade de SiO_2 disponível influencia diretamente a formação das redes poliméricas Si-O-Al [64]. Davidovts resume em um quadro as mais diversas áreas de atuação dos materiais de acordo com sua natureza polimérica e suas razões de Si/Al, que varia desde 1 até 35. Para relações Si/Al mais baixas, são obtidas estruturas tridimensionais que favorecem a obtenção de altas resistências mecânicas. São utilizados em ligantes, materiais de construção ou no encapsulamento de produtos tóxicos. O aumento da razão atômica Si/Al (até 35) leva a obtenção de materiais com maior caráter polimérico, formando cadeias mais largas e, dessa forma, mais adequadas para outros tipos de aplicações, como mostrado na Figura 2.12 [60].

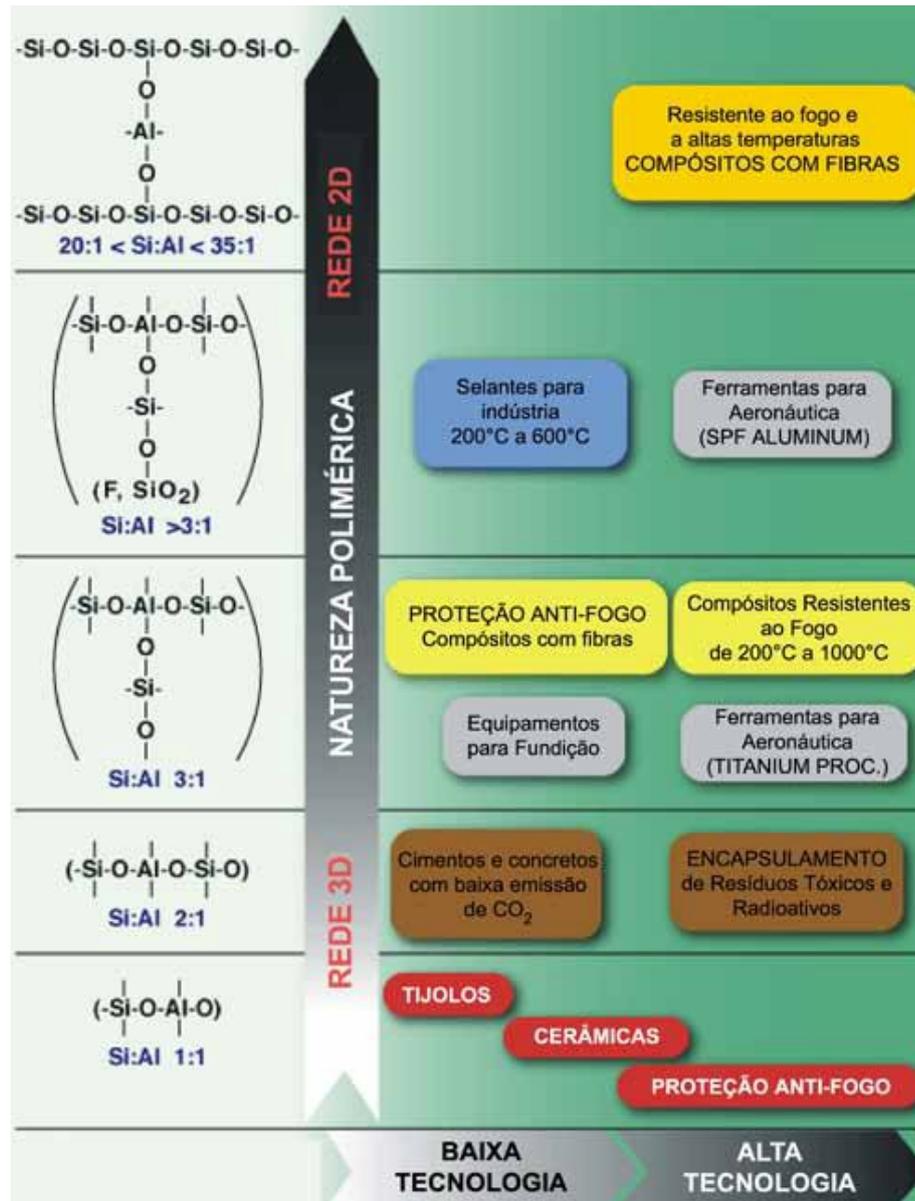


Figura 2.12 Quadro de aplicações dos geopolímeros [13].

Os ativadores alcalinos mais utilizados na obtenção de geopolímeros são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio e misturas desses compostos. As principais matérias primas utilizadas como fontes de aluminossilicatos são minerais como a caulinita (que geralmente é previamente calcinada para formação da metacaulinita), a sílica amorfa e subprodutos industriais como cinzas volantes e escórias de alto forno [13].

Têm sido realizado diversos estudos visando o aproveitamento de rejeitos para produção de geopolímeros. A lama vermelha, rejeito de bauxita gerado no processo Bayer de produção de alumínio, possui uma elevada alcalinidade e um significativo teor de compostos de silício e

alumínio. Essas características a tornam uma ótima matéria prima para a produção de geopolímeros, como já foi verificado em alguns estudos [65-67]. Rejeitos gerados no processo de beneficiamento de ferro possuem significativos teores de compostos de silício e também tem sido estudados como matéria prima para geopolímeros [14-16].

Neste trabalho rejeitos da mineração de ferro e serpentinito foram utilizados na produção de geopolímeros, já que sabe-se que são materiais que possuem características interessantes para essa aplicação porém foram pouco estudados com esse objetivo. Além disso, foi utilizado o silicato de sódio produzido nas reações do hidróxido de sódio com serpentinito e com rejeito de ferro como ativador alcalino na produção de geopolímeros.



CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

3.1. OBTENÇÃO DE $Mg(OH)_2$ E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO – ROTA HIDROTÉRMICA

3.1.1. Serpentinó

Amostras de serpentinó na forma de pó foram fornecidas pela empresa Pedras Congonhas Ltda.

3.1.2. Reações

Inicialmente, foram adicionados 0,3 g do material de partida (serpentinó) a 40 mL de uma solução de NaOH 5 mol L⁻¹. A mistura resultante foi colocada em uma autoclave que foi selada e colocada em uma mufla e aquecida até 200°C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) por 24 horas. A fração líquida foi separada da sólida por centrifugação e armazenada para posterior análise. Os produtos sólidos obtidos foram lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 24 horas.

Diversas variáveis foram estudadas a fim de elucidar a reação e formação dos produtos:

- Efeito da concentração de NaOH: foram utilizadas diferentes concentrações, sendo elas 0,5; 1; 2,5; 5 e 10 mol L⁻¹.
- Efeito do material de partida: além do serpentinó, conforme recebido da empresa parceira, foi utilizado o serpentinó calcinado. Para tal, uma amostra de serpentinó foi calcinada em forno na temperatura de 700 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) por 3 horas.
- Efeito do volume de solução de NaOH: foram utilizados 40 e 80 mL de volume de solução da base na mistura inicial.

A Tabela 3.1 mostra as condições das reações realizadas, bem como a nomenclatura utilizada para cada uma.



Tabela 3.1 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com serpentinito via rota hidrotérmica

Nomenclatura	Amostra de serpentinito utilizada	Concentração de NaOH utilizada na reação / mol L ⁻¹	Quantidade de NaOH utilizada na reação / mL
H200-0,5	Não tratada	0,5	40
H200-1	Não tratada	1	40
H200-2,5	Não tratada	2,5	40
H200-5	Não tratada	5	40
H200-10	Não tratada	10	40
H200-5-80	Não tratada	5	80
H200-5-c	Calcinação a 700°C	5	40

3.2. OBTENÇÃO DE MgO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO – ROTA SÓLIDA

3.2.1. Reações

As amostras de serpentinito na forma de pó foram impregnadas com soluções aquosas de NaOH sob aquecimento de aproximadamente 80 °C em chapa de aquecimento e agitação moderada, nas proporções de 30, 50 e 70% m/m de NaOH em relação à massa da rocha. A quantidade de serpentinito utilizada nesses testes foi de 5 g. Os materiais foram secos durante 24 horas em estufa a 80 °C e posteriormente calcinados em um forno a 500, 600, 700 e 800 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) durante 3 horas em atmosfera de ar.

Para avaliar a influência de uma maior quantidade de NaOH, foram realizadas novas reações utilizando-se proporções de 100 e 140% m/m de NaOH em relação à massa da rocha. Esses materiais foram calcinados a 700 °C.

Os materiais obtidos foram nomeados levando-se em consideração a temperatura de calcinação dos mesmos e o teor de NaOH das soluções utilizadas na reação, conforme mostrado na Tabela 3.2.

Todos os materiais que foram calcinados a 700 °C passaram por uma nova etapa, de solubilização em água. Os materiais obtidos após a calcinação foram solubilizados em água destilada sob agitação e temperatura ambiente. A fração líquida foi separada da sólida por



centrifugação e armazenada para posterior análise. Os produtos sólidos obtidos foram secos em estufa a 80 °C por 24 horas.

Tabela 3.2 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com serpentinito via rota sólida

Nomenclatura	NaOH utilizado na reação / %	Temperatura de calcinação / °C
30Na500	30	500
30Na600	30	600
30Na700	30	700
30Na800	30	800
50Na500	50	500
50Na600	50	600
50Na700	50	700
50Na800	50	800
70Na500	70	500
70Na600	70	600
70Na700	70	700
70Na800	70	800
100Na700	100	700
140Na700	140	700

3.3. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – UFMG

Nos primeiros testes de aumento de escala, a quantidade de serpentinito utilizada passou de 5 para 100 g. A princípio foi feita uma impregnação do serpentinito com NaOH em chapa de aquecimento sob agitação e temperatura de 80 °C até redução do volume e formação de uma massa pastosa. Em seguida o material foi calcinado em uma mufla por 3 horas e temperatura de 700 °C. Aproximadamente metade do material obtido após calcinação foi lavado com 300 mL de água a temperatura ambiente (25 °C) por 2 horas com agitação mecânica e, após lavagem, a fração sólida foi separada da líquida por filtração (sólido nomeado como SS700T25). A outra metade do material foi lavada com 300 mL de água sob aquecimento de 60 °C e agitação mecânica por 2 horas, e novamente a fração sólida foi separada da líquida por filtração (sólido nomeado como SS700T60).



3.4. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – PEDRAS CONGONHAS

Uma série de testes foram realizados utilizando diferentes amostras de serpentinito fornecidas pela empresa Pedras Congonhas Ltda. e utilizando diferentes condições reacionais. Os testes foram realizados no laboratório da empresa sob auxílio do estagiário Mattheus Kley.

As condições reacionais testadas foram:

- Amostra de serpentinito utilizada;
- Proporção de serpentinito para NaOH utilizada;
- Temperatura de calcinação;
- Tempo de calcinação;
- Forma como foi realizada a solubilização em água: convencional ou sólido quente. Na forma convencional, esperou-se que o material resfriasse após calcinação até temperatura ambiente para depois ser misturado com água para solubilização. Na solubilização do sólido quente, o material foi retirado da mufla à 450 °C e colocado diretamente em água.

As quantidades de materiais utilizadas variaram de 70 a 100 g de serpentinito por reação. As condições reacionais utilizadas e os sólidos obtidos estão mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Condições reacionais utilizadas nas reações de aumento de escala do serpentinito com NaOH

Sólido obtido	Amostra Serpentinito utilizada	Proporção Serpentinito : NaOH	Temperatura Calcinação / °C	Tempo calcinação / horas	Tipo de solubilização
A1-1,4-3h-700-C	A1	1:1,4	700	3	Convencional
A2-1,4-3h-700-C	A2	1:1,4	700	3	Convencional
A2-1,4-3h-700-Q	A2	1:1,4	700	3	Quente
A3-1-3h-700-Q	A3	1:1	700	3	Quente
A3-1,3-3h-700-Q	A3	1:1,3	700	3	Quente
A3-1,4-3h-700-Q	A3	1:1,4	700	3	Quente
A3-2-3h-700-Q	A3	1:2	700	3	Quente



A3-3-3h-700-Q	A3	1:3	700	3	Quente
A3-1-6h-700-Q	A3	1:1	700	6	Quente
A3-1,3-6h-700-Q	A3	1:1,3	700	6	Quente
A3-2-6h-700-Q	A3	1:2	700	6	Quente
A3-1-3h-500-Q	A3	1:1	500	3	Quente
A3-1,3-3h-500-Q	A3	1:1,3	500	3	Quente
A3-1-6h-500-Q	A3	1:1	500	6	Quente
A3-1,3-6h-500-Q	A3	1:1,3	500	6	Quente
A3-1-6h-900-Q	A3	1:1	900	6	Quente
A3-1,3-6h-900-Q	A3	1:1,3	900	6	Quente

3.5. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO – ROTA HIDROTÉRMICA

3.5.1. Rejeito da mineração de ferro

O rejeito arenoso, do processo de beneficiamento de minério de ferro fornecido pela empresa Samarco, foi seco em estufa na temperatura de 80 °C até obtenção de um pó fino e seco.

3.5.2. Reações

Foram preparadas diferentes misturas contendo amostras do rejeito, NaOH sólido e água, na intenção de obter-se proporções molares aproximadas de 1:1,5 e 1:2,5 de Si:NaOH. As misturas foram colocadas em uma autoclave que foi aquecida em mufla até a temperatura de 200 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min) nos tempos de 4 e 8 horas. A fração líquida foi separada da sólida por centrifugação e armazenada para posterior análise. Os produtos sólidos obtidos foram lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 80 °C por 24 horas. Os materiais obtidos foram nomeados de acordo com a quantidade de NaOH utilizada e o tempo de reação, conforme mostrado na Tabela 3.4.



Tabela 3.4 Condições reacionais utilizadas e materiais obtidos nas reações com rejeito de ferro via rota hidrotérmica

Nomenclatura	Quantidade de rejeito utilizada / g	Quantidade de NaOH utilizada / g	Proporção molar Si:NaOH	Tempo de reação / h
RS1,5-4	22,72	20,00	1:1,5	4
RS1,5-8	22,72	20,00	1:1,5	8
RS2,5-4	22,72	33,33	1:2,5	4
RS2,5-8	22,72	33,33	1:2,5	8

3.6. CARACTERIZAÇÕES

3.6.1. Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX dos sólidos obtidos nas reações descritas anteriormente foram realizadas no Laboratório de Difração de raios X no Departamento de Química da UFMG, utilizando um equipamento Shimadzu XRD-7000 X-Ray Diffractometer. As medidas foram feitas utilizando um tubo de cobre, velocidade de 4°/min e uma faixa de 10 a 70 2 θ °. Os difratogramas foram analisados e os picos característicos identificados utilizando o programa *Search Match*.

3.6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia de UFMG. Para a aquisição de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para a realização dos experimentos de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS), foi utilizado o microscópio eletrônico FEI Quanta 3D FEG, equipado com um canhão de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG). Para a aquisição de imagens de varredura, foi utilizada a tensão de aceleração de 5 kV, spot size de 4.5 e abertura de 30 μ m. Para os experimentos de EDS, foi utilizada tensão de 15 kV, com abertura de 50 μ m.



3.6.3. Análise Termogravimétrica (TG)

As análises de termogravimetria foram realizadas em um equipamento de análise térmica, Shimadzu DTG 60H. Para as medidas utilizou-se 2-6 mg de cada amostra, taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura final de 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min.

3.6.4. Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química quantitativa do serpentinito, do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos nos procedimentos de maior escala foram determinadas por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX) em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 sob vácuo. As medidas foram realizadas no laboratório da empresa Pedra Congonhas Ltda.

3.6.5. Espectroscopia Mössbauer

Para identificação das fases de ferro presentes, o rejeito da mineração de ferro e os sólidos obtidos após reação do rejeito com NaOH foram analisados por espectroscopia Mössbauer. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos em um espectrômetro convencional (CMTE modelo MA250) com aceleração constante movendo uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como “NORMOS”.

3.6.6. Determinação dos teores de Na_2O e SiO_2 em solução por titulação

Os teores de Na_2O e SiO_2 dos líquidos obtidos nas reações foram analisados por titulação. Para isso, a princípio foi feita uma solução mãe na qual uma massa conhecida da amostra foi diluída em um volume conhecido de água. A titulação é dividida em duas etapas:

1- Determinação do teor de Na_2O

Quantidade conhecida da solução mãe é adicionada em um erlenmeyer de 250 mL e são adicionadas gotas de Vermelho de Metila. A solução é então titulada com HCl (aproximadamente 1,00 mol/L) até mudança da coloração amarela para avermelhada.

O teor de Na_2O é obtido pela equação 3.1:



$$\% Na_2O = \frac{Vol\ HCl \times Conc\ HCl \times 3,1}{ma} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Sendo:

Vol HCl: Volume (em mL) da solução de HCl gasto na titulação;

Conc HCl: Concentração da solução de HCl (em mol/L);

ma: Massa (em g) da amostra a ser analisada.

2- Determinação do teor de SiO₂

São adicionados a um erlenmeyer de 500 mL: 200 mL de água destilada, 5,00 g de fluoreto de sódio, 1,00 mL de solução de HCl (aproximadamente 1,00 mol/L) e vermelho de metila. Em seguida, é adicionada quantidade conhecida da solução mãe. A solução é então titulada com HCl (aproximadamente 1,00 mol/L) até mudança persistente da coloração amarela para avermelhada.

O teor de SiO₂ é obtido pela equação 3.2:

$$\% SiO_2 = \frac{Vol\ HCl\ (C-B) \times Conc\ HCl \times 1,5}{ma} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Sendo:

Vol HCl (C – B): Volume (em mL) da solução de HCl gasto na titulação do SiO₂ (C) subtraído pelo volume (em mL) da solução de HCl gasto na titulação do Na₂O (B).

Conc HCl: Concentração da solução de HCl (em mol/L);

ma: Massa (em g) da amostra a ser analisada.



3.7. PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Todos os procedimentos de produção de geopolímeros foram realizados no laboratório de tratamento de minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

3.7.1. Procedimentos para preparo dos geopolímeros

Inicialmente, foi preparada a solução ativadora padrão utilizada:

- Preparou-se previamente uma solução de NaOH 10 mol/L;
- Misturou-se a solução de NaOH 10 mol/L com solução de silicato de sódio comercial (Sulfal Química) nas proporções mássicas de 25% de solução de NaOH para 75% de solução de silicato de sódio.

Foram preparados geopolímeros com 7 composições diferentes seguindo os seguintes procedimentos:

Matriz geopolimérica – Utilização de solução ativadora padrão:

Preparo de 70 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos): adicionaram-se 35 g de metacaulim (Metacaulim do Brasil) a 35 g da solução ativadora padrão e misturou-se até que sua consistência mostrou-se adequada para moldar os corpos de prova.

Utilização de silicato de sódio produzido a partir do rejeito de ferro (RF1,5-8) como solução ativadora

Preparo de 70 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos): Adicionaram-se 35 g de metacaulim com 35 g da solução de silicato de sódio produzida a partir do rejeito de ferro (teste RF1,5-8) e misturou-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.

Utilização de rejeito de ferro como carga na composição do geopolímero (50%) e silicato de sódio produzido a partir do rejeito (RF1,5-8) como solução ativadora

Para esse teste, foi utilizada uma proporção mássica de 50% de rejeito. Preparo de 70 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos): Misturou-se o material sólido até que ficou homogêneo nas proporções: 35 g de rejeito de ferro e 17,5 g de metacaulim. Adicionou-se 17,5 g do silicato de sódio produzido à mistura sólida e 3,5 mL de água e mexeu-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.



Utilização de rejeito de ferro como carga na composição do geopolímero

Foram testadas proporções mássicas de 25 e 50% de rejeito.

25% de rejeito - Preparo de 100 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos e uma placa quadrada): Misturou-se o material sólido até que ficou homogêneo nas proporções: 25 g de rejeito de ferro e 37,5 g de metacaulim. Adicionou-se 37,5 g da solução ativadora padrão à mistura sólida e mexeu-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.

50% de rejeito - Preparo de 100 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos e uma placa quadrada): Misturou-se o material sólido até que ficou homogêneo nas proporções: 50 g de rejeito de ferro e 25 g de metacaulim. Adicionou-se 25 g da solução ativadora padrão à mistura sólida e 5 mL de água e mexeu-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.

Utilização de serpentinito como carga na composição do geopolímero

Foram testadas proporções mássicas de 25 e 50% de serpentinito.

25% de serpentinito - Preparo de 100 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos e uma placa quadrada): Misturou-se o material sólido até que ficou homogêneo nas proporções: 25 g de serpentinito e 37,5 g de metacaulim. Adicionou-se 37,5 g da solução ativadora padrão à mistura sólida e mexeu-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.

50% de serpentinito - Preparo de 100 g de material (2 corpos de prova cilíndricos pequenos e uma placa quadrada): Misturou-se o material sólido até que ficou homogêneo nas proporções: 50 g de serpentinito e 25 g de metacaulim. Adicionou-se 25 g da solução ativadora padrão à mistura sólida e 6 mL de água e mexeu-se até que sua consistência se mostrou adequada para moldar os corpos de prova.

Para todas as diferentes composições, adicionou-se a pasta geopolimérica em dois moldes cilíndricos pequenos (aproximadamente 35 g em cada) com auxílio de bastão e vibração. Para alguns materiais (os que foram produzidos em maior quantidade), a pasta foi adicionada também em moldes quadrados pequenos (5 cm x 5 cm x 1 cm). Todos os materiais foram desmoldados após 24 horas de cura e passaram por testes de resistência mecânica à compressão após 7 dias de cura.



3.7.2. Testes de resistência mecânica à compressão

Os ensaios de resistência mecânica à compressão foram realizados no laboratório de tratamento de minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG em uma prensa elétrica Engetotus para capacidade de até 100 toneladas. O ensaio foi adaptado da norma NBR 5738:2015. Na prensa é aplicada uma força em uniaxial passando pelas extremidades superior e inferior do corpo de prova. A força é aumentada gradativamente até que o corpo se rompa, sendo anotado a força de rompimento como F. A resistência a compressão é calculada pela equação 3.3:

$$R = \frac{F}{A} \text{ (Equação 3.3)}$$

Em que:

R = resistência à compressão do corpo (Mpa); F = força máxima (Kgf) e A = área da base do corpo de prova (cm²).

3.7.3. Testes de caracterização dos geopolímeros produzidos

Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG em um espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa espectral de 4000 a 550 cm⁻¹, 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X dos geopolímeros foram realizadas no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG. Os difratogramas de raios X (XRD) de amostras pulverizadas (<150 µm) foram adquiridos por um difratômetro Philips-PANalytical modelo PW3710, usando radiação CuKα e um monocromador de grafite, faixa 3 a 90 2θ/°, passo 0,02° 2θ tempo por contagem 3seg. Os difratogramas foram analisados e os picos característicos identificados utilizando o programa *Search Match*.



Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia de UFMG. Para a aquisição de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para a realização dos experimentos de espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS), foi utilizado o microscópio eletrônico FEI Quanta 3D FEG, equipado com um canhão de elétrons de emissão por efeito de campo (FEG). Para a aquisição de imagens de varredura, foi utilizada a tensão de aceleração de 5 kV, spot size de 4.5 e abertura de 30 μm . Para os experimentos de EDS, foi utilizada tensão de 15 kV, com abertura de 50 μm .



CAPÍTULO 4

4. OBTENÇÃO DE $Mg(OH)_2$ / MgO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE SERPENTINITO - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os procedimentos relatados nesta parte do trabalho foram realizados em parceria com duas empresas: Pedra Congonhas e RHI Magnesita. A Pedras Congonhas forneceu todas as amostras de serpentinito utilizadas, além de ter disponibilizado o seu laboratório e fornecido reagentes para a realização dos testes em escala maior. A RHI Magnesita foi responsável por alguns testes de caracterização de acordo com padrões industriais dos produtos produzidos e pela avaliação do potencial desses produtos como matéria prima para diferentes aplicações.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SERPENTINITO

Fluorescência de raios X (FRX)

A rocha serpentinito utilizada nas reações em menor escala em laboratório apresentou uma composição química, por análise de FRX (Fluorescência de raios X), de 41,05% de SiO_2 , 44,50% de MgO e 10,50% óxido de ferro, com pequenas concentrações de diversos outros metais entre eles Al, Ca, Ni e Mn, como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Análise das fases minerais presentes no serpentinito por FRX

Fase Mineral	Teor / %
MgO	44,50
SiO₂	41,05
Fe₂O₃	10,50
Al₂O₃	2,12
Cr₂O₃	1,40
NiO	0,26
SO₃	0,08
MnO	0,07
CaO	0,02



Difração de raios X (DRX)

As amostras de serpentinito (como recebida e calcinada a 700 °C) foram analisadas por difração de raios X para identificação das fases minerais presentes. A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X obtidos.

No difratograma de raios X do serpentinito (SERP) foram observados picos característicos das fases antigorita - $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (JCDPS 7-417), lizardita - $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (JCDPS 50-1625), talco - $Mg_3Si_4O_{11}H_2O$ (JCDPS 3-174) e magnetita - Fe_3O_4 (JCDPS 19-629). A magnetita é um mineral acessório e comumente encontrado em rochas ferro-magnesianas e metamórficas como o serpentinito [30, 33]. Para o serpentinito calcinado a 700 °C (SERP700), foi observada a formação das fases de silicato de magnésio não hidratadas: forsterita - Mg_2SiO_4 (JCDPS 4-768) e enstatita - $MgSiO_3$ (JCDPS 19-768), o que indica que, como já relatado na literatura [68], essa temperatura foi suficiente para a completa desidroxilação das fases hidratadas do serpentinito, já que elas não são mais observadas. Os picos da fase forsterita apresentam intensidade bem maior, indicando que o material é formado majoritariamente por essa fase, apresentando também pequena quantidade de enstatita. A fase referente a magnetita não é mais observada após a calcinação devido à sua oxidação. Dessa forma e de acordo com a literatura, acredita-se que o serpentinito decompõe nessa temperatura de acordo com a seguinte equação [34] :



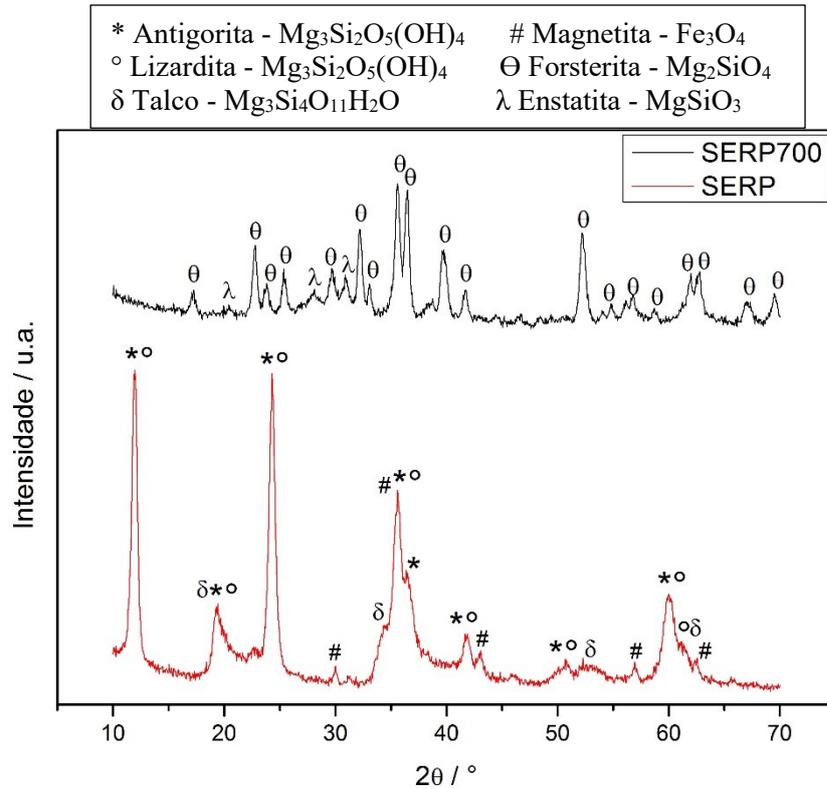


Figura 4.1 Difractogramas de raios X dos materiais SERP e SERP 700.

Perfil Termogravimétrico (TG)

A amostra de serpentinito foi caracterizada por análise térmica. A curva termogravimétrica desse material (Figura 4.2) mostrou uma perda de massa de aproximadamente 10% na faixa de temperatura entre 500 e 700 °C que pode ser atribuída à desidroxilação dos minerais constituintes dessa rocha, com uma perda de massa de água em decorrência da formação de novas fases de silicatos de magnésio não hidratados [9].

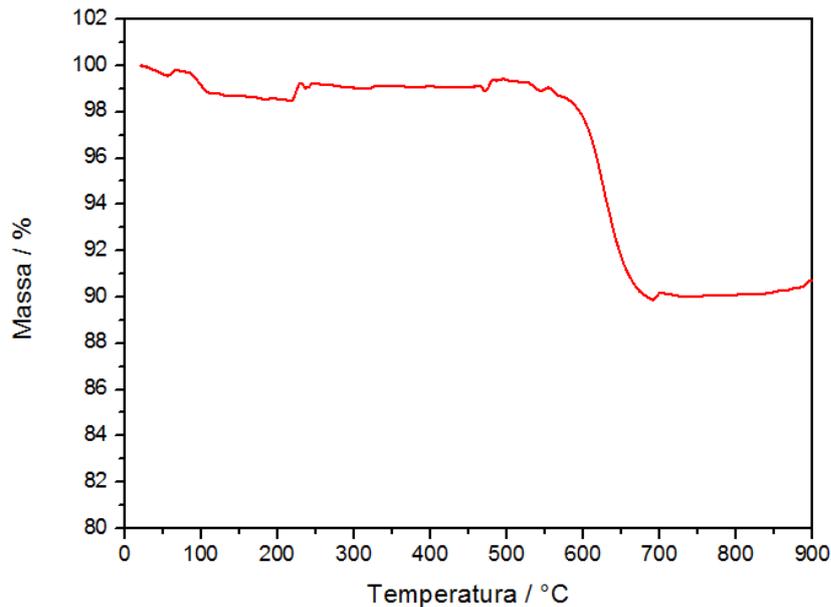


Figura 4.2 Curva termogravimétrica da amostra de serpentinito em atmosfera de N₂.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foi utilizada para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas dos materiais, bem como fazer o mapeamento dos elementos presentes nas amostras. As Figuras 4.3 a 4.6 mostram as imagens obtidas para o serpentinito (SERP) e o serpentinito calcinado (SERP700). Observa-se que ambos os materiais são bem heterogêneos e apresentam partículas de tamanhos variados. O mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença de, principalmente, magnésio, silício, oxigênio e ferro, sendo que nas imagens são mostrados o mapeamento desses elementos nas cores verde, amarela, azul e lilás, respectivamente. Não são observadas mudanças morfológicas evidentes de um material em relação ao outro.

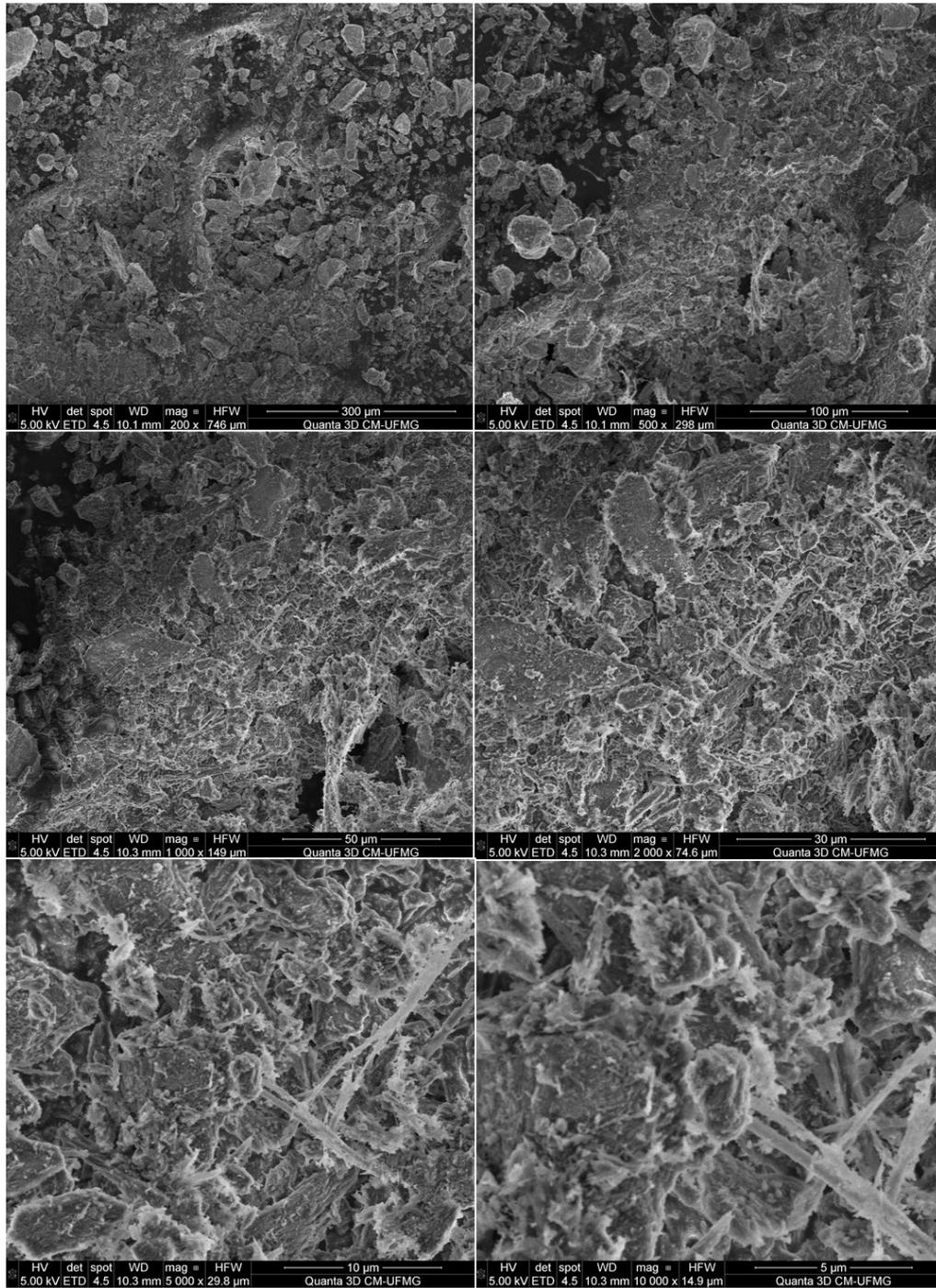


Figura 4.3 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do serpentinito.

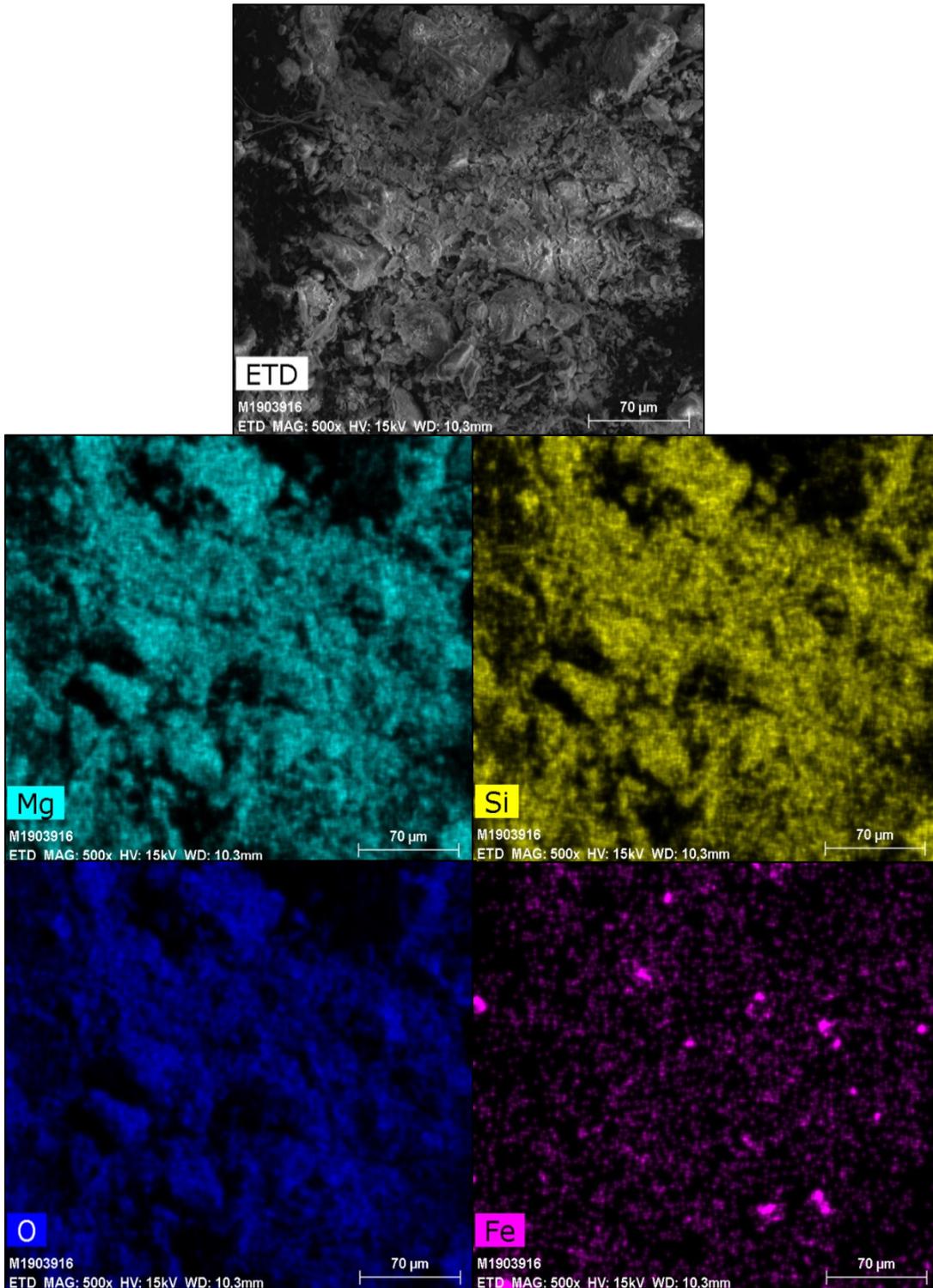


Figura 4.4 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos do serpentinito.

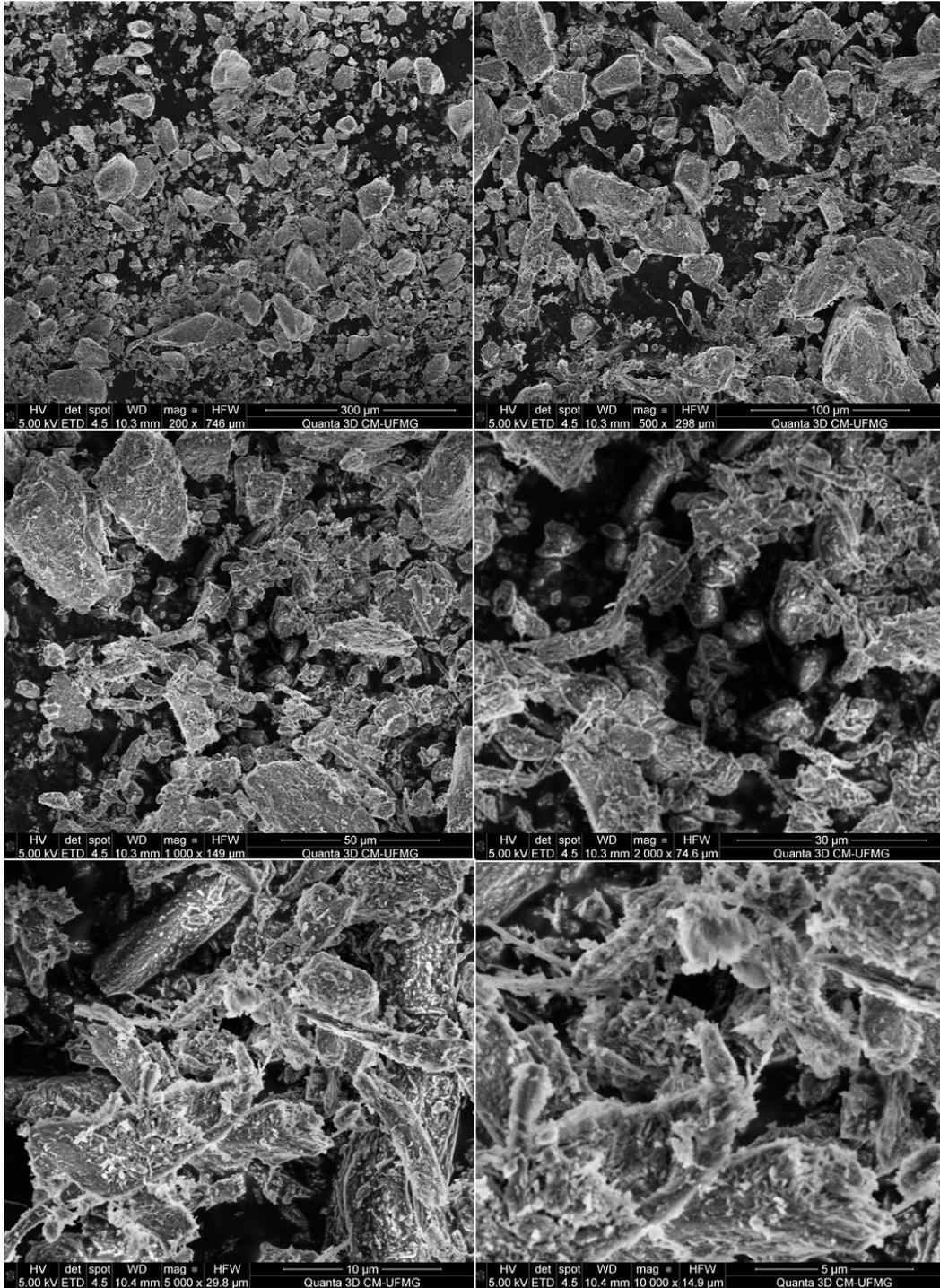


Figura 4.5 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) do serpentinito calcinado a 700 °C.

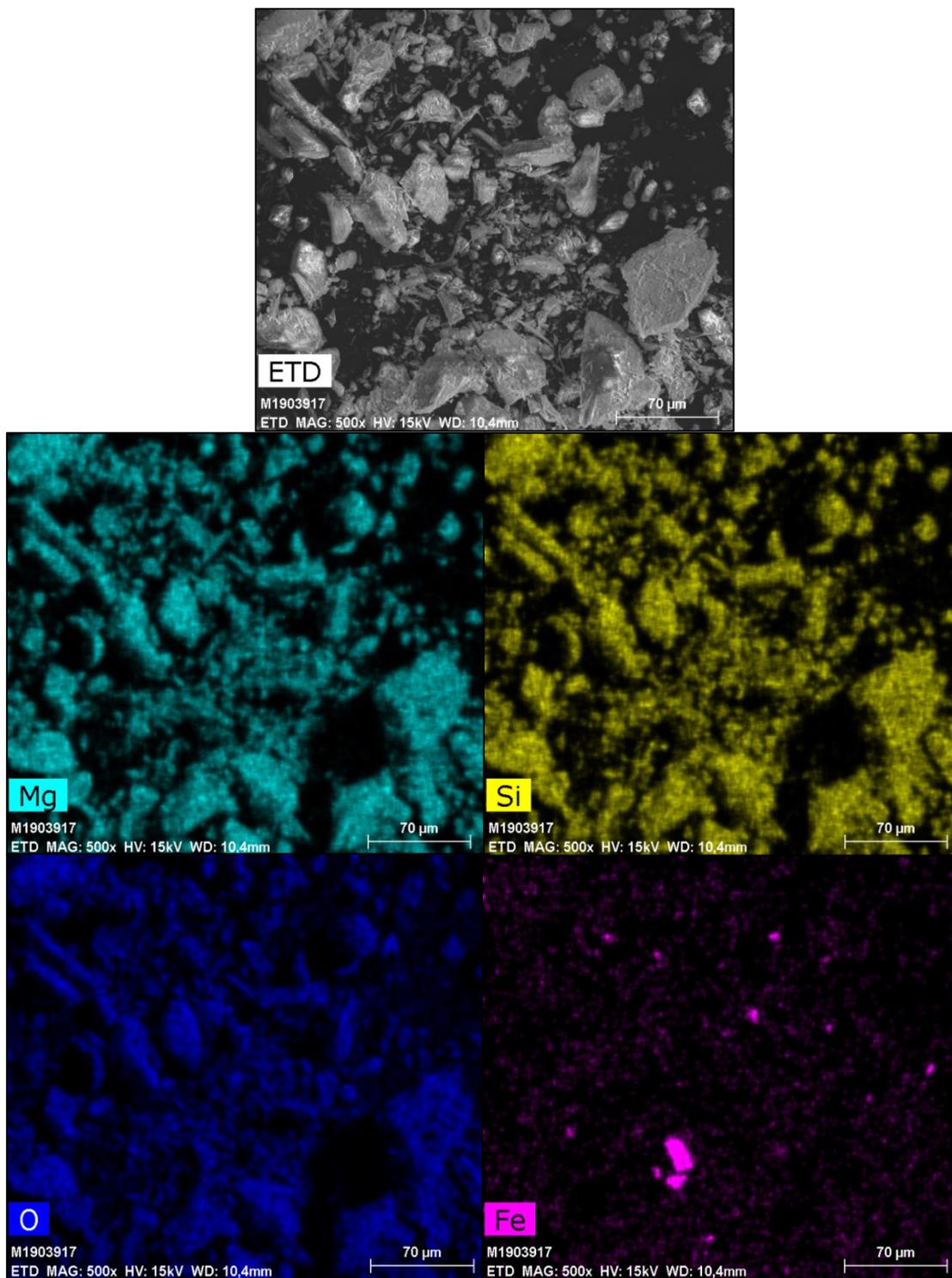


Figura 4.6 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos do serpentinito calcinado a 700 °C.

4.2. REAÇÃO DO SERPENTINITO COM NaOH - ROTA HIDROTÉRMICA

O primeiro processo de tratamento do serpentinito com NaOH neste trabalho foi a rota hidrotérmica, na qual o serpentinito é misturado com solução de NaOH em um sistema fechado sob pressão (autoclave) e temperatura de 200 °C. Desse processo esperava-se obter dois produtos: o hidróxido de magnésio, na forma sólida, e o silicato de sódio, em solução, como mostrado na Figura 4.7. A equação química a seguir representa os resultados esperados da reação do serpentinito com NaOH nessas condições:

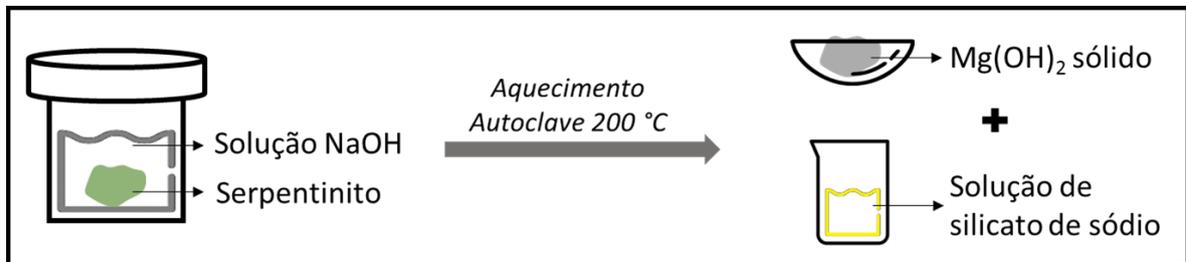
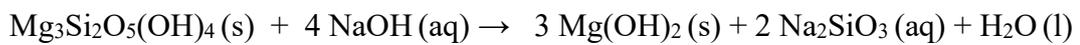


Figura 4.7 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica e produtos esperados.

Com a intenção de se obter os melhores resultados, foram testadas algumas variáveis como a quantidade de NaOH utilizada (concentração e volume de solução) e tratamento prévio do mineral serpentinito. Os diferentes procedimentos realizados e as amostras obtidas estão esquematizados na Figura 4.8.

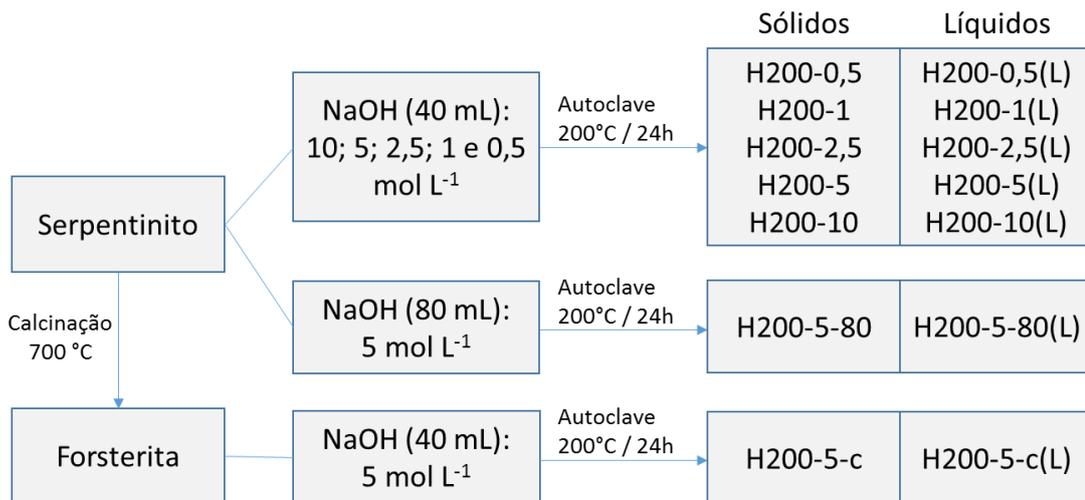


Figura 4.8 Esquema representativo dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica e produtos obtidos.

A Tabela 4.2 apresenta as quantidades em massa de serpentinito utilizadas nas reações hidrotérmicas com NaOH e as quantidades de sólido teóricas calculadas e as obtidas após as reações e secagem dos sólidos. Além disso, a tabela apresenta também a diferença de massa inicial e final, que representa a massa de material que foi solubilizada na reação. A Figura 4.9 apresenta os valores dos balanços de massa para cada reação em porcentagem.

Observa-se que o aumento da concentração de NaOH levou à um aumento da massa perdida e, conseqüentemente, diminuição da massa final obtida. O que indica que o aumento da concentração de NaOH leva a uma maior diluição da sílica dos materiais. O material H200-10 é o que apresenta os resultados mais próximos dos teóricos calculados.

Tabela 4.2 Balanço de massa das reações via rota hidrotérmica do serpentinito com NaOH

Amostra	Massa inicial (M_i) / g	Massa final (M_f) / g	Diferença $M_i - M_f$ / g
Teoria	0,3000	0,1900	0,1100
H200-10	0,3006	0,1604	0,1402
H200-5	0,3022	0,2468	0,0554
H200-2,5	0,3014	0,2684	0,0330
H200-5-80	0,3000	0,2409	0,0591
H200-5-c	0,3002	0,2387	0,0615

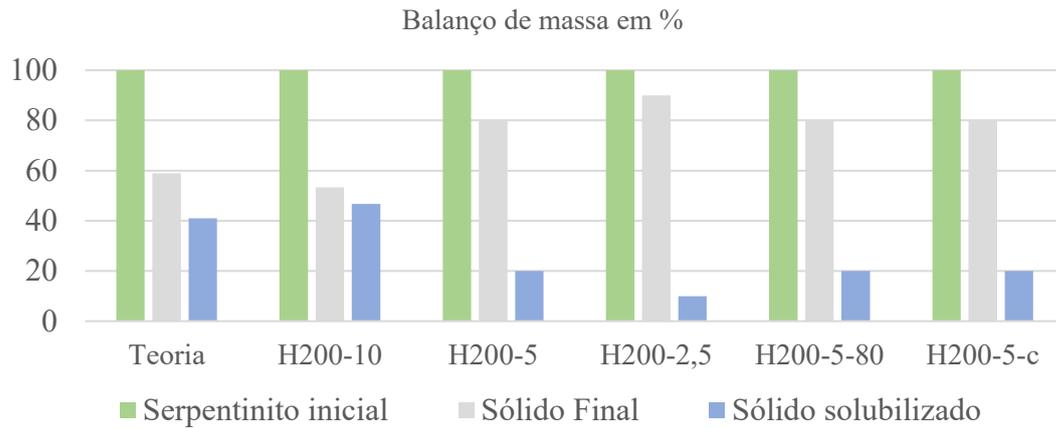


Figura 4.9 Balanço de massa em porcentagem das reações via rota hidrotérmica do serpentinito com NaOH

4.2.1. Caracterização dos produtos da reação via rota hidrotérmica

Os materiais sólidos obtidos após as reações do serpentinito com as soluções de hidróxido de sódio foram analisados por difração de raios X com o objetivo de se identificar as fases minerais presentes nos materiais.

A Figura 4.10 apresenta os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos após o tratamento do serpentinito com soluções (40 mL) de NaOH de 0,5; 1; 2,5; 5 e 10 mol L⁻¹ em autoclave a 200 °C por 24 horas e após lavagem, e o difratograma do serpentinito (SERP) para comparação.

Pelos difratogramas observa-se que não houve modificações evidentes nos materiais H200-0,5 e H200-1 (tratados com soluções de NaOH 0,5 e 1 mol L⁻¹, respectivamente), já que as únicas fases observadas são as fases também presentes no serpentinito.

No difratograma do material H200-2,5 observa-se, com picos de pequena intensidade, a presença de uma nova fase, a brucita (hidróxido de magnésio - Mg(OH)₂), que torna-se bem mais evidente no material H200-5. Já no difratograma do material H200-10 observa-se o desaparecimento total das fases referentes ao serpentinito, e com intensidades bem mais altas os picos referentes a fase brucita, o que indica que o material é composto majoritariamente por essa fase. Além disso, com o desaparecimento das fases do serpentinito, é possível observar os picos da fase magnetita com maior evidência, já que há concentração dessa fase no material. Para simplificar, as fases referentes ao serpentinito não foram indicadas nos difratogramas.

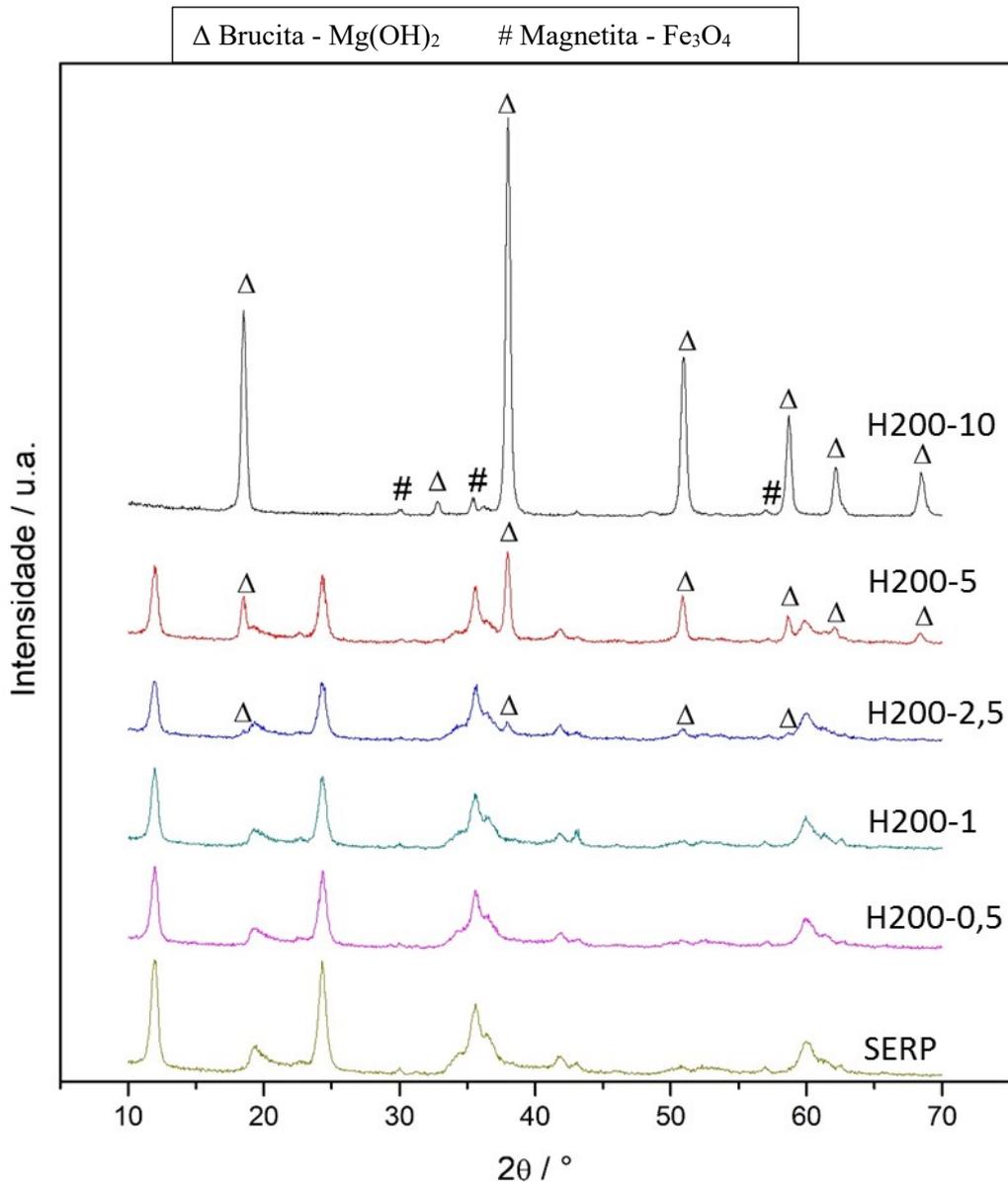


Figura 4.10 Difratogramas de raios X dos materiais H200-10, H200-5, H200-2,5, H200-1, H200-0,5 e SERP.

Esses resultados indicam que o aumento da concentração das soluções de NaOH utilizadas nas reações levam a uma solubilização da sílica do mineral serpentinito, sendo que com a utilização de uma solução de 10 mol L^{-1} obtém-se um resultado satisfatório já que as únicas fases cristalinas observadas no sólido são de hidróxido de magnésio e, em pequena quantidade, magnetita.

A razão entre os valores das intensidades do pico mais intenso da fase do hidróxido de magnésio ($2\theta=38,05^\circ$) e do pico mais intenso de uma das fases do serpentinito ($2\theta=24,30^\circ$) foi utilizada para estimar o grau de extração do $Mg(OH)_2$ da rocha serpentinito, com o aumento da concentração da solução de NaOH utilizada. Para a amostra H200-10 não foi possível fazer

o cálculo já que ela não apresenta os picos referentes às fases do serpentinito. Os valores obtidos encontram-se no gráfico da Figura 4.11.

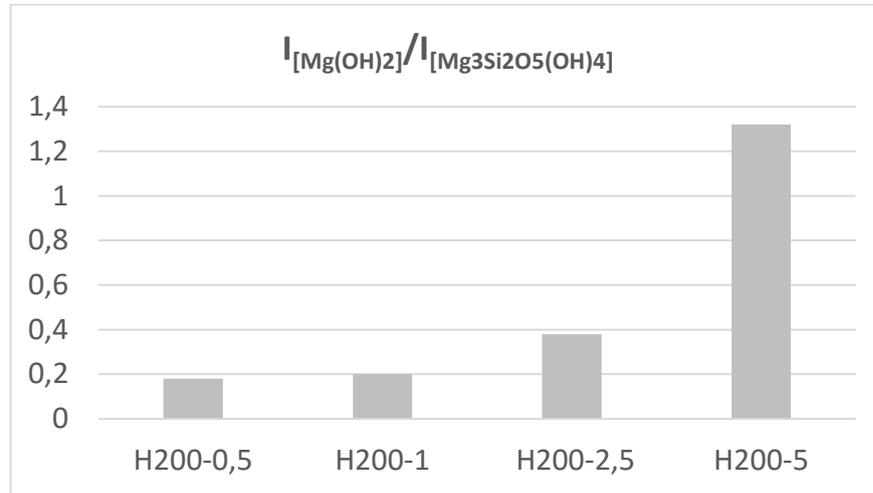


Figura 4.11 Fração do valor da intensidade do pico $2\theta=38,05^\circ$ da fase $Mg(OH)_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.11, o aumento da concentração da solução de NaOH aumenta drasticamente a solubilização da sílica no serpentinito. Considerando-se que nessas condições o serpentinito reage com o NaOH pela seguinte equação:



a quantidade estequiométrica de NaOH necessária para reagir 0,30 g de serpentinito seria de 0,17 g. Considerando-se a utilização de 40 mL de solução, como foi o caso deste trabalho, seria necessária uma solução de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Neste trabalho foram utilizadas soluções de NaOH 0,5 a 10 mol L^{-1} , e só foram obtidos resultados satisfatórios de solubilização de silicato com a utilização de solução NaOH 10 mol L^{-1} , o que indica que a proporção estequiométrica teórica não é suficiente para reagir com o serpentinito, sendo necessário um excesso muito grande de NaOH, provavelmente devido à alta estabilidade das fases de silicato de magnésio hidratadas presentes na rocha serpentinito.

O processo de produção de silicato de sódio a partir da reação hidrotérmica de SiO_2 com solução de NaOH em uma autoclave, em alta temperatura e pressão, já vem sendo utilizado. *Foletto et al.* utilizaram cinza de casca de arroz (94,4% em massa de SiO_2) para obtenção de silicato de sódio a partir de uma reação hidrotérmica em autoclave. A utilização de uma fração molar de 2:1 de NaOH: SiO_2 , temperatura de $200^\circ C$ e tempo de 20 minutos de reação em autoclave foi suficiente para a conversão de 94% da sílica em silicato de sódio [11].

Blencoe *et al.* publicaram uma patente que trata de um processo de carbonatação de silicatos metálicos para sequestro de CO₂ a longo prazo. Um dos materiais estudados por eles é o serpentinito, e uma das etapas do processo consiste na reação dessa rocha com NaOH para produzir Mg(OH)₂ e silicato de sódio, em um processo hidrotérmico em alta temperatura e pressão. Apesar de não ter sido explicitada a quantidade de NaOH utilizada, eles deixaram claro que são utilizadas soluções muito concentradas, compreendendo, em massa, cerca de 30 a 80% de NaOH [46].

Dessa forma, acredita-se que na reação com o serpentinito é necessária uma quantidade muito maior de NaOH devido à forma como a sílica está inserida na estrutura dos minerais.

Os testes anteriores mostraram que o melhor resultado é obtido com solução de NaOH 10 mol L⁻¹. Porém, a utilização de soluções de NaOH muito concentradas pode gerar alguns problemas de trabalho como ataque ao reator devido à grande basicidade. Com base nos resultados obtidos anteriormente e no problema de se trabalhar com solução de NaOH muito concentrada, foi estudado o efeito do volume da solução de NaOH. Decidiu-se manter a quantidade em mol de NaOH na solução, porém dobrou-se o volume de solução utilizada. Dessa forma, foi realizada uma reação utilizando solução de NaOH 5 mol L⁻¹ porém o volume foi aumentado de 40 mL para 80 mL, e as demais condições foram mantidas.

A Figura 4.12 apresenta o difratograma do material obtido utilizando maior volume de NaOH (H200-5-80) e do material H200-5 e serpentinito para comparação. Para simplificar, as fases referentes ao serpentinito não foram indicadas nos difratogramas.



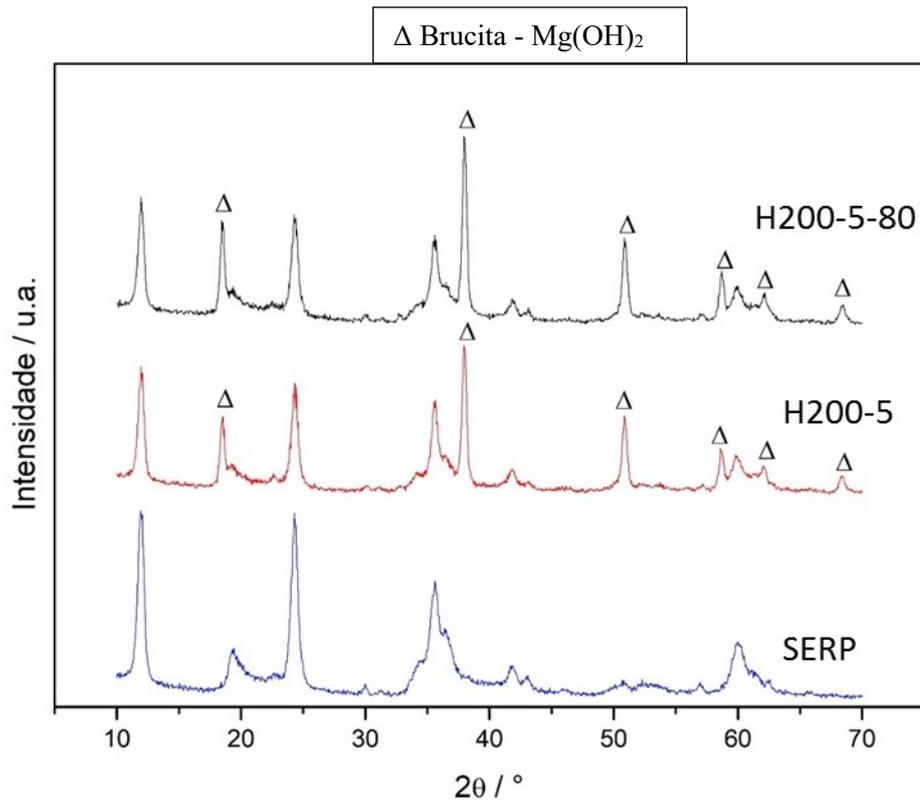


Figura 4.12 Difratoogramas de raios X dos materiais H200-5, H200-5-80 e SERP.

Novamente, foi calculada a fração das intensidades dos picos $2\theta=38,05^\circ/2\theta=24,30^\circ$ e os valores obtidos encontram-se no gráfico da Figura 4.13. Esses valores indicam que houve um aumento da extração do hidróxido de magnésio com a utilização de um volume maior de solução (o dobro de solução), porém, o aumento é muito pequeno quando comparado com a utilização de soluções com maior concentração de NaOH (10 mol L^{-1}).

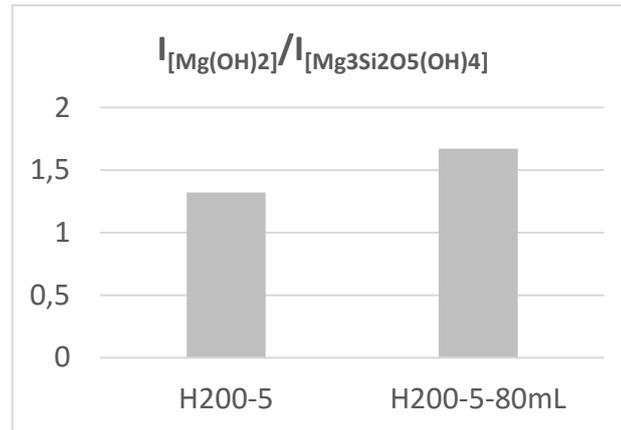
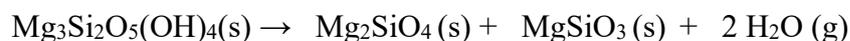


Figura 4.13 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=38,05^\circ$ da fase $Mg(OH)_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Outro parâmetro que foi avaliado foi o efeito do material de partida. Para isso, foi utilizada a amostra de serpentinito calcinada previamente a $700^\circ C$ por 3 horas. Como mostrado no tópico 3.1 deste trabalho, o serpentinito decompõe na temperatura de $700^\circ C$ formando as fases não hidroxiladas forsterita (majoritariamente) e enstatita, de acordo com a seguinte equação [34]:



Estudos da literatura relatam que o serpentino tratado termicamente (obtendo fases desidroxiladas) é mais reativo do que o serpentinito não tratado (fases hidroxiladas) [46]. Dessa forma, esse teste teve como objetivo avaliar se a modificação da estrutura do silicato de magnésio poderia influenciar na solubilização da sílica pelo hidróxido de sódio e consequentemente a liberação de hidróxido de magnésio. A amostra de serpentinito calcinada foi utilizada na reação com uma solução de $NaOH$ 5 mol L^{-1} e as demais condições foram mantidas (temperatura de $200^\circ C$ e tempo de reação de 24 horas).

A Figura 4.14 apresenta o difratograma do material obtido após a reação utilizando o serpentinito calcinado previamente como material de partida (H200-5-c) e dos materiais H200-5 e serpentinito para comparação. No difratograma do material H200-5-c observa-se os picos referentes à fase antigorita do serpentinito e os picos referentes à fase brucita. Os picos referentes a fase forsterita não aparecem porque na reação possivelmente ocorre a reidratação da fase forsterita que não reagiu, formando a antigorita. Observa-se também que os picos referentes à fase brucita apresentam maior intensidade no material H200-5-c do que no H200-5, o que é confirmado pelo cálculo das frações dos picos $2\Theta=38,05^\circ/2\Theta=24,30^\circ$, cujos valores se encontram no gráfico da Figura 4.15.

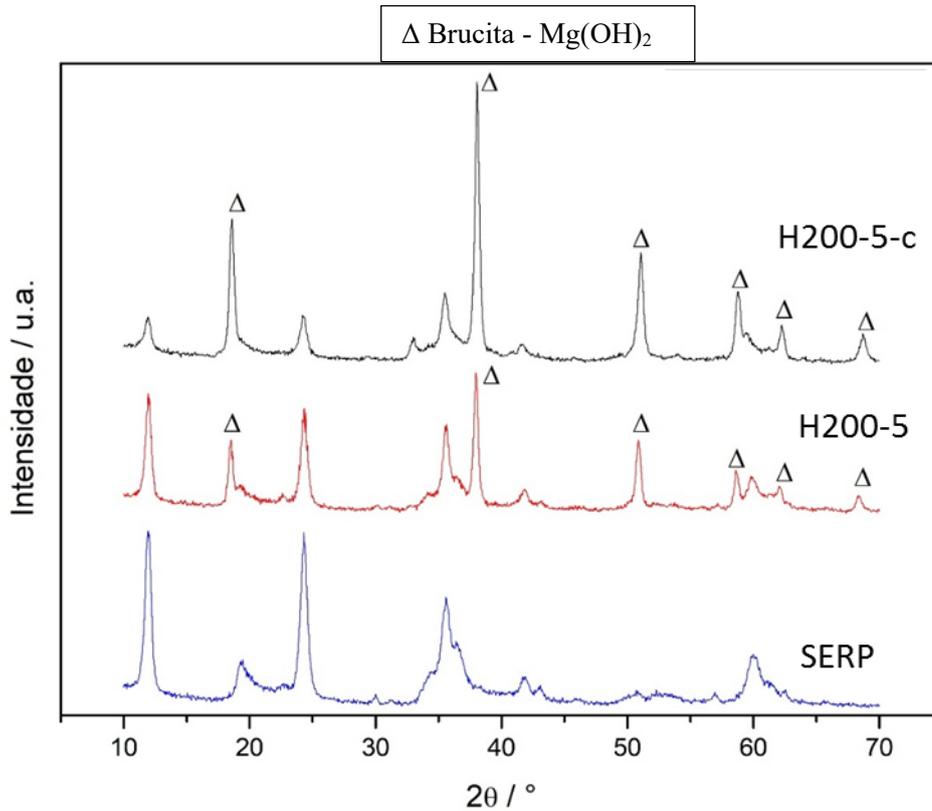


Figura 4.14 Difractogramas de raios X dos materiais H200-5-c, H200-5 e SERP.

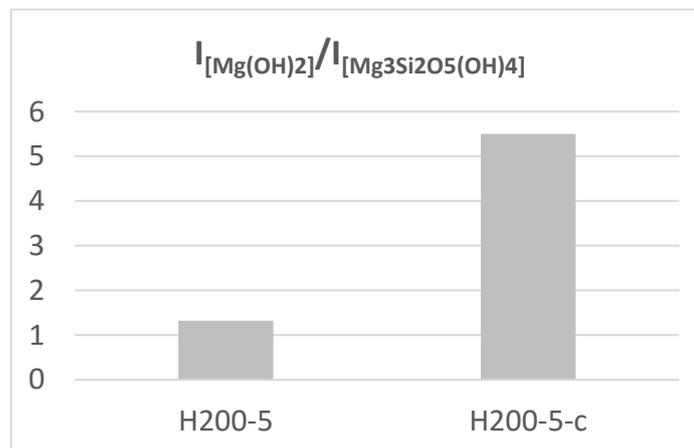


Figura 4.15 Fração do valor da intensidade do pico $2\theta=38,05^\circ$ da fase $Mg(OH)_2$ sobre o valor da intensidade do pico $2\theta=24,30^\circ$ da fase $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$.

Esses resultados indicam que a utilização do serpentinito calcinado nas reações com NaOH leva a melhores resultados do que a utilização do serpentinito não tratado, o que confirma os testes relatados na literatura de que o serpentinito tratado termicamente (fases desidroxiladas,

especialmente forsterita) é mais reativo do que o serpentinito não tratado. A Figura 4.16 mostra as estruturas do serpentinito e da forsterita. A estrutura do serpentinito consiste em camadas octaédricas de MgO_6 ligadas a camadas tetraédricas de SiO_4 [34], enquanto a estrutura da forsterita consiste em tetraedros de sílica isolados ligados entre si por octaedros de magnésio [69].

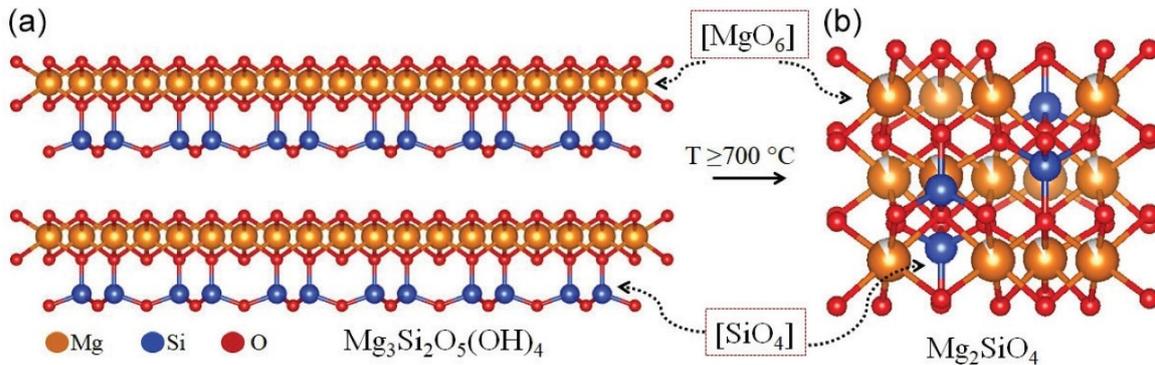


Figura 4.16 Estruturas do (a) serpentinito e da (b) forsterita [34].

Embora a utilização do serpentinito calcinado tenha levado a melhores resultados quando comparado com a utilização do serpentinito não tratado, a calcinação prévia do material representa a adição de uma operação unitária ao processo, o que industrialmente pode inviabilizar a sua utilização pois aumenta o custo da produção. Além disso, a reação com serpentinito não tratado e solução de NaOH 10 M levou a melhores resultados do que a reação do serpentinito calcinado e solução NaOH 5 M, e é mais viável a utilização de solução mais concentrada do que a adição de uma operação ao processo. Dessa forma, dentre os resultados obtidos pela rota hidrotérmica, pode-se considerar que as melhores condições foram de obtenção do material H200-10.

Comparando-se os resultados obtidos pela técnica de fluorescência de raios X do serpentinito (composição principal do serpentinito: 41,0% de SiO_2 , 44,5% de MgO e 10,5% óxido de ferro) e o balanço de massa mostrado na Figura 4.9, espera-se que da massa total de material utilizada na reação, 41,0% solubilize, resultando em um sólido final com massa de 59,0% referente à massa inicial utilizada (valores teóricos do gráfico da imagem).

Observa-se que o aumento da concentração de NaOH levou a um aumento da massa perdida e, conseqüentemente, diminuição da massa final obtida. O que indica que o aumento da concentração de NaOH leva a uma maior diluição da sílica dos materiais. Além disso, o material H200-5-c apresentou maior perda de massa do que o material H200-5, o que indica

que a utilização do serpentinito calcinado como material de partida também levou a maior diluição da sílica.

Na reação de obtenção do sólido H200-10 houve uma perda de massa de 46,7%, valor de perda maior do que a esperada no caso de total solubilização da sílica, isso aconteceu devido às perdas de massa do sólido no processo. Porém, essa grande perda de massa juntamente com os resultados observados pela análise de DRX indicam que possivelmente houve total diluição da sílica nessa reação, resultando em um sólido composto majoritariamente por hidróxido de magnésio e óxido de ferro.

A Figura 4.17 mostra o perfil termogravimétrico para as amostras H200-10; H200-5; H200-2,5; H200-1 e H200-0,5. O perfil termogravimétrico da brucita pura é caracterizado pela observação de uma perda de massa mais evidente de aproximadamente 31% na faixa de temperatura de 350-400 °C correspondente a eliminação de H₂O da estrutura do hidróxido de magnésio Mg(OH)₂ formando o óxido de magnésio MgO, de acordo com a seguinte equação [70]:



A análise da curva termogravimétrica dos materiais H200-10, H200-5 e H200-2,5 mostra uma perda de massa na faixa de 350-400 °C de 23%, 3% e 1% respectivamente, relacionada a desidratação da brucita, o que indica a presença dessa fase nesses materiais. Nos materiais H200-1 e H200-0,5 essa perda de massa não é observada.

Foram observadas pequenas perdas de massa nos materiais por volta de 200-300 °C que podem estar relacionadas à presença de H₂O e CO₂ fisissorvido na superfície desses materiais. Nos materiais H200-10 e H200-5 foi observada também uma pequena perda de massa por volta de 450-500 °C que pode estar relacionada à presença de água de hidratação interna em consequência da possível presença de MgCO₃ [33].

As perdas de massa observadas nos materiais por volta de 500 a 850 °C estão relacionadas à desidroxilação dos minerais constituintes do serpentinito, com perdas de massa de água de 8-10% em decorrência da formação de novas fases de silicatos de magnésio não hidratados [9, 34]. Essas perdas não são observadas no material H200-10, o que indica que não há serpentinito na composição desse material.

No material H200-10 é observado um ganho de massa de aproximadamente 3% entre 200 e 350 °C relacionado a oxidação da magnetita em hematita [71, 72].

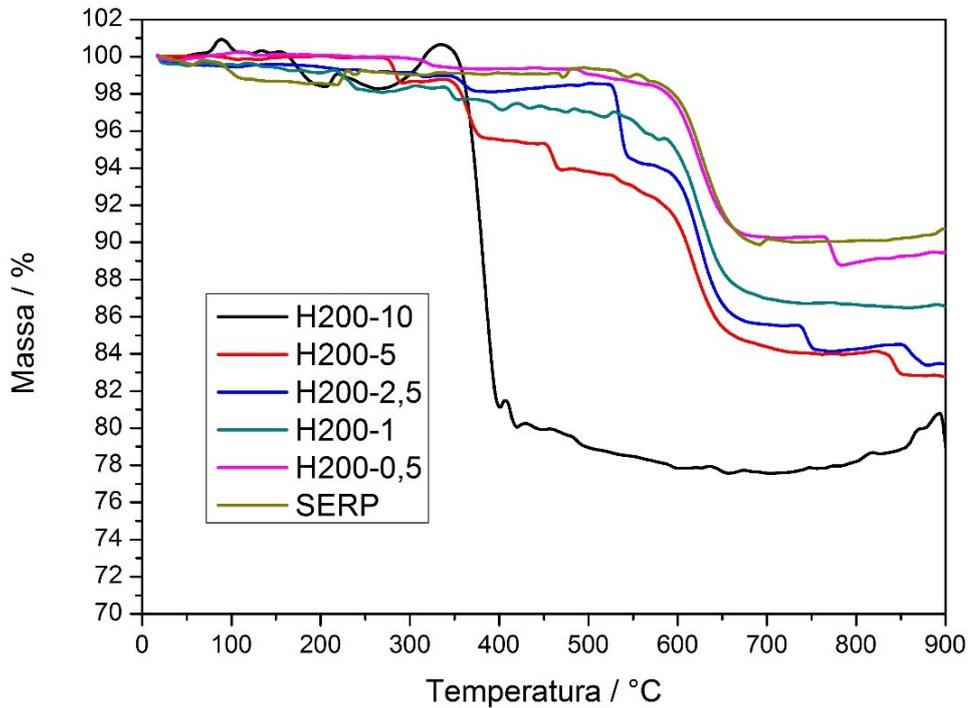


Figura 4.17 Curvas termogravimétricas das amostras H200-10, H200-5, H200-2,5, H200-1 e H200-0,5.

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica indicam que, como esperado, o aumento da concentração de NaOH usado nas reações leva a um aumento da perda de massa referente à desidroxilação do hidróxido de magnésio. Esses resultados corroboram os resultados anteriores, de que o aumento da concentração levam a uma maior obtenção de hidróxido de magnésio.

Para o material H200-10, houve uma perda de massa de 23% relacionada à desidroxilação da brucita. Como o perfil termogravimétrico da brucita pura é caracterizado pela observação de uma perda de massa de aproximadamente 31% relacionado à sua desidroxilação, por esses resultados estima-se que o material H200-10 é composto por aproximadamente 74% de brucita (valor próximo do esperado pelos resultados do balanço de massa considerando a presença de impurezas no serpentinito). Já para o material H200-5, houve uma perda de massa de 3%, indicando que o material é composto por aproximadamente 10% de brucita.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) foi utilizada para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas dos materiais sintetizados, bem como fazer o

mapeamento dos elementos presentes nas amostras. As Figura 4.18 a 4.23 mostram as imagens obtidas para os materiais H200-2,5; H200-5 e H200-10. Observa-se que os materiais H200-2,5 e H200-5 são bem heterogêneos e apresentam partículas de tamanhos variados, com faixas de dimensão que variam de 5 a 150 μm . Já o material H200-10 é mais homogêneo que os demais, e apresenta tamanhos de partículas menores.

O mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença de principalmente magnésio, silício, oxigênio e ferro, sendo que nas imagens são mostrados o mapeamento desses elementos nas cores verde água, amarela, azul escuro e lilás, respectivamente. Para o material H200-2,5, o mapeamento dos elementos é muito parecido com o do serpentinito, mostrado anteriormente. O mapeamento do silício é totalmente coincidente com o do magnésio, e há uma grande concentração de partículas de silício em todo o material. Já no mapeamento do material H200-5, observa-se que em alguns pontos o mapeamento do magnésio não coincide com o do silício, o que pode indicar a presença de partículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Para o material H200-10, comparando-se o mapeamento do magnésio e do silício, observa-se que para o magnésio a cor indicativa é espessa e contínua, enquanto o mapeamento do silício é pontilhado. Esse efeito pontilhado acontece nos mapeamentos de EDS e indica que a concentração do elemento naquela região é muito baixa. A diferença na morfologia das partículas e o mapeamento do H200-10 quando comparado aos demais materiais indica que esse material é composto majoritariamente por magnésio, possivelmente na forma de hidróxido de magnésio, como observados nos testes anteriores.

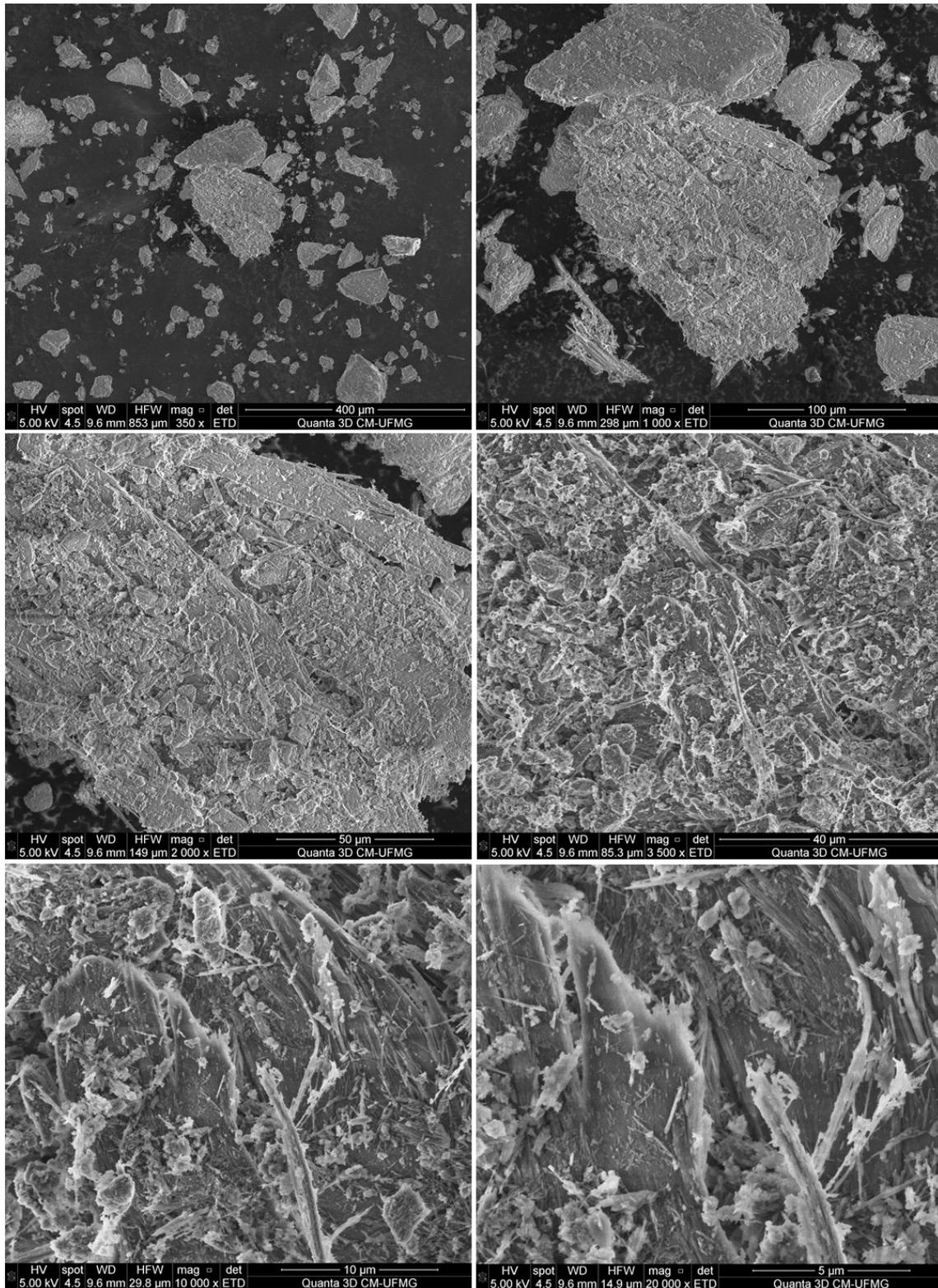


Figura 4.18 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra H200-2,5.

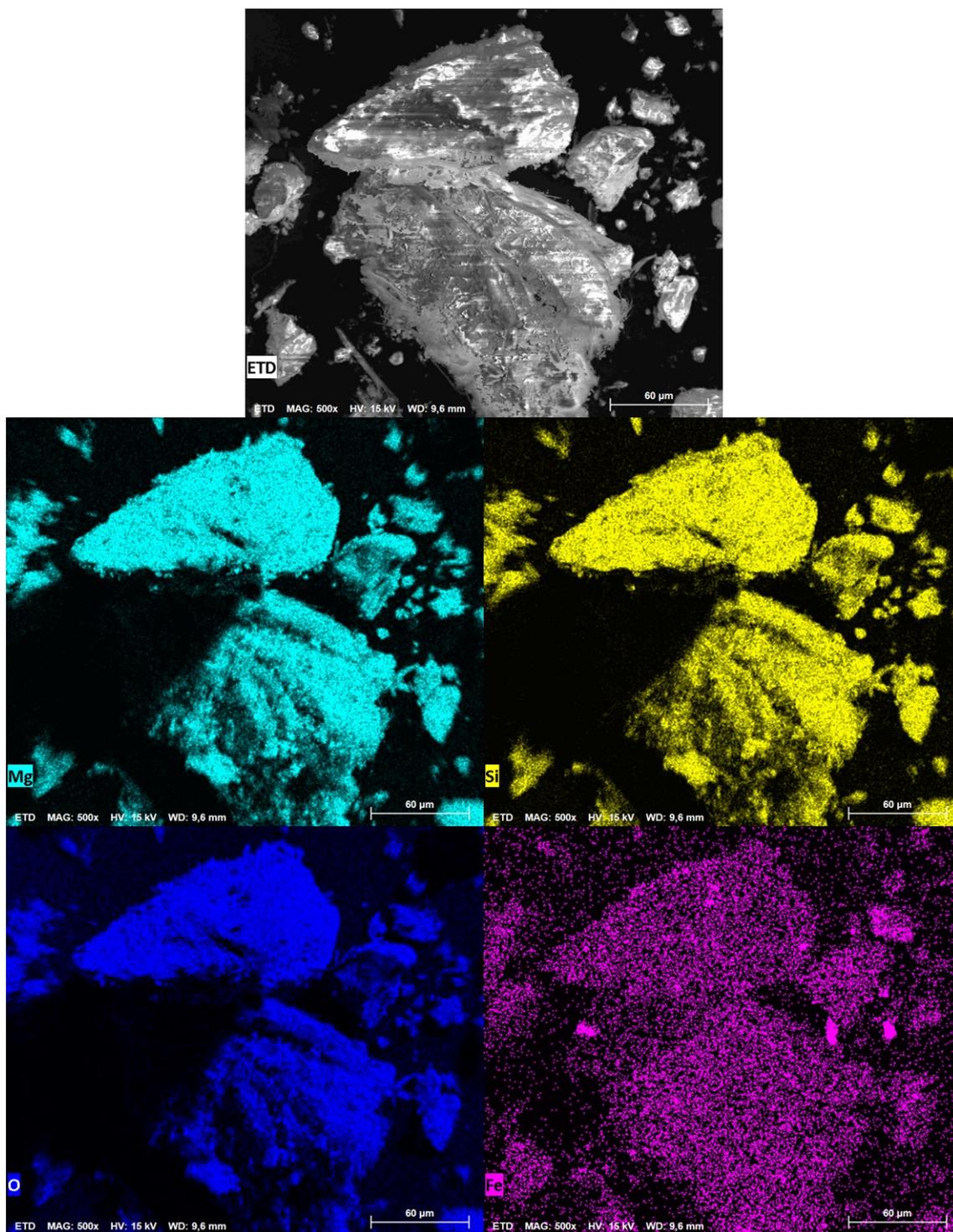


Figura 4.19 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-2,5.

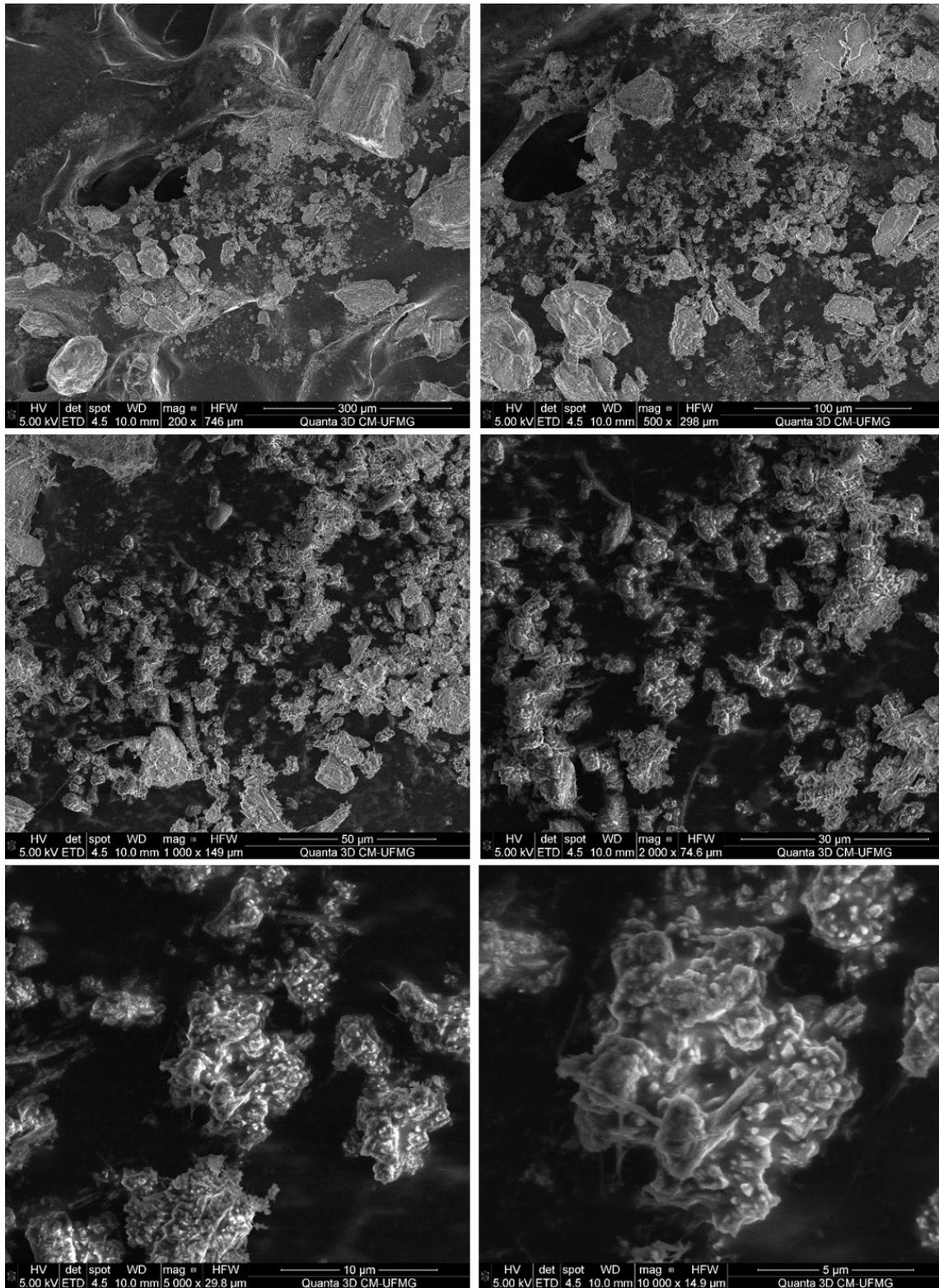


Figura 4.20 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) da amostra H200-5.

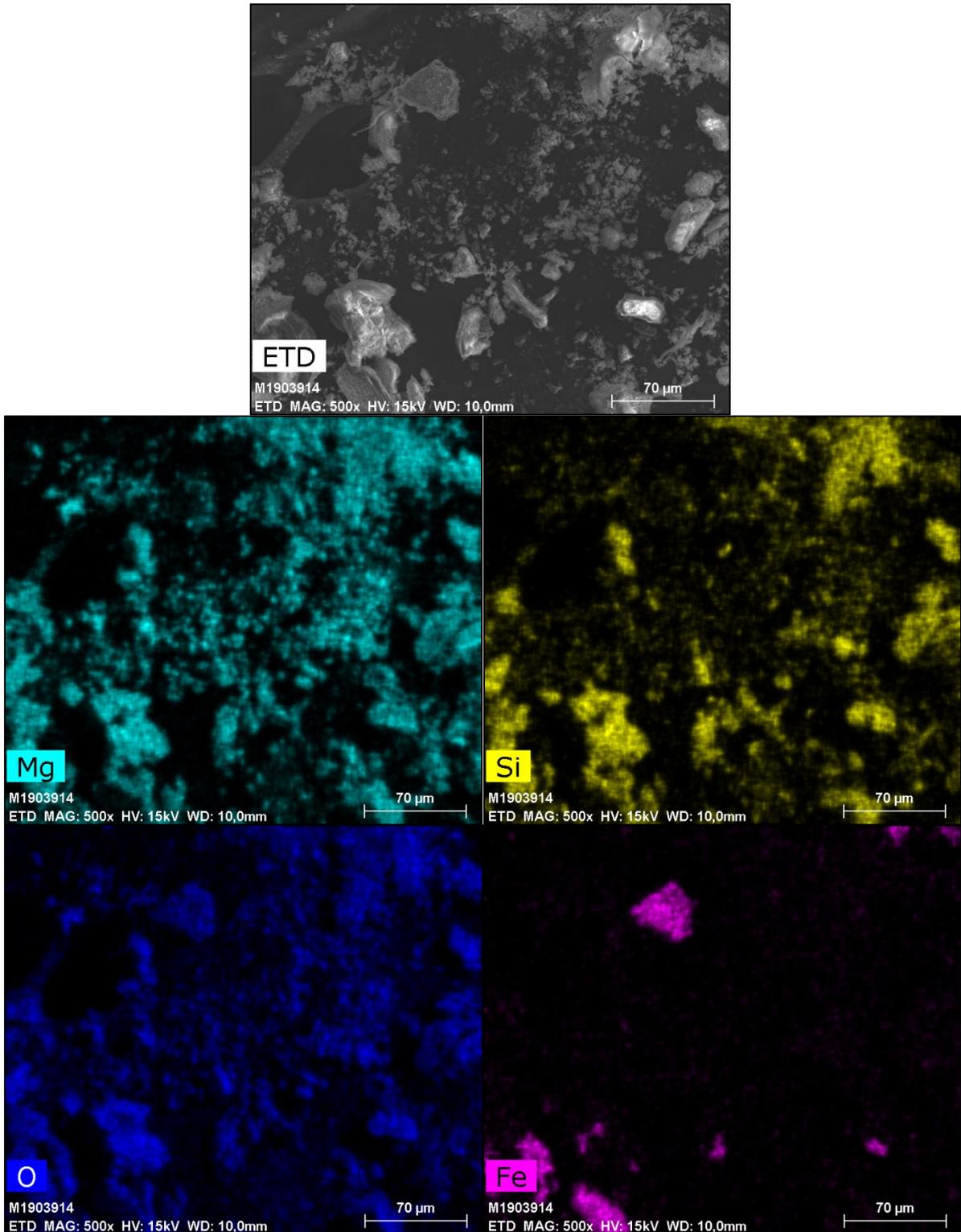


Figura 4.21 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-5.

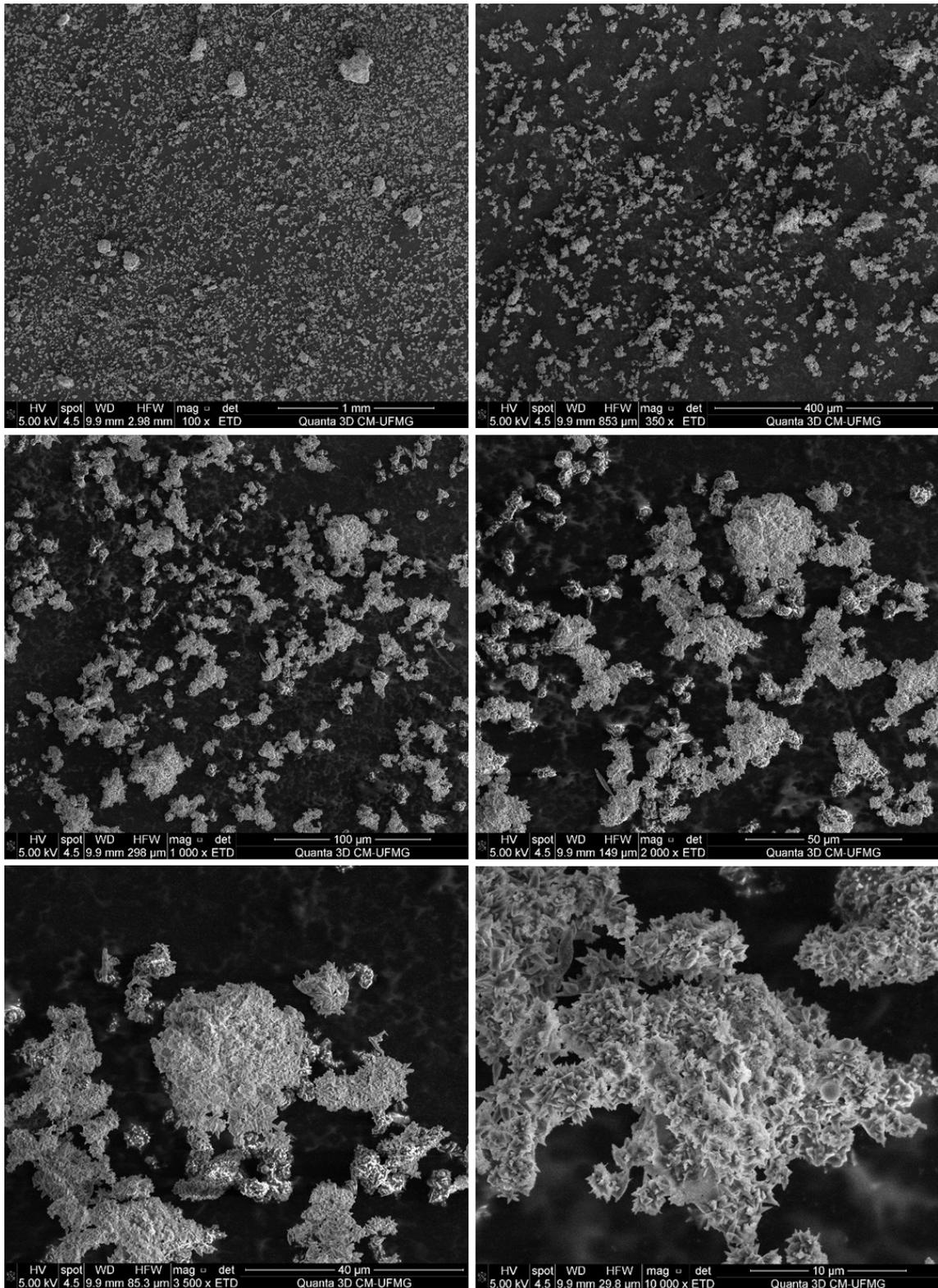


Figura 4.22 Imagens de MEV com diferentes ampliações (1000 a 10 μ m) da amostra H200-10.

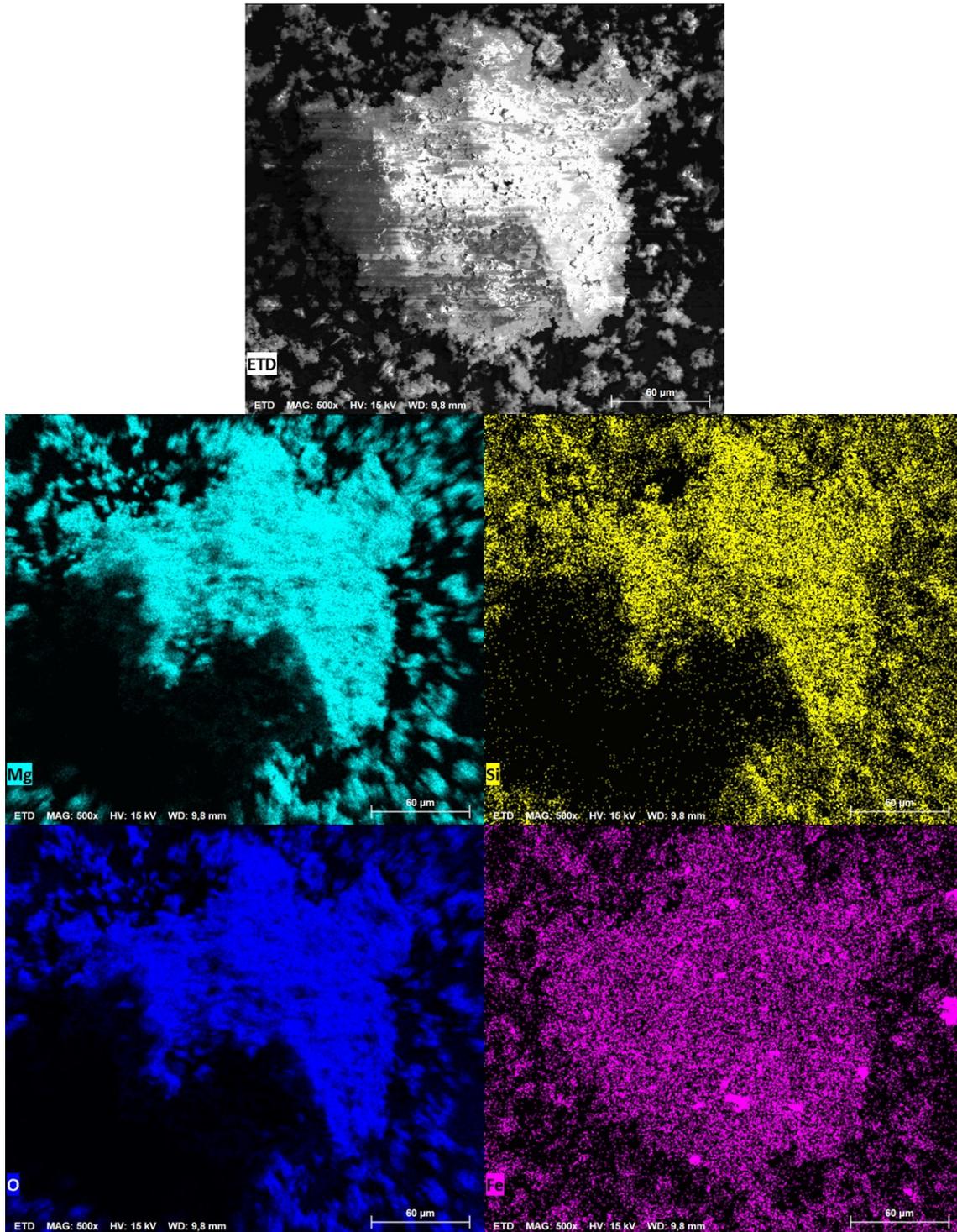


Figura 4.23 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra H200-10.

Determinação dos teores de Na₂O e SiO₂ nos líquidos obtidos

As soluções de silicato de sódio são constituídas por Na₂O e SiO₂ cujos teores podem variar. Dessa forma, as frações líquidas obtidas nas reações hidrotérmicas do serpentinito com NaOH 10 mol L⁻¹ (H200-10(L)) e 5 mol L⁻¹ (H200-5(L)) foram analisadas por titulação para determinação dos teores de Na₂O e SiO₂ através do experimento descrito na parte experimental, e os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.3. Os materiais H200-2,5(L), H200-1(L) e H200-0,5(L) não puderam ser analisados por esse procedimento devido à concentração muito baixa de SiO₂.

Tabela 4.3 Teores de Na₂O e SiO₂ nos líquidos obtidos nas reações do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica

Amostra	% Na₂O	% SiO₂	Massa total do líquido / g	Quantidade Na₂O / g	Quantidade SiO₂ / g
H200-10(L)	22,65	0,25	50,09	11,34	0,12
H200-5(L)	13,87	0,08	42,83	5,94	0,03

De acordo com os valores obtidos pela fluorescência de raios X, espera-se que a composição de 0,3 g de serpentinito seja de 0,12 g de SiO₂, 0,13 g de MgO e 0,03 g de óxido de ferro.

Observa-se que a quantidade de SiO₂ no líquido H200-10(L) é de exatamente 0,12 g, o que indica que na reação com NaOH 10 mol L⁻¹ houve total solubilização da sílica. Já na reação com NaOH 5 mol L⁻¹ houve solubilização de apenas 0,03 g de sílica. As quantidades de Na₂O também são compatíveis com as utilizadas nas reações, já que o teor de Na₂O no material H200-10(L) é de aproximadamente o dobro do teor do material H200-5(L), e foi utilizada uma solução com o dobro da concentração. Novamente, os resultados corroboram os obtidos anteriormente.



4.2.2 Conclusões parciais

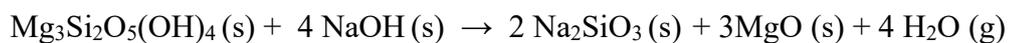
Os resultados obtidos das reações do serpentinito com NaOH via rota hidrotérmica indicam que o aumento da concentração das soluções de NaOH leva a uma maior diluição da sílica e obtenção de um sólido mais rico em hidróxido de magnésio.

A utilização de solução de NaOH 10 mol L⁻¹ levou a quase total solubilização da sílica do serpentinito, levando a obtenção de um sólido composto majoritariamente por brucita e magnetita.

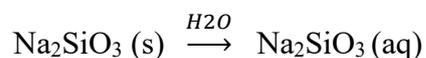
4.3. REAÇÃO DO SERPENTINITO COM NaOH - ROTA SÓLIDA

O segundo processo de tratamento do serpentinito com NaOH neste trabalho foi a rota sólida, que é dividida em duas etapas. Na primeira etapa, a amostra em pó da rocha serpentinito é impregnada com solução de hidróxido de sódio seguida por tratamento térmico. Dessa etapa, espera-se obter um produto sólido formado por uma mistura de silicatos de sódio e magnésio e óxido de magnésio. A segunda etapa trata-se da solubilização desse material sólido em água, e espera-se obter dois produtos: um sólido rico em óxido de magnésio e uma solução de silicato de sódio. A Figura 4.24 ilustra a rota sólida. As equações químicas a seguir representam essas etapas e os resultados esperados da reação do serpentinito com NaOH nessas condições:

- *Após impregnação com NaOH e tratamento térmico:*



- *Após solubilização em água:*



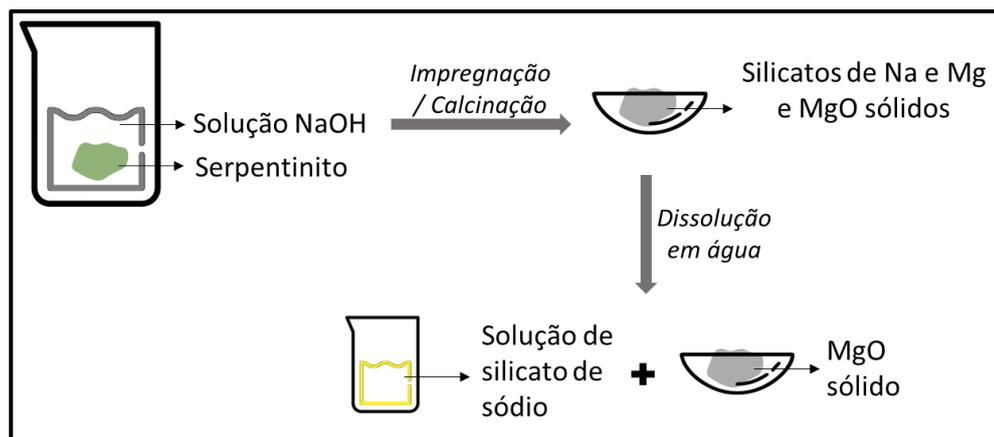


Figura 4.24 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do serpentinito com NaOH via rota sólida e produtos esperados.

Na intenção de se obter os melhores resultados, foram testadas algumas variáveis como as quantidades de NaOH utilizadas nas impregnações e as temperaturas de calcinação. Os procedimentos realizados e as amostras obtidas estão esquematizados na Figura 4.25.

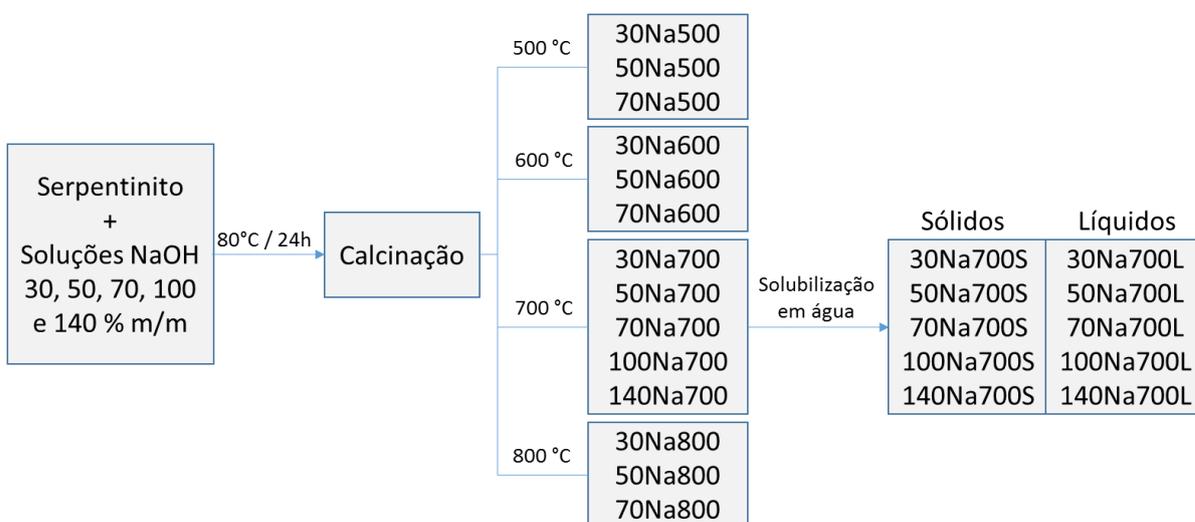


Figura 4.25 Esquema representativo dos procedimentos realizados na rota sólida.

4.3.1. Caracterização dos produtos da reação via rota sólida

Nas reações do serpentinito com NaOH via rota sólida, a princípio foram testadas condições de 30, 50 e 70% m/m de NaOH em relação a massa de serpentinito e temperaturas

de calcinação de 500, 600, 700 e 800 °C. As Figuras 4.26 a 4.28 mostram os difratogramas de raios X obtidos para os materiais tratados nessas condições.

Para os materiais tratados com NaOH 30% m/m, são observadas as fases $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ e MgO. O material calcinado a 500 °C ainda apresenta as fases referentes ao serpentinito, que não é observada nos demais (Figura 4.26). Além disso, fica evidente que com o aumento da temperatura os picos referentes às fases dos minerais presentes na rocha serpentinito e à fase $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ diminuem de intensidade e os picos referentes à fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ aumentam de intensidade. Paz G. também observou a presença dessas fases em seu trabalho no qual o serpentinito foi impregnado com NaOH (proporções em massa de 5 a 20%) seguida por tratamento térmico nas temperaturas de 500 a 900 °C [34].

Para materiais tratados com NaOH 50 e 70% m/m, são observadas as fases $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, MgO, e, com intensidades dos picos bem baixas, Na_2SiO_3 . A fase $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ e as fases minerais do serpentinito já não são mais observadas em nenhuma temperatura.

Dessa forma, fica claro que o aumento da quantidade de NaOH e da temperatura utilizada nas reações leva a formação de uma fase única de silicato de sódio e magnésio, $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, e começa a se formar a fase Na_2SiO_3 . Além disso, observa-se também que o aumento da quantidade de NaOH utilizada favorece o ataque ao serpentinito mesmo em temperaturas mais baixas. Com a utilização de 30% de NaOH ainda são observados os picos do serpentinito no material calcinado a 500 °C, já para os materiais com 50 e 70% de NaOH, esses picos não são observados nessa temperatura. Isso indica que o excesso de sódio faz as fases de serpentinito desidroxilarem em temperaturas mais baixas do que o serpentinito puro, o que também foi observado por Paz G. [34]. Ballotin F. também relatou que a adição de KOH faz com que a desidroxilação das fases constituintes do serpentinito ocorra a menores temperaturas [9].

Observa-se também que, de uma forma geral, quanto maior a utilização de NaOH nas reações, maior a formação da fase desejada, MgO. Além disso, o aumento da temperatura de calcinação leva a formação de picos mais definidos até 700 °C, e não são observadas mudanças evidentes no aumento de 700 para 800 °C.

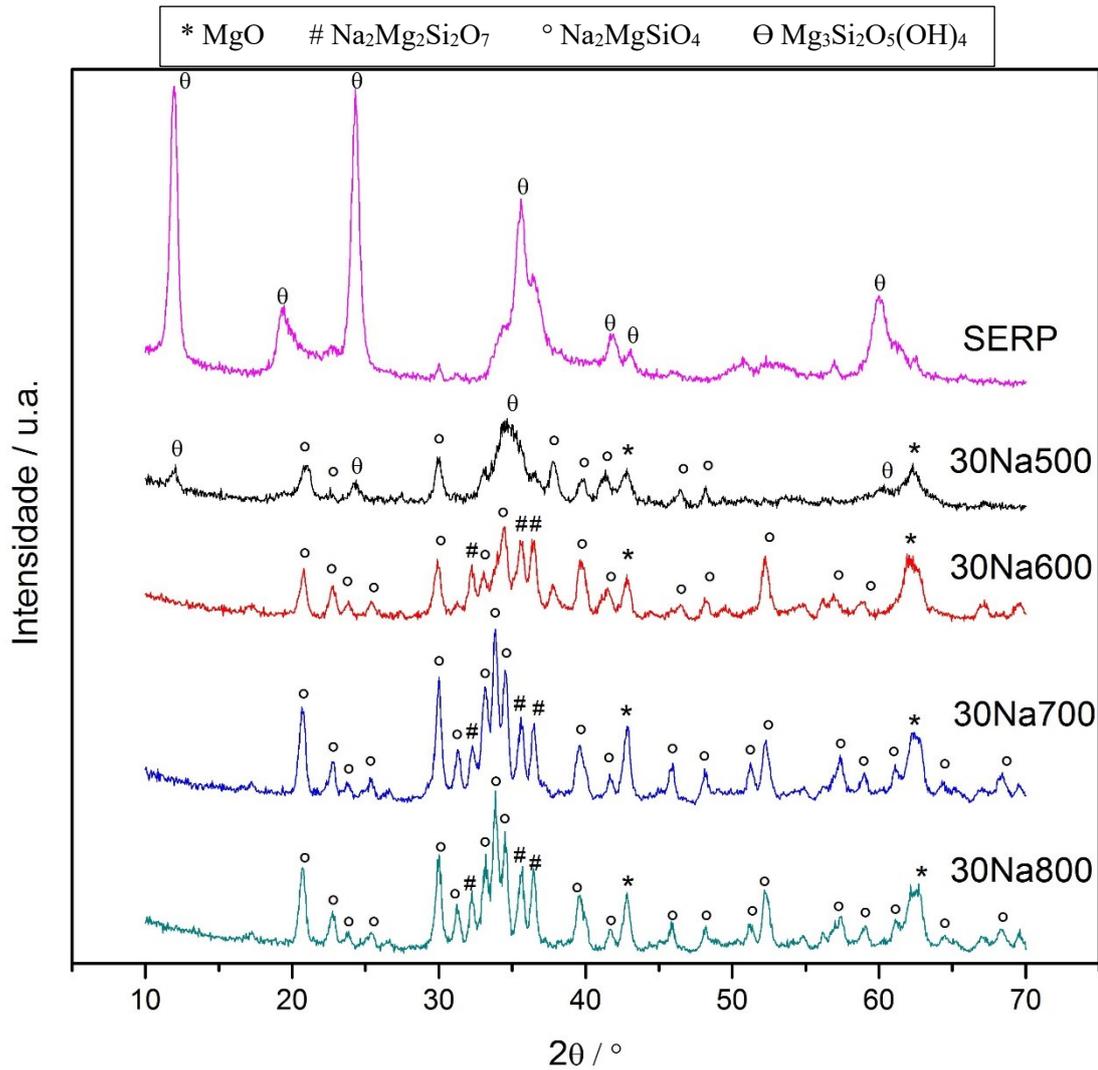


Figura 4.26 Difratomogramas de raios X do serpentinito puro e dos materiais tratados com NaOH 30% m/m.

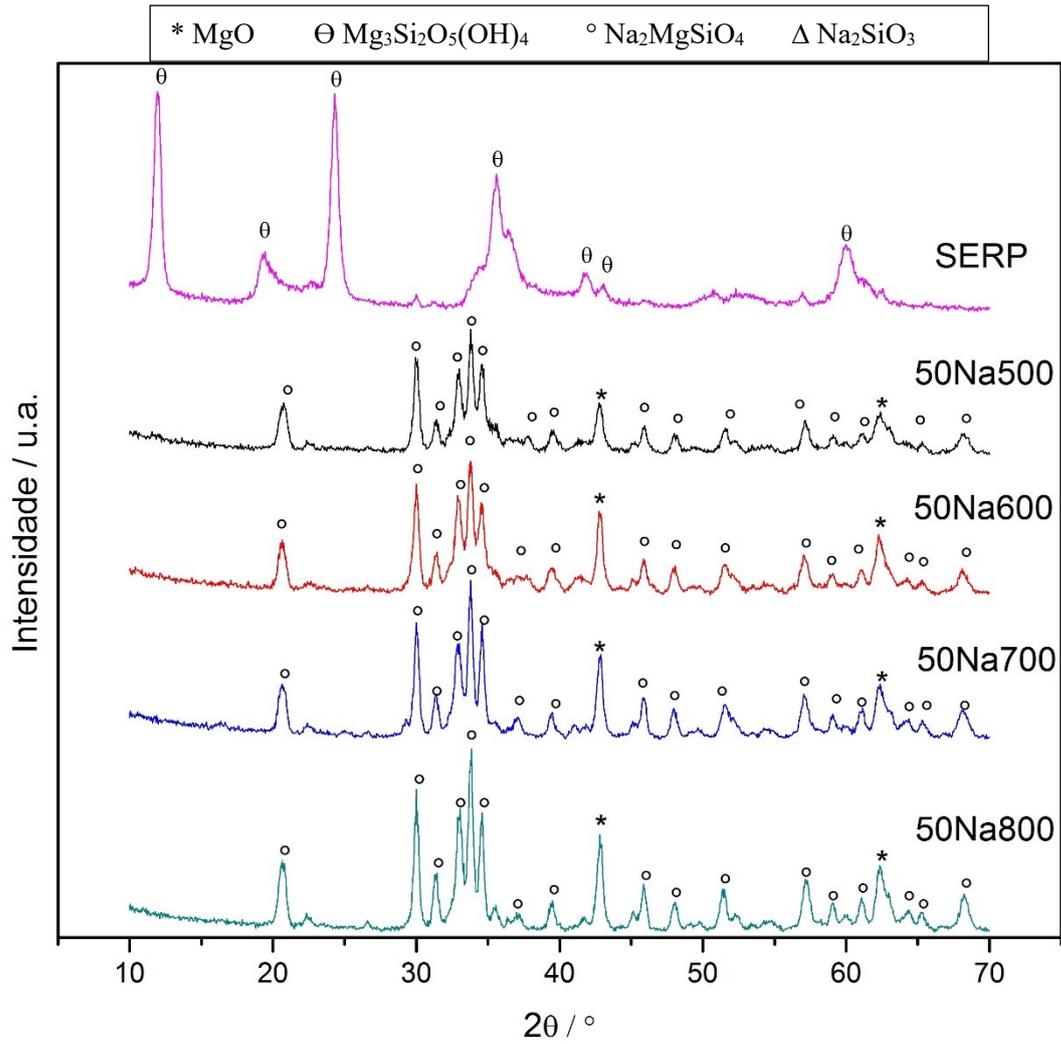


Figura 4.27 Difratoogramas de raios X do serpentinó puro e dos materiais tratados com NaOH 50% m/m.

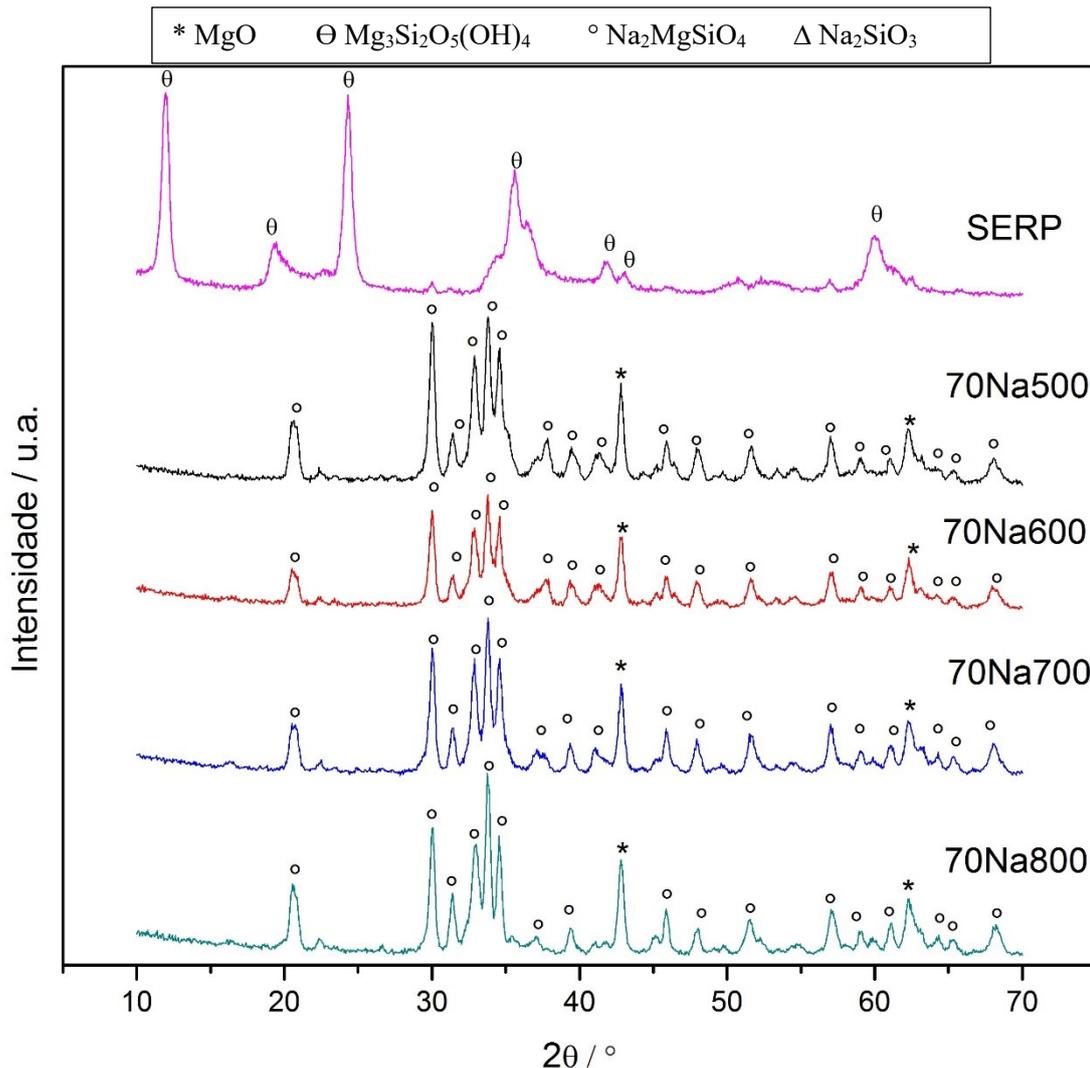


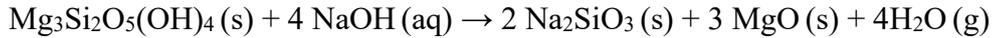
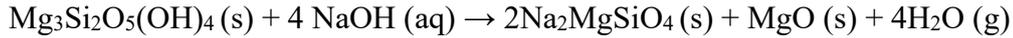
Figura 4.28 Difractogramas de raios X do serpentinito puro e dos materiais tratados com NaOH 70% m/m.

Os resultados obtidos são muito compatíveis com os observados no trabalho de Paz *et al.* [34]. Nesse trabalho foi observado que o aumento da quantidade de NaOH de 5 a 20% levou a um aumento da formação das fases de silicato de magnésio, e que a utilização de quantidades maiores de NaOH favorece a formação da fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$.

Esses resultados sugerem que o serpentinito possivelmente reage com o hidróxido de sódio pela rota sólida conforme apresentado nas equações a seguir:

- Utilizando-se menores quantidades de NaOH (como no trabalho de Paz. *et al.*):

$$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{s}) + 2 \text{NaOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7 (\text{s}) + \text{MgO} (\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{g})$$
- Utilizando-se maiores quantidades de NaOH:



Na primeira reação, a quantidade teórica de NaOH necessária para que todo o serpentinito seja convertido em $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ é de 15% (em relação ao serpentinito), já na segunda e terceira, a quantidade estequiométrica é de 58% de NaOH. Isso está de acordo com os resultados observados no presente trabalho e no trabalho de Paz et al. A utilização de proporções de NaOH até 30% favoreceram a formação da fase $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, já a utilização de NaOH acima de 50% favoreceu a formação das fases $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ e Na_2SiO_3 .

Vieira *et al.* [8] trataram o serpentinito com LiOH a 700 °C utilizando proporções da base de 5 a 20%. Eles observaram que a utilização de maiores quantidades de LiOH levam a segregação cada vez maior de MgO, e formação de fases de silicato de magnésio cada vez mais pobres em Mg, assim como observado neste trabalho.

Com base nesses resultados e considerando-se a segregação do MgO com o aumento da quantidade de NaOH, decidiu-se realizar novas reações do serpentinito via rota sólida utilizando-se maiores quantidades de NaOH (100 e 140% m/m) e utilizando a temperatura de calcinação de 700 °C. A Figura 4.29 mostra os difratogramas obtidos para todos os materiais produzidos utilizando-se diferentes porcentagens m/m de NaOH e temperatura de calcinação de 700 °C. Os difratogramas dos materiais com menores teores de sódio são apresentados novamente assim como o serpentinito calcinado a 700 °C para comparação.



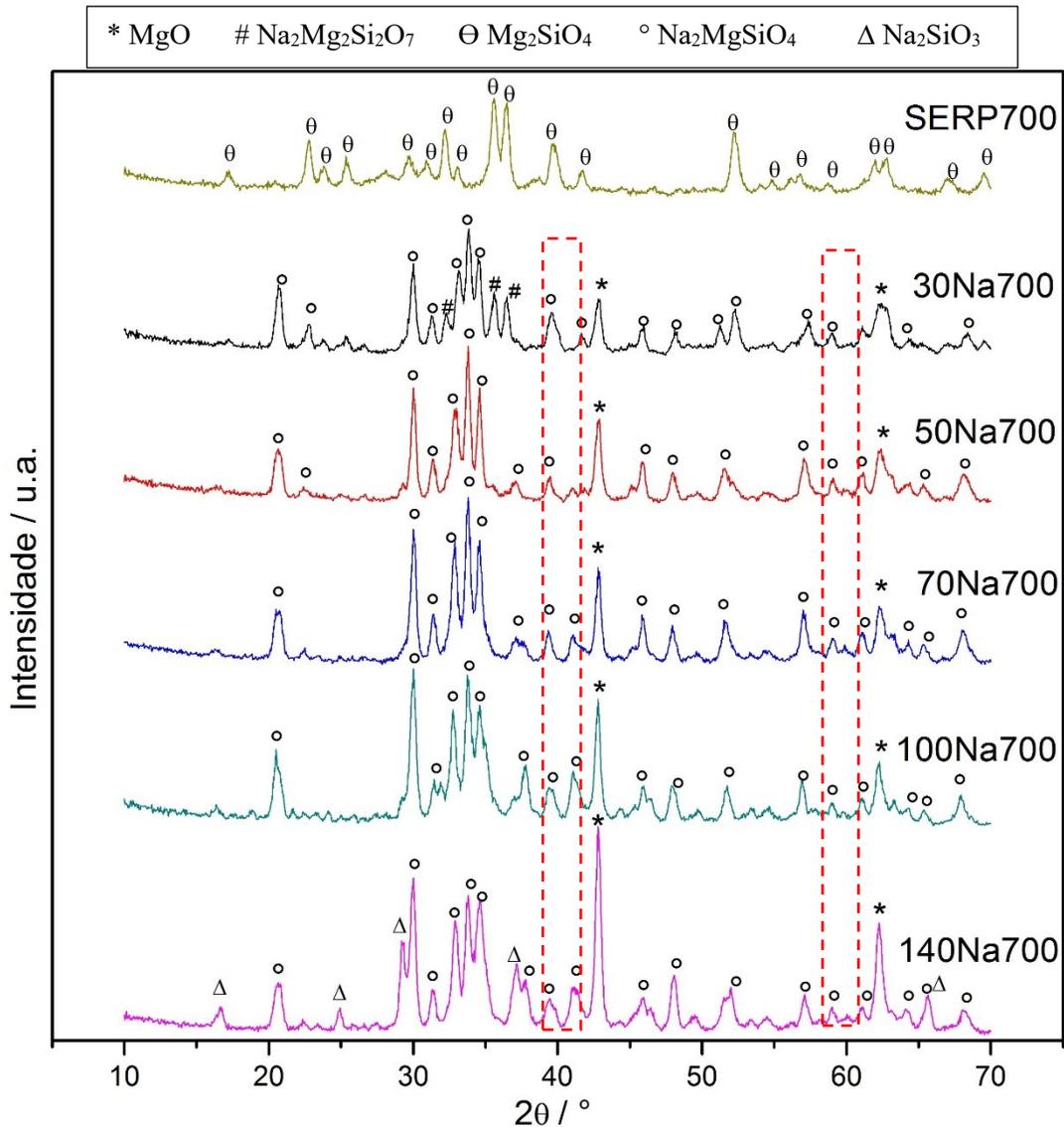


Figura 4.29 Difratomogramas de raios X das amostras SERP700, 30Na700, 50Na700, 70Na700, 100Na700 e 140Na700, com destaque para os picos referentes à fase MgO.

Para os materiais 100Na700 e 140Na700, como esperado, é observado um grande aumento da intensidade dos picos referentes à fase MgO. Além disso observa-se também, especialmente para o material 140Na700, um grande aumento de intensidade dos picos referentes à fase Na₂SiO₃.

Observando-se esses difratogramas fica evidente que o aumento da concentração de NaOH leva a maior obtenção de MgO. Para comprovar, foi feito um cálculo da razão entre o valor da intensidade do pico mais intenso da fase do óxido de magnésio ($2\theta=42,80^\circ$) e o valor da intensidade de um dos picos mais intensos da fase Na₂MgSiO₄ ($2\theta=30,00^\circ$), os valores se encontram no gráfico da Figura 4.30. Esses valores corroboram a discussão anterior, que quanto maior a concentração de NaOH, maior é a quantidade de MgO obtida. Os valores de

$I_{(MgO)}/I_{(Na_2MgSiO_4)}$ aumentam de 0,63 para 1,31 nas amostras 30Na700 e 140Na700, respectivamente, indicando um grande aumento na quantidade de MgO obtida.

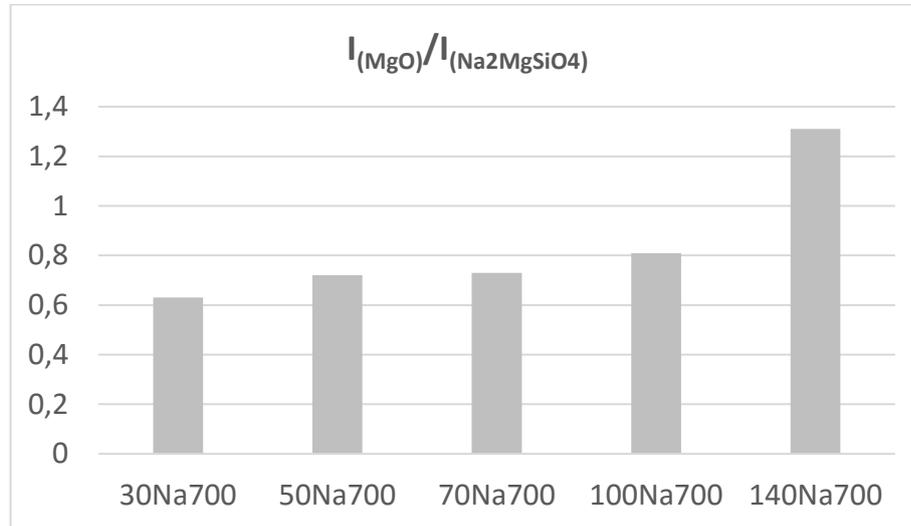


Figura 4.30 Fração do valor da intensidade do pico $2\theta=42,80^\circ$ da fase MgO sobre o valor da intensidade do pico $2\theta=30,00^\circ$ da fase Na_2MgSiO_4 .

Com a intenção de se solubilizar as fases de silicato e obter o óxido de magnésio mais puro, todos os materiais obtidos após as reações do serpentinito com NaOH e tratados termicamente a $700^\circ C$ foram colocados em contato com água, sob agitação e temperatura ambiente, por 2 horas. Em seguida, a fase sólida foi separada da fase líquida por centrifugação e aquecida em estufa a $80^\circ C$ por 24 horas para secagem.

Para identificação das fases minerais presentes, os sólidos obtidos foram analisados por difração de raios X.

As Figuras 4.31 a 4.35 mostram uma comparação dos difratogramas de raios X dos materiais sólidos antes e após a solubilização em água. Para o material 30Na700 é observada pouca diferença entre os difratogramas, aparentemente houve uma pequena redução de intensidade dos picos referentes à fase Na_2MgSiO_4 . Já para os demais materiais observa-se que, à medida que se aumentou a quantidade de NaOH utilizada na reação inicial, maior foi a intensidade dos picos de MgO após o contato com água, indicando que houve maior solubilização das fases de silicato presentes nesses materiais.

Possivelmente esses resultados foram observados pois, de acordo com a literatura, as fases $Na_2Mg_2Si_2O_7$ e Na_2MgSiO_4 são insolúveis em água [73], enquanto que a fase Na_2SiO_3 é solúvel [74]. Dessa forma, acredita-se que a fase Na_2SiO_3 solubilizou completamente nos

materiais em que está presente, já que nos sólidos obtidos após solubilização não são observados os picos referentes à essa fase, então quanto maior a quantidade dessa fase no sólido após a reação, maior foi a solubilização. Apesar da literatura dizer que a fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ é insolúvel em água (a temperatura ambiente) acredita-se que houve uma pequena solubilização dessa fase, possivelmente devido ao pH alcalino da solução. Sabe-se que quanto maior é a solubilização da fase Na_2SiO_3 , maior o pH da solução formada e maior a diluição da fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, já que o aumento de pH favorece o ataque à sílica [74]. Como observado anteriormente, o material 140Na700 é o que apresentou picos com maior intensidade da fase Na_2SiO_3 , portanto foi o que apresentou maior solubilização de silicato, e conseqüentemente picos mais intensos de MgO.

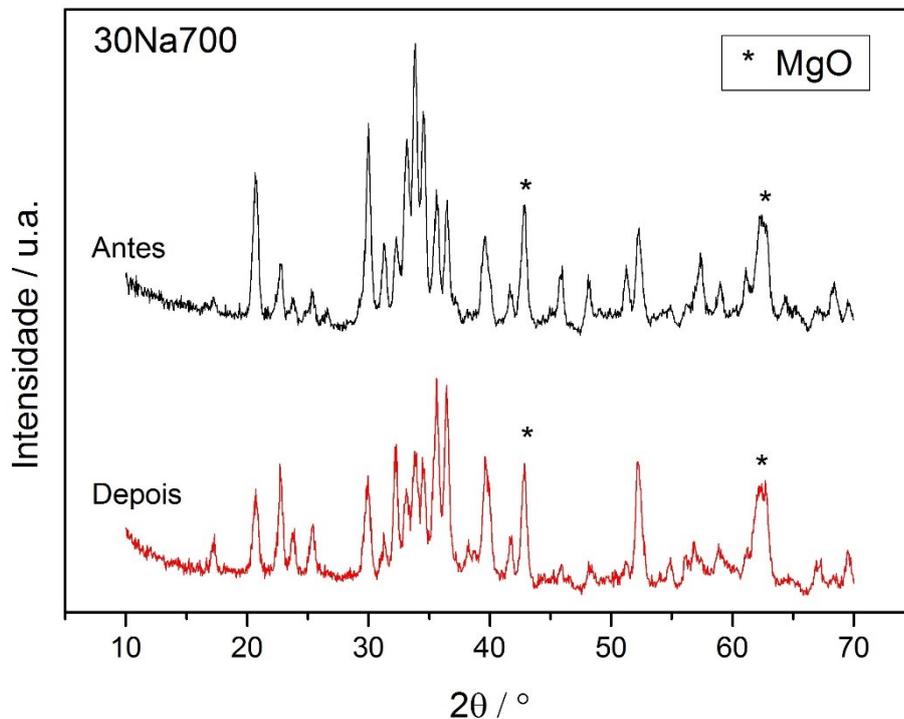


Figura 4.31 Difratoformas de raios X do material 30Na700 antes e após solubilização em água.

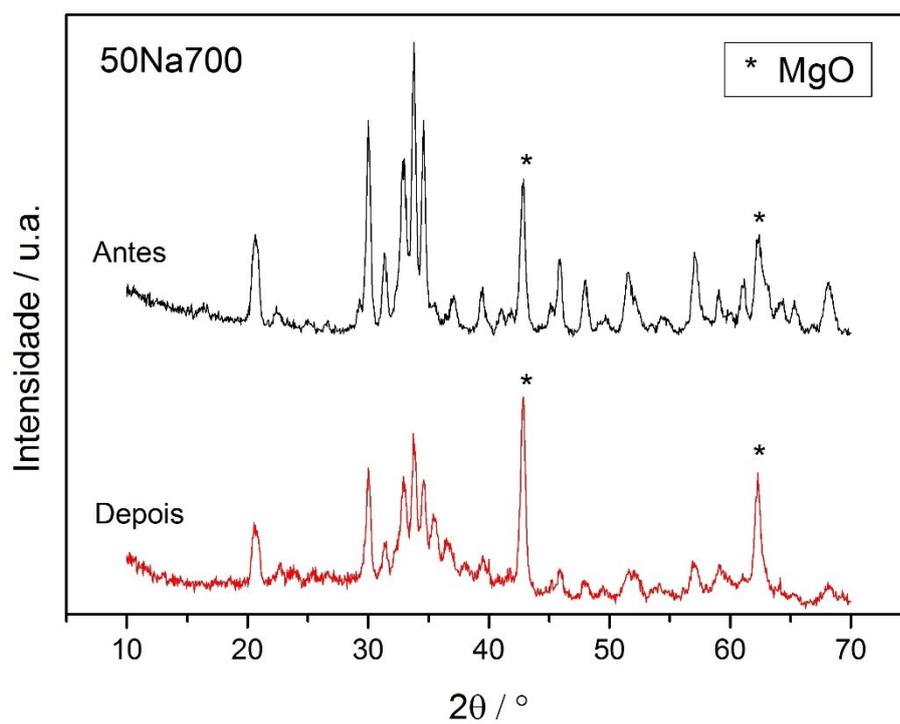


Figura 4.32 Difratomogramas de raios X do material 50Na700 antes e após solubilização em água.

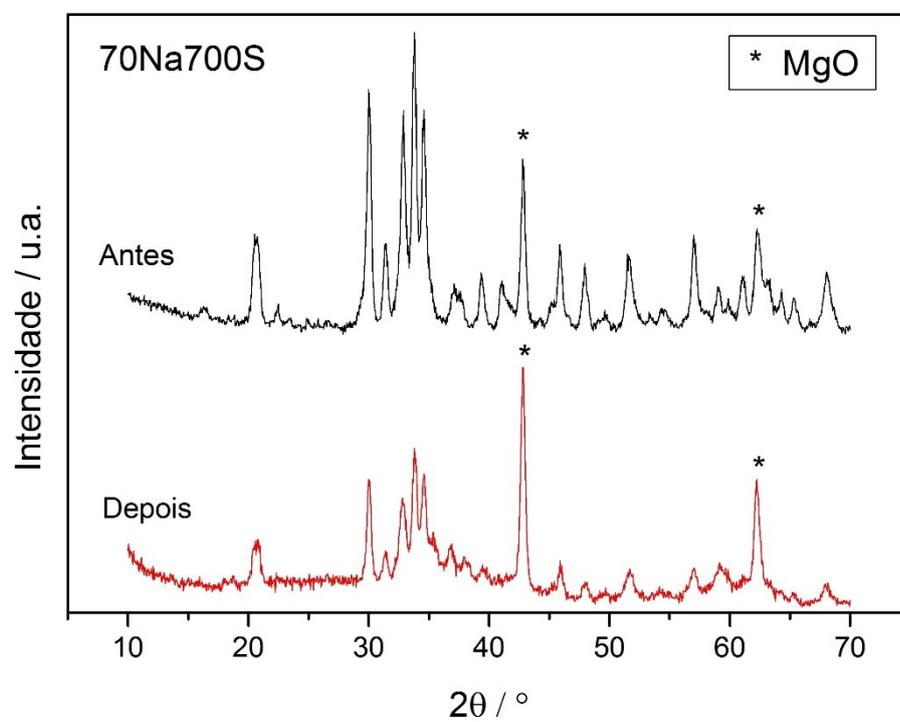


Figura 4.33 Difratomogramas de raios X do material 70Na700 antes e após solubilização em água.

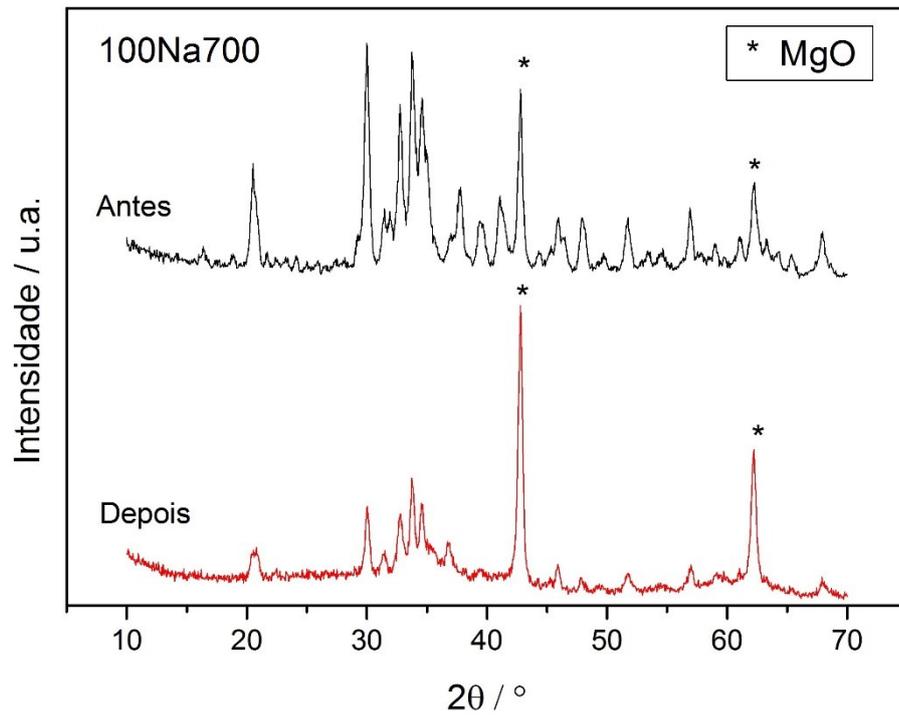


Figura 4.34 Difratomogramas de raios X do material 100Na700 antes e após solubilização em água.

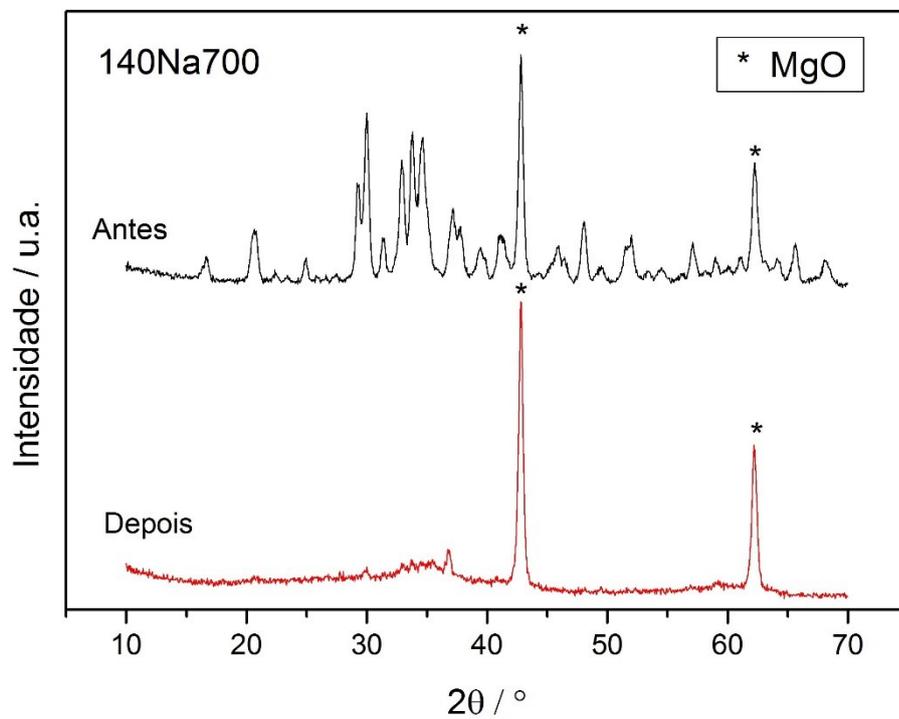


Figura 4.35 Difratomogramas de raios X do material 140Na700 antes e após solubilização em água.

A Figura 4.36 apresenta os valores da fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=42,80^\circ$ da fase do óxido de magnésio sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=30,00^\circ$ da fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ para os materiais obtidos após solubilização. Como já mencionado, esses valores comprovam que uma maior quantidade de NaOH na reação leva a uma maior concentração de óxido de magnésio após solubilização em água.

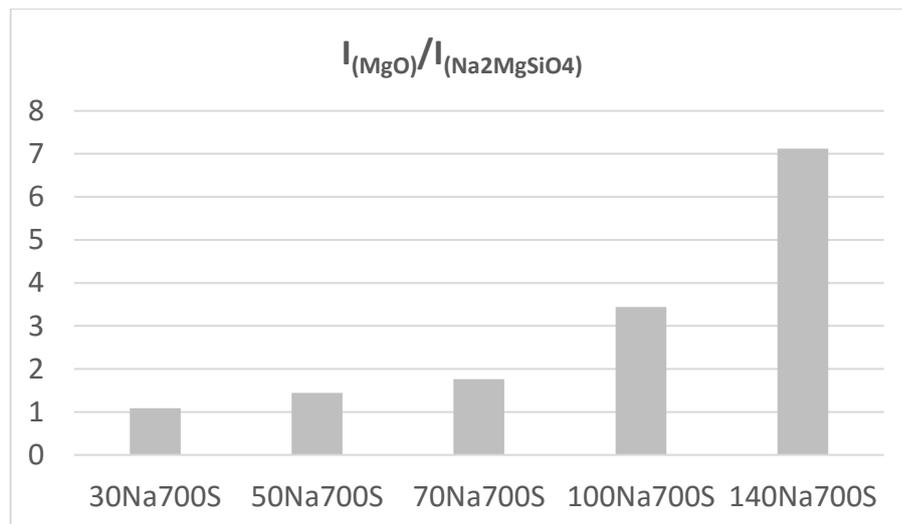


Figura 4.36 Fração do valor da intensidade do pico $2\Theta=42,80^\circ$ da fase MgO sobre o valor da intensidade do pico $2\Theta=30,00^\circ$ da fase $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$.

As Figuras 4.37 a 4.48 mostram as imagens obtidas pela análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) para os materiais 30Na700, 30Na700S, 100Na700, 100Na700S, 140Na700 e 140Na700S. Observa-se que os materiais são bem heterogêneos e apresentam partículas de tamanhos variados.

O mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença principalmente de magnésio, silício, oxigênio e ferro, sendo que nas imagens são mostrados o mapeamento desses elementos nas cores verde, amarela, azul e lilás, respectivamente.

Observa-se que para os materiais tratados com 30 e 100% de NaOH, mesmo após a lavagem, o mapeamento do silício é muito coincidente com o do magnésio, indicando que as fases não foram separadas. Já no mapeamento do material tratado com 140% de NaOH, apesar de ainda serem observadas partículas coincidentes de silício com magnésio, são observadas várias partículas isoladas de magnésio, indicando a presença de óxido de magnésio. Além disso, para o material 140Na700S, fica muito mais evidente a presença do ferro dos materiais, já que com a solubilização da sílica há concentração do ferro.

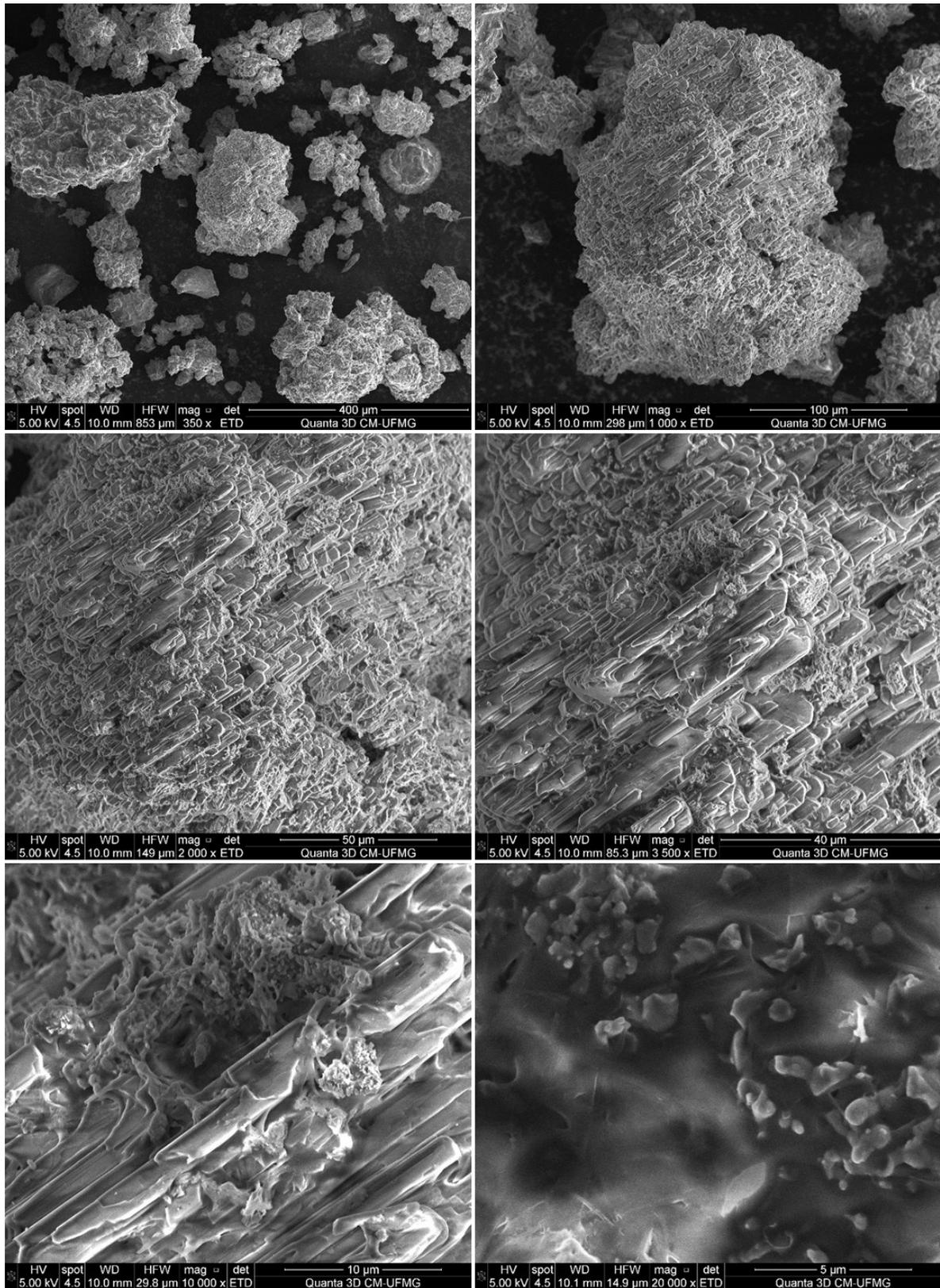


Figura 4.37 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 30Na700.

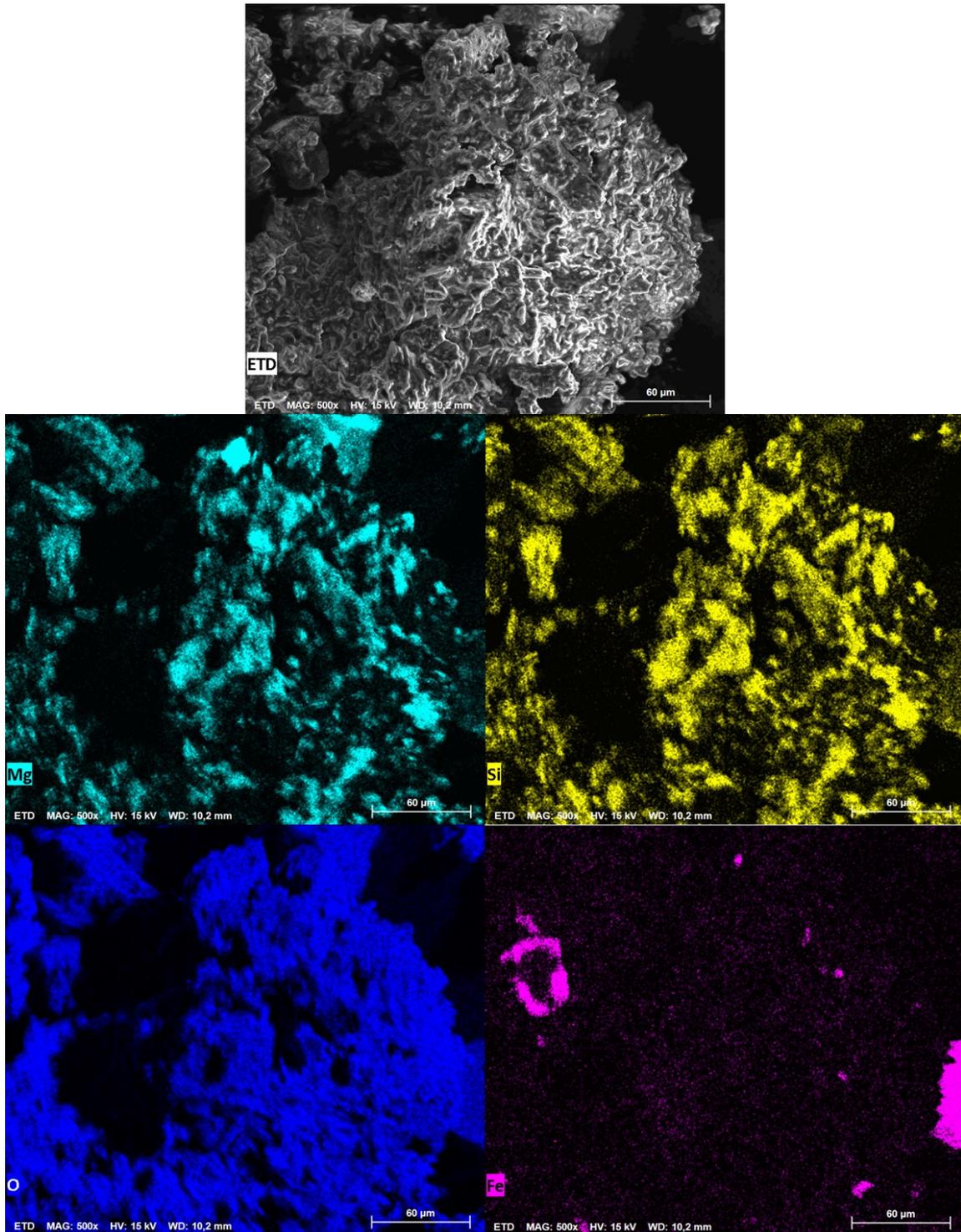


Figura 4.38 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 30Na700.

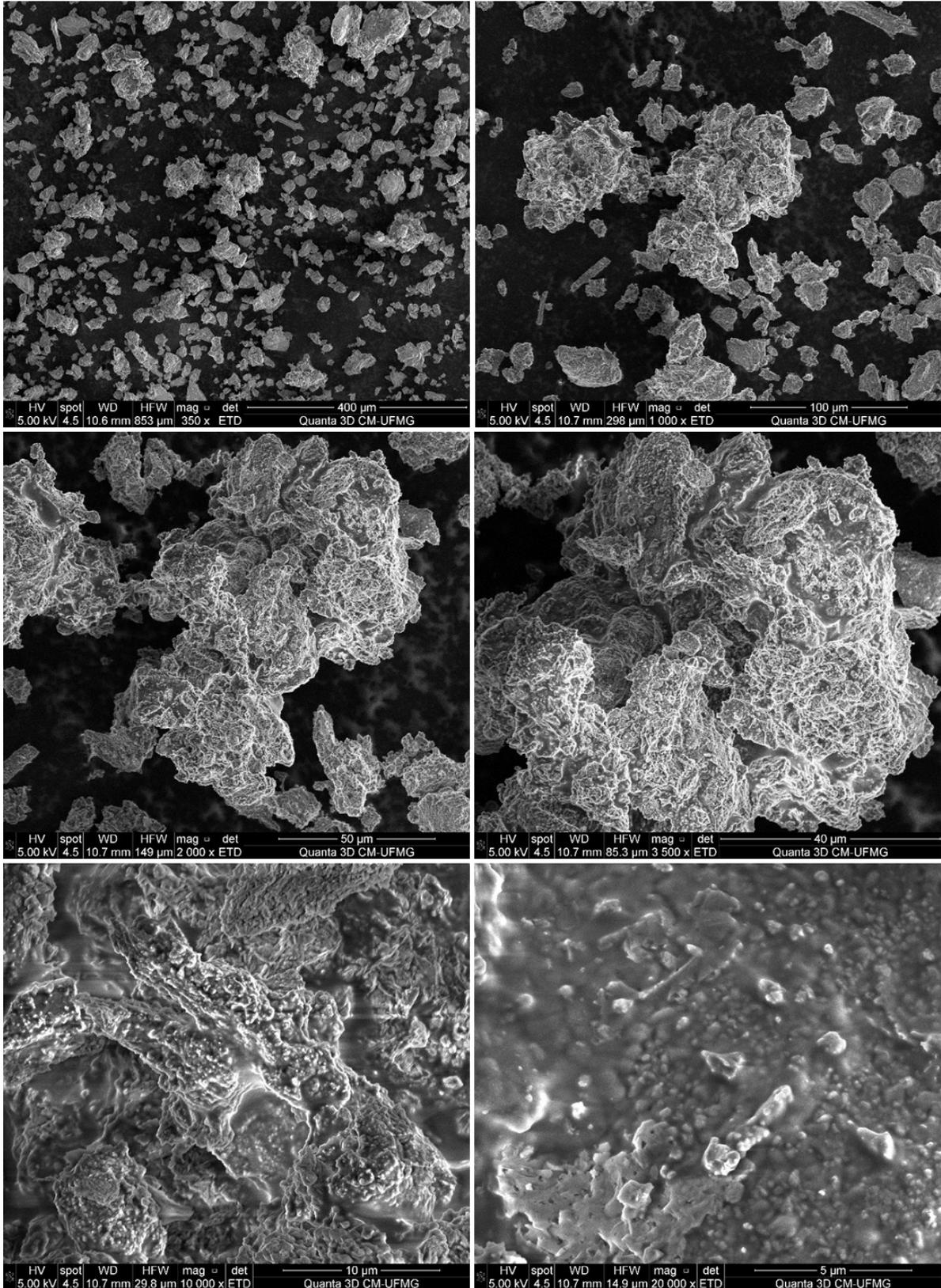


Figura 4.39 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 30Na700S.

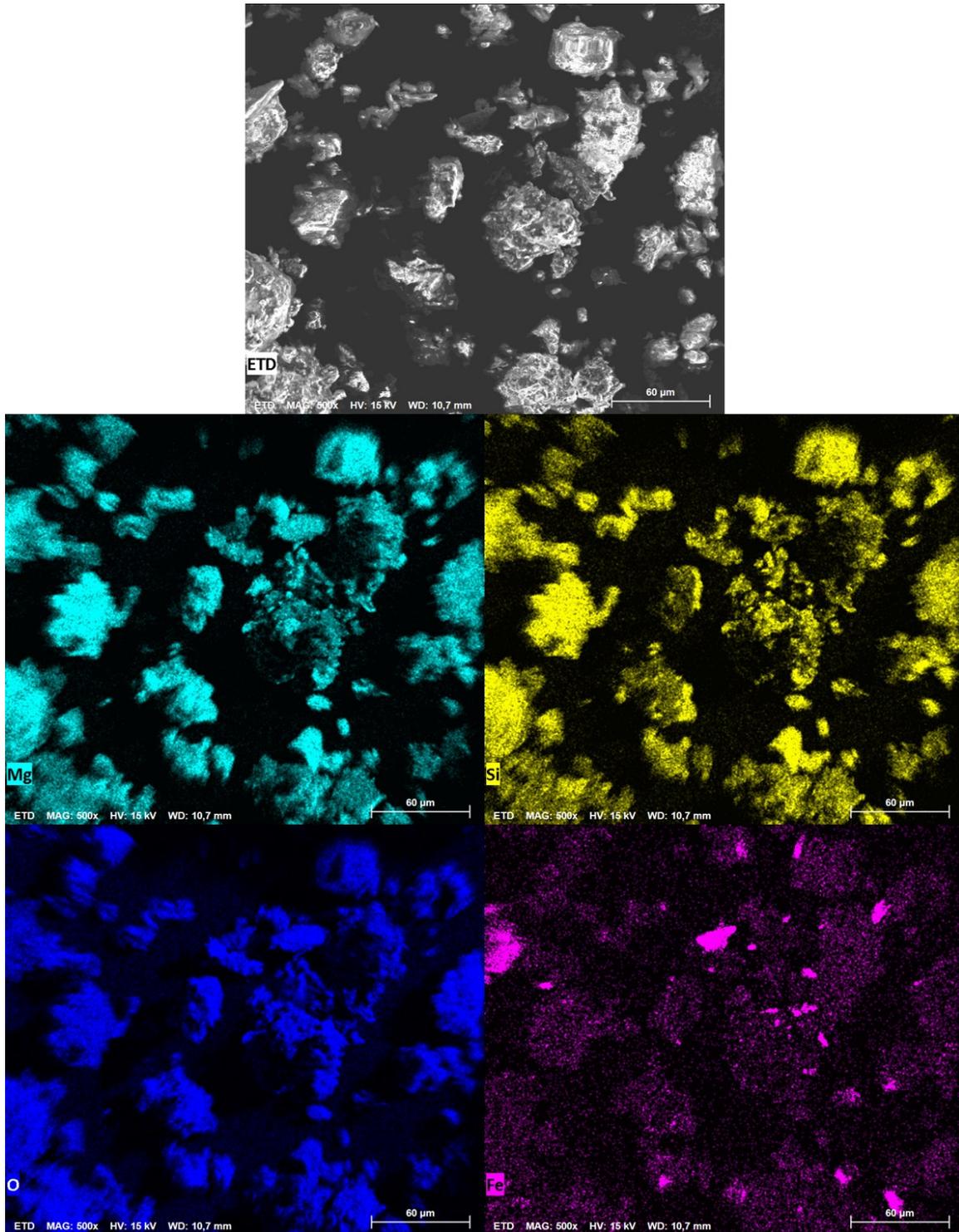


Figura 4.40 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 30Na700S.

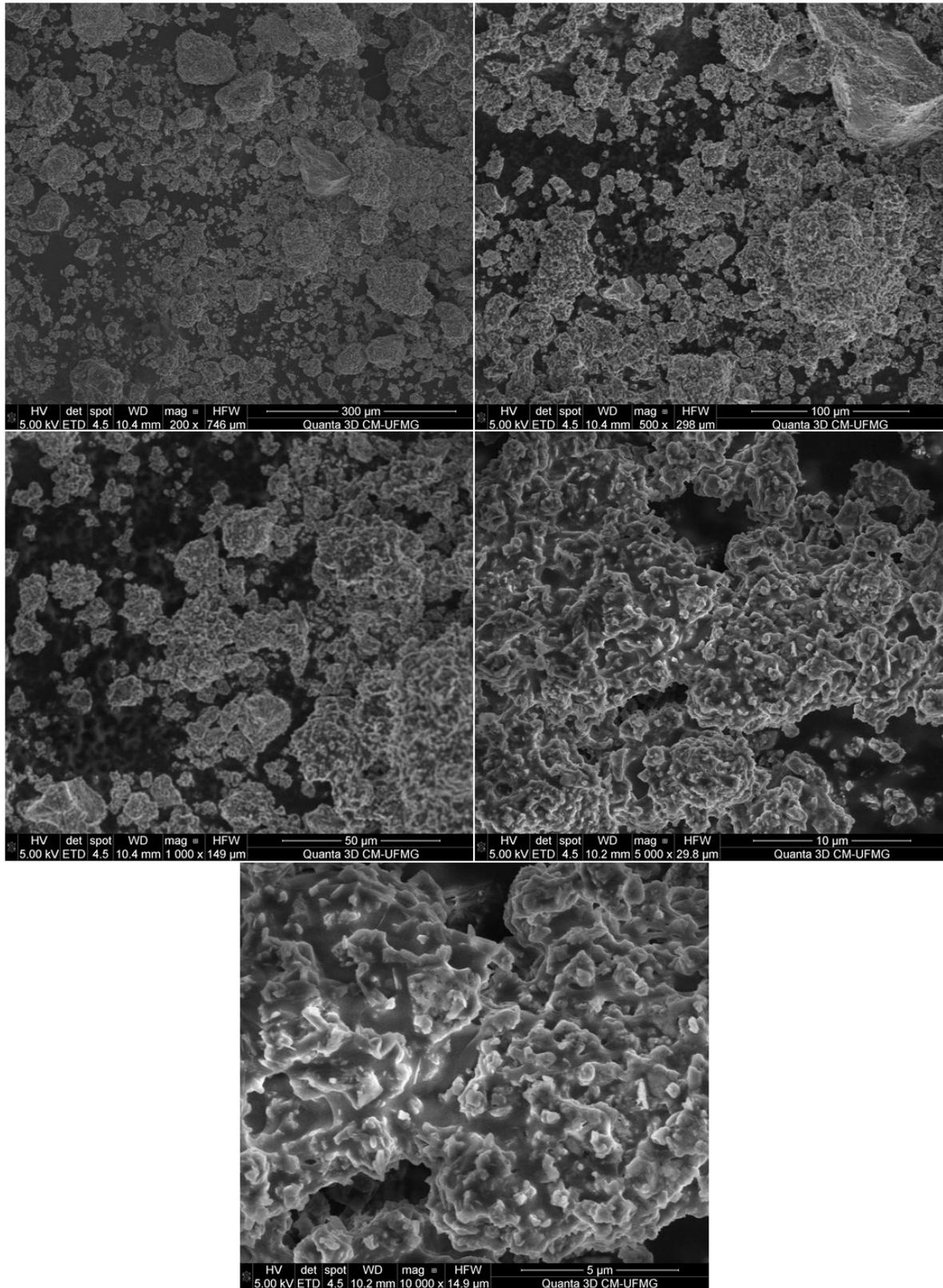


Figura 4.41 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μm) da amostra 100Na700.

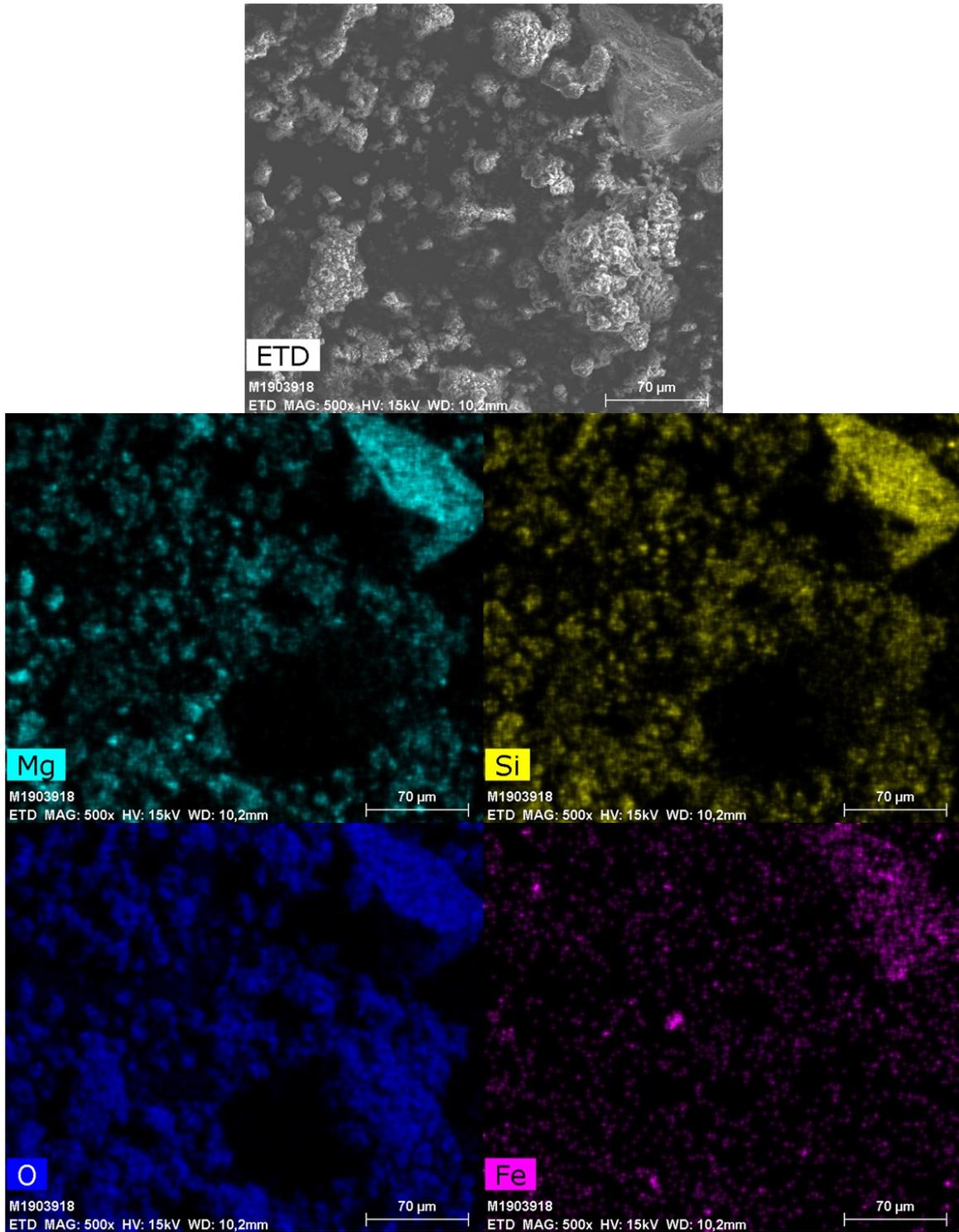


Figura 4.42 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 100Na700.

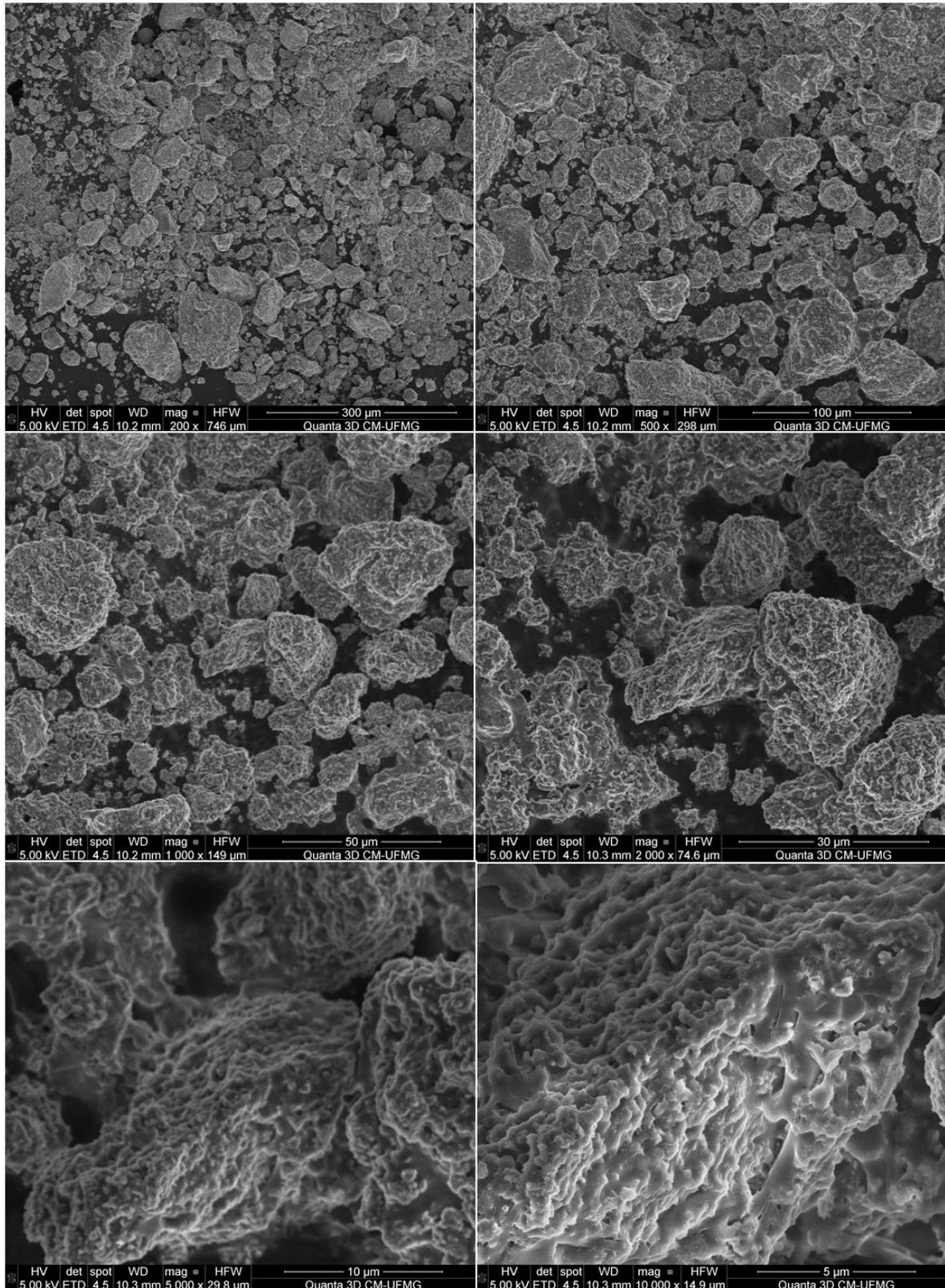


Figura 4.43 Imagens de MEV com diferentes ampliações (300 a 5 μ m) da amostra 100Na700S.

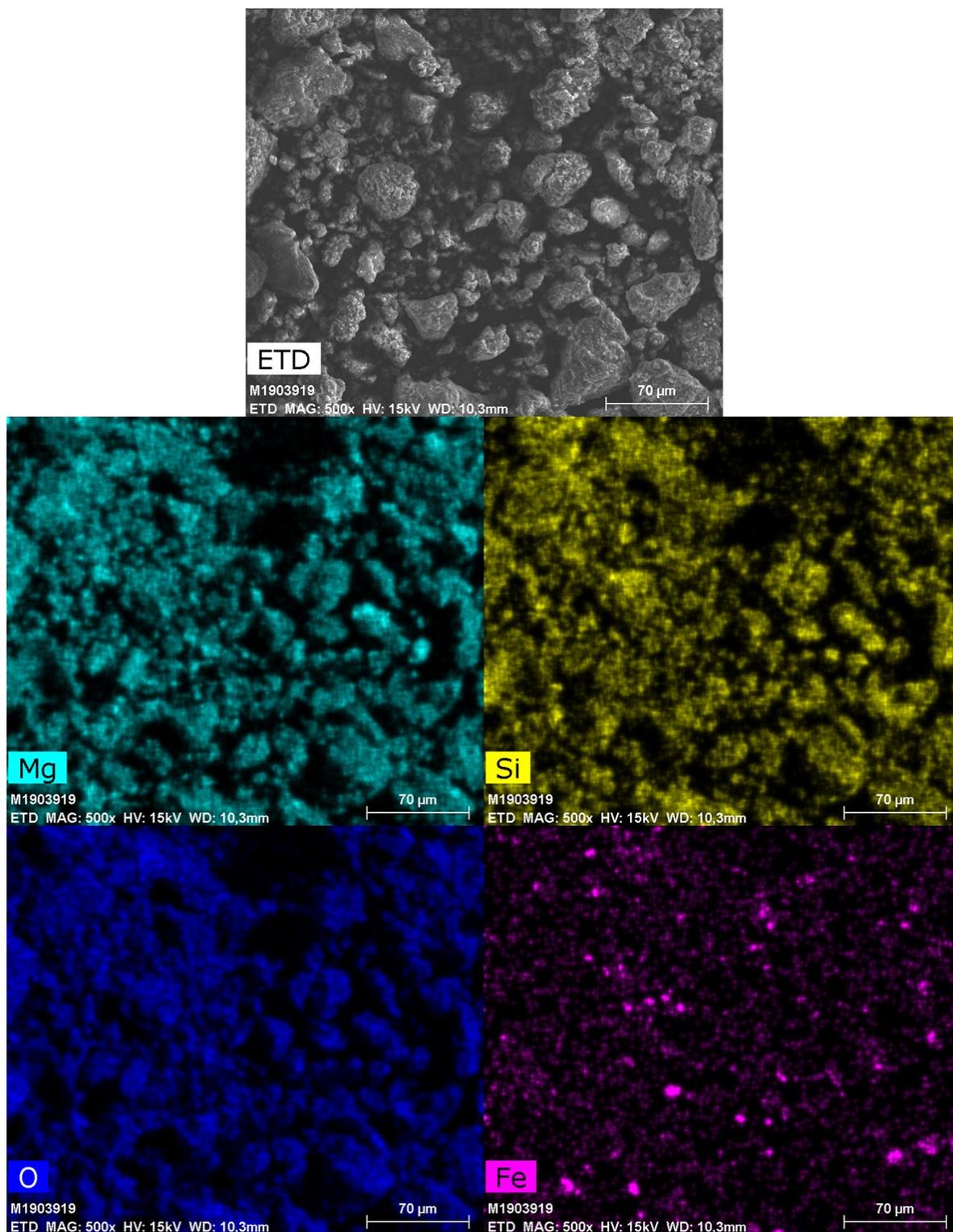


Figura 4.44 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 100Na700S.

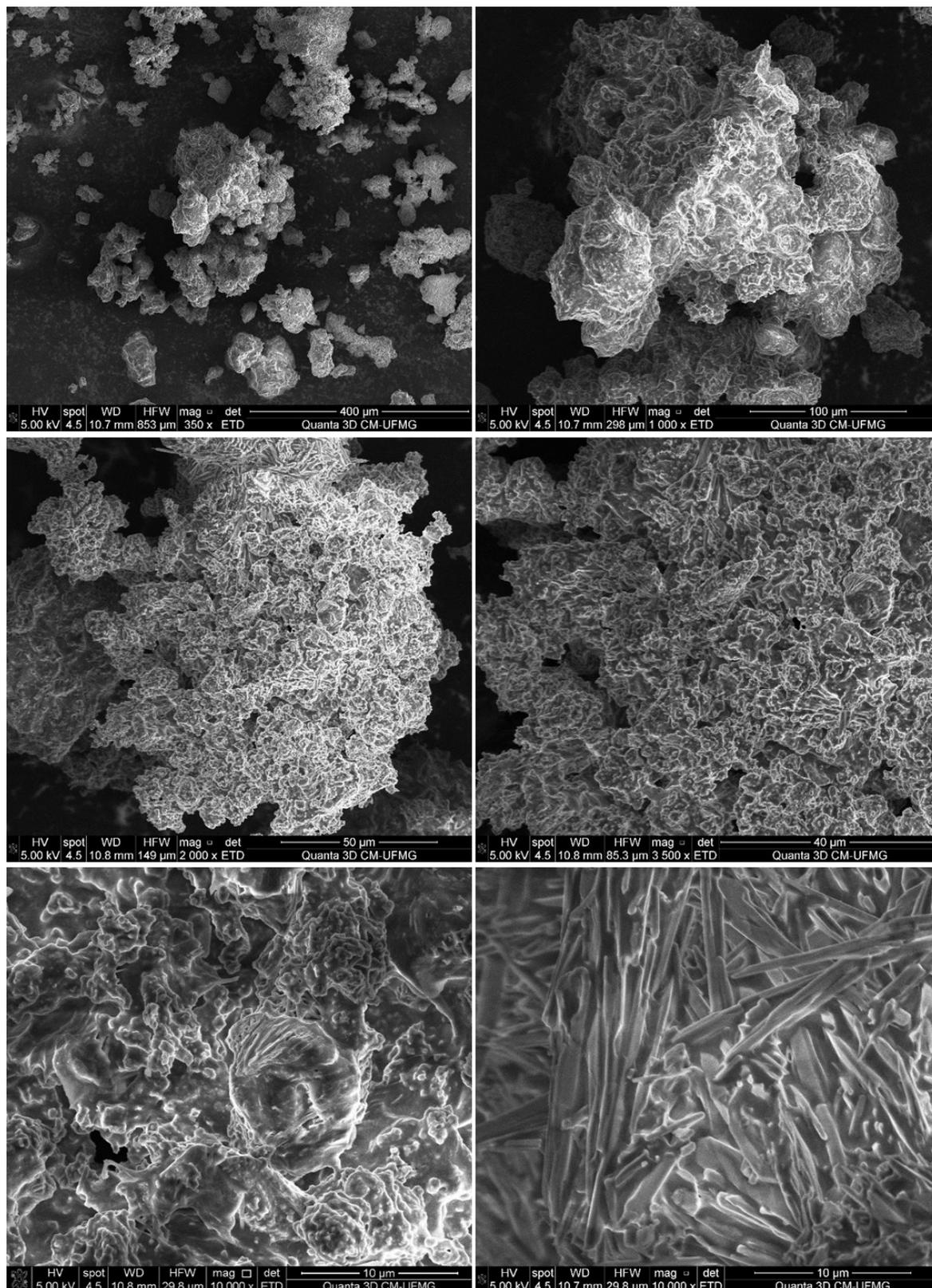


Figura 4.45 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 10 μm) da amostra 140Na700.

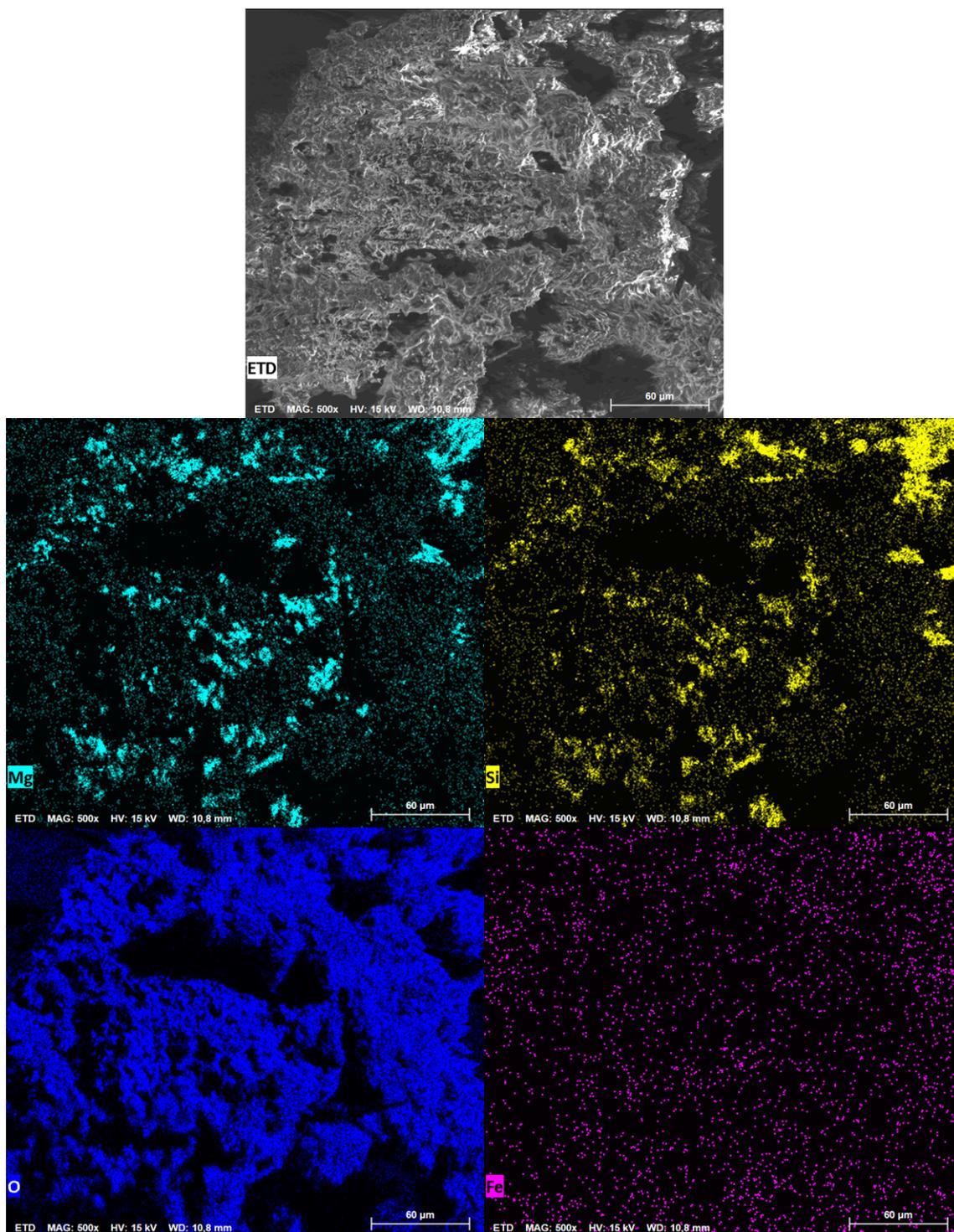


Figura 4.46 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 140Na700.

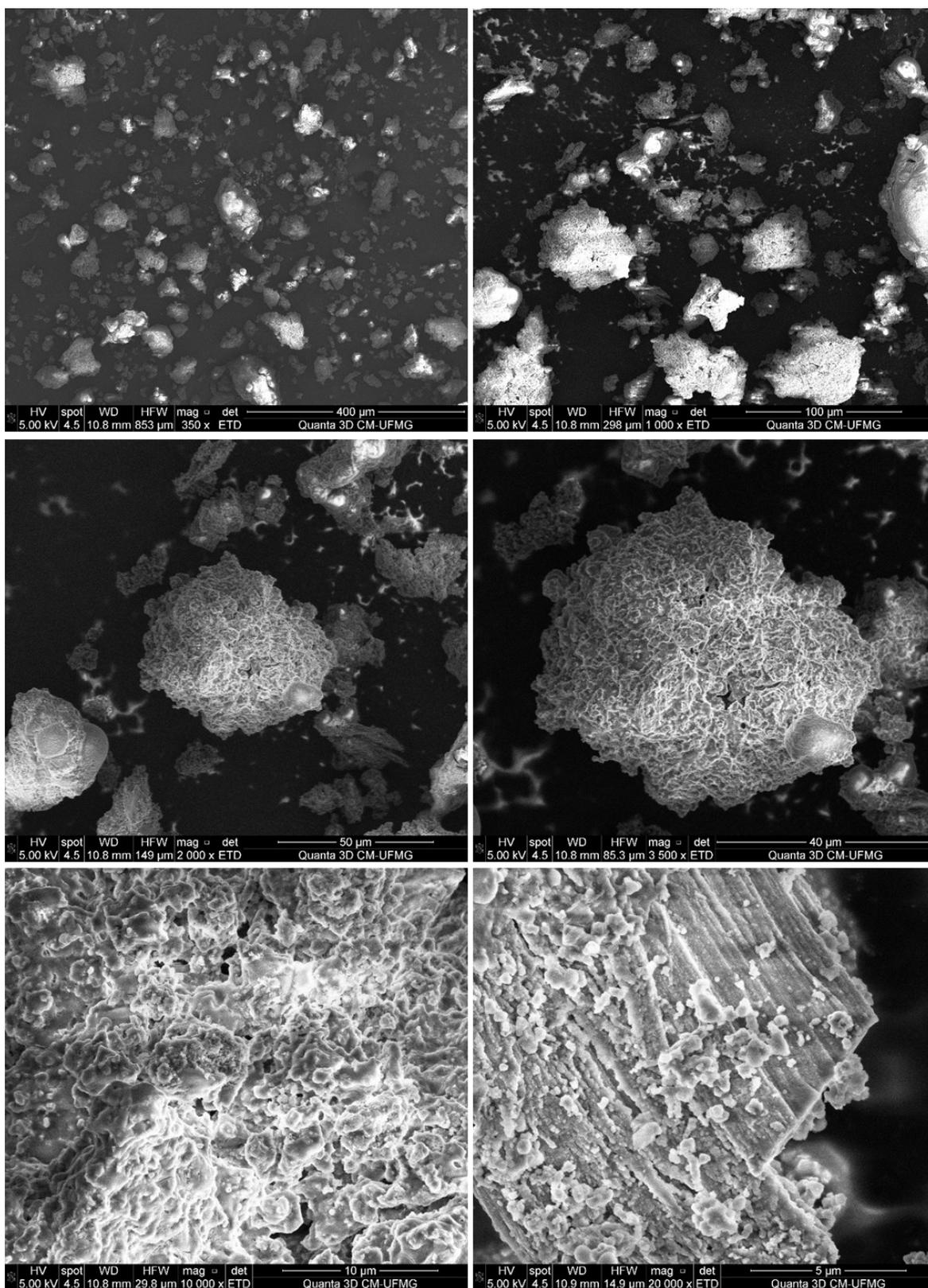


Figura 4.47 Imagens de MEV com diferentes ampliações (400 a 5 μm) da amostra 140Na700S.

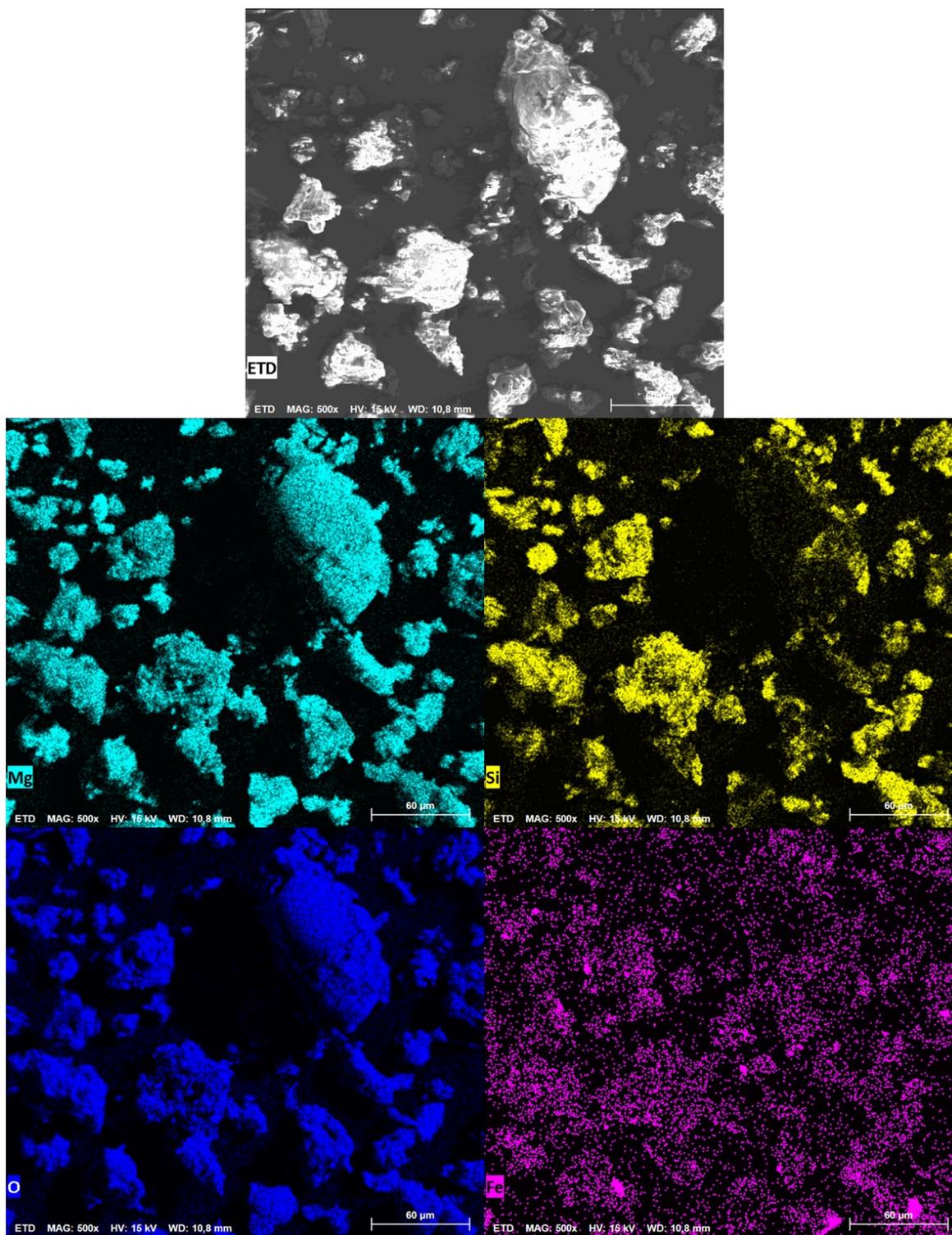


Figura 4.48 Imagens de MEV e mapeamento dos elementos da amostra 140Na700S.

4.3.2. Conclusões parciais

O tratamento do serpentinito com NaOH via rota sólida leva a obtenção de sólidos compostos por silicatos de sódio e magnésio (principalmente $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$) e óxido de magnésio. Os resultados obtidos indicam que quanto maior a quantidade de NaOH utilizada, maior a segregação de MgO, e são formados silicatos de sódio mais pobres em magnésio e o silicato de sódio sem magnésio (Na_2SiO_3). Ao entrar em contato com a água, as fases de silicato de sódio e parte do silicato de sódio e magnésio solubilizam, formando uma solução aquosa de silicato de sódio e um produto sólido rico em MgO.

Pelo resultado de DRX, observa-se que o material tratado com 140% de NaOH, calcinado a 700 °C e solubilizado em água (140Na700S) é composto majoritariamente por MgO com pequena quantidade de $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$.

Os líquidos obtidos por essa rota não puderam ser analisados pela técnica de titulação utilizada na rota hidrotérmica devido à concentração muito baixa de SiO_2 e Na_2O nas soluções obtidas, que são muito diluídas devido à quantidade de água utilizada.

4.4. COMPARAÇÃO ENTRE ROTAS HIDROTÉRMICA E SÓLIDA

A rota hidrotérmica é o processo no qual o serpentinito é misturado com solução de NaOH em um sistema fechado sob pressão (autoclave) e temperatura de 200 °C. A equação química a seguir representa como acontece a reação do serpentinito com NaOH nessas condições:

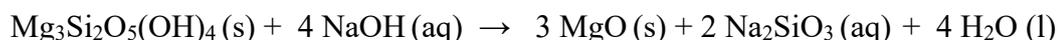


Pelos experimentos observou-se que é necessária uma quantidade extremamente maior de NaOH que a estequiométrica para que a reação aconteça, e o melhor resultado foi obtido utilizando-se 40 mL de solução de NaOH 10 mol L^{-1} (16,0 g de NaOH) para 0,3 gramas de serpentinito. Isso equivale à uma proporção mássica de 1:53,3 de serpentinito para NaOH. O sólido obtido nessa reação é composto majoritariamente por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e pequena quantidade de magnetita.

A rota sólida é o processo no qual o serpentinito é impregnado com solução de NaOH, seguido por tratamento térmico e posterior solubilização em água. A equação química a seguir



representa simplificadamente o esperado para a reação do serpentinito com NaOH nessas condições:



Nessa rota, o melhor resultado foi obtido utilizando quantidade de NaOH de 140% em massa em relação ao serpentinito (2,4 vezes maior que a quantidade estequiométrica) e temperatura de calcinação de 700 °C, e foi obtido um sólido final composto majoritariamente por MgO e pequena quantidade de Na₂MgSiO₄.

Apesar da rota sólida envolver mais etapas, a relação em massa de NaOH para serpentinito utilizada é de 1:1,4, enquanto na rota hidrotérmica é de 1:53,3. Dessa forma, considera-se a rota sólida mais viável industrialmente. Portanto, a rota sólida foi escolhida para ser testada em experimentos de maior escala, como será mostrado no próximo tópico desse capítulo.

4.5. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – UFMG

Nos testes realizados anteriormente para a rota sólida foi utilizada uma quantidade de 5 g de serpentinito. Para o teste inicial de aumento de escala feito no laboratório da UFMG foi utilizada uma quantidade de 100 g de serpentinito.

De acordo com os resultados obtidos previamente, o teste de aumento de escala foi realizado na condição de 140% em massa de NaOH em relação ao serpentinito e temperatura de calcinação de 700 °C.

Os testes consistiram na impregnação do serpentinito com NaOH em chapa de aquecimento sob agitação e temperatura de 80 °C até redução do volume seguida por calcinação do material em mufla por 3 horas a 700 °C. Aproximadamente metade do material obtido após calcinação foi lavado com 300 mL de água a temperatura ambiente (25 °C) e a outra metade do material foi lavada com 300 mL de água aquecida a 60 °C, em seguida as frações sólidas foram separadas das líquidas, para obtenção do sólido SS700T25 (lavado com água a 25 °C) e SS700T60 (lavado com água a 60 °C).

Os materiais foram analisados por difração de raios X para análise qualitativa das fases minerais, a Figura 4.49 mostra os difratogramas obtidos. Observa-se para ambos os materiais a



presença de picos intensos referente à fase MgO. Observa-se também a presença de picos com menores intensidades referentes às fases Fe₃O₄ e Na₂MgSiO₄, o que indica que os materiais são compostos majoritariamente por MgO.

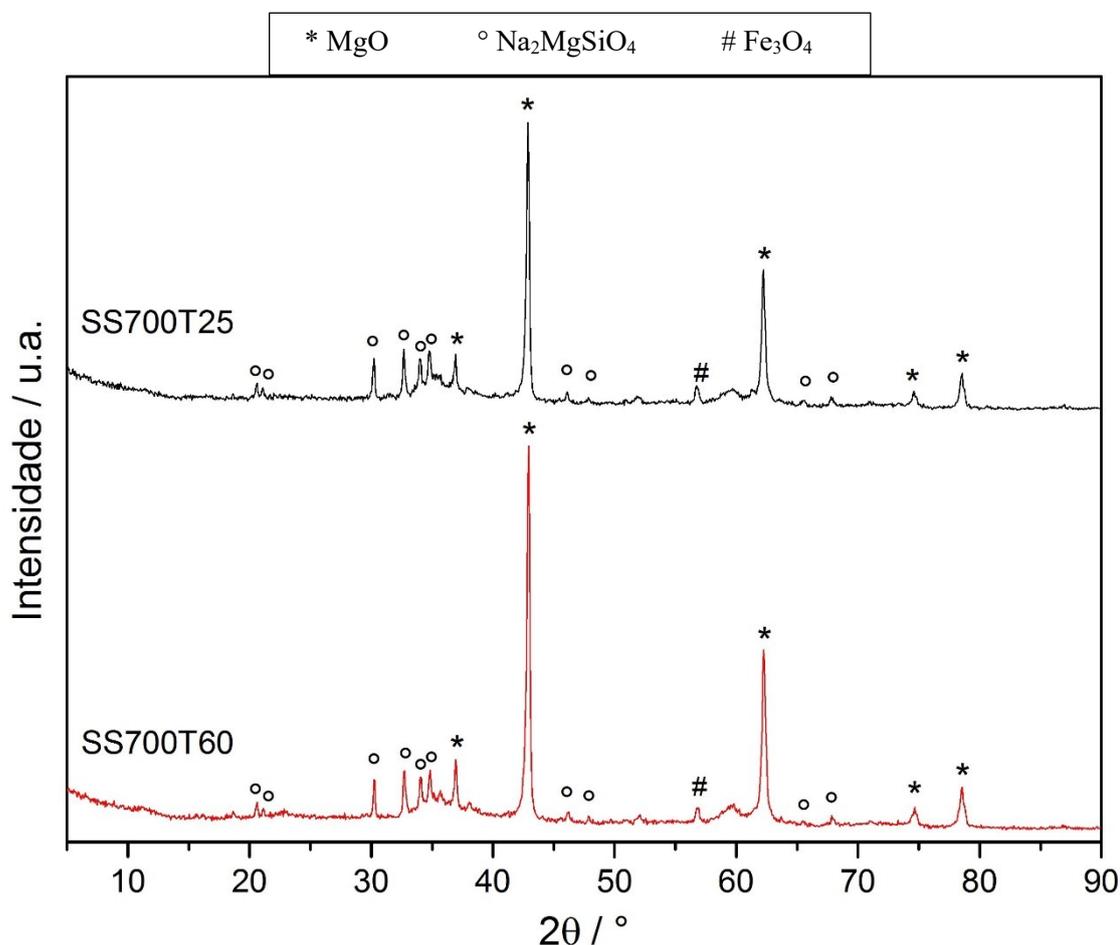


Figura 4.49 Difratoograma de raios X dos materiais SS700T25 e SS700T60

Os materiais foram analisados por fluorescência de raios X para análise quantitativa das fases minerais presentes. Os valores obtidos para o serpentinito utilizado e para os sólidos obtidos após os testes estão na Tabela 4.4.

Observa-se um aumento grande no teor de magnésio nas amostras após ambas as reações, o valor do teor para a fase MgO passou de 44,5% no serpentinito puro para 57,6 e 57,5% para os materiais lavados com água na temperatura de 25 e 60 °C, respectivamente. Também houve, como esperado, concentração de óxido de ferro, tendo o teor passado de 10,5 para 15,3 e 13,1 para os materiais lavados com água na temperatura de 25 e 60 °C, respectivamente. Não foram observadas mudanças significativas nos processos utilizando água

a temperatura ambiente ou aquecida, portanto para os testes seguintes optou-se por utilizar água não aquecida para diminuir o custo e etapas do processo.

Tabela 4.4 Análise das fases minerais presentes no serpentinito e nas amostras SS700T25 e SS700T60 por FRX

Fase Mineral	Teor / % nas amostras:		
	Serpentinito	SS700T25	SS700T60
MgO	44,5	57,6	57,5
SiO ₂	41,1	16,9	19,3
Fe ₂ O ₃	10,5	15,3	13,1
Al ₂ O ₃	2,1	1,9	2,3
CaO	0,02	1,2	1,4
Na ₂ O	-	6,1	5,7

Apesar da concentração do magnésio nas amostras, o teor de sílica presente ainda se manteve acima do desejado, por isso foram realizados novos testes em escala maior com novas condições reacionais na tentativa de obtenção de materiais com teores de magnésio ainda maiores. Esses testes estão descritos no próximo tópico.

4.6. REAÇÕES DO SERPENTINITO COM NaOH VIA ROTA SÓLIDA – AUMENTO DE ESCALA – PEDRAS CONGONHAS

Com o objetivo de obtenção de materiais mais ricos em MgO e utilizando menores quantidades de NaOH nas reações, foi feita uma série de testes utilizando diferentes tipos de serpentinito e com diferentes condições reacionais. Os testes foram realizados no laboratório de pesquisa da empresa Pedras Congonhas Ltda. A empresa cedeu diferentes amostras de serpentinito com diferentes composições para verificação da influência da utilização de amostras diferentes.

Além disso, também foi testada a influência da proporção de serpentinito para NaOH utilizada, temperatura de calcinação, tempo de calcinação e forma como foi realizada a solubilização em água: convencional ou sólido quente. Na forma convencional, esperou-se que o material resfriasse após calcinação até temperatura ambiente para depois ser misturado com



água para solubilização. Na solubilização do sólido quente, o material foi retirado da mufla a 450 °C e colocado diretamente em água. A Figura 4.50 apresenta uma foto da mufla utilizada do laboratório de pesquisas da Pedras Congonhas.

As quantidades de materiais utilizadas variaram de 70 a 100 g de serpentinito por reação. O serpentinito foi misturado ao NaOH e a mistura foi colocada diretamente no forno. Na tentativa de diminuir as etapas do processo, para esses testes não foi realizada a etapa de impregnação.

Todos os sólidos obtidos nos testes foram analisados por fluorescência de raios X para análise quantitativa das fases minerais, os teores das principais fases minerais dos sólidos estão listados na Tabela 4.5. Além disso, foram colocados também os teores das principais fases minerais das diferentes amostras de serpentinito utilizadas para comparação.

Na tabela encontra-se em destaque o sólido com maior porcentagem de MgO obtida. As condições reacionais que levaram à obtenção desse sólido foram: utilização da amostra de serpentinito A3, proporção de serpentinito para NaOH utilizada de 1:1,3, calcinação na temperatura de 700 °C por 6 horas e solubilização do sólido quente. Nessa reação, o teor de MgO passou de 43,50% na amostra de serpentinito utilizada para 60,04% no sólido obtido, enquanto o teor de sílica passou de 40,74% para 13,41%.



Figura 4.50 Imagem da mufla utilizada nas reações de aumento de escala feitas no laboratório da Pedras Congonhas Ltda.



Tabela 4.5 Teores das principais fases minerais dos sólidos obtidos nas reações de aumento de escala do serpentinito com NaOH e frações Mg/Si obtidas

Amostra	MgO	SiO₂	Fe₂O₃	Na₂O	Mg/Si
Serp A1	43,30	42,15	9,85	-	1,02
A1-1,4-3h-700-C	43,60	21,04	15,83	5,60	2,07
Serp A2	40,25	44,33	10,23	-	0,91
A2-1,4-3h-700-C	47,27	28,64	13,50	6,08	1,65
A2-1,4-3h-700-Q	52,05	20,56	16,98	5,63	2,53
Serp A3	43,50	40,74	10,83	-	1,07
A3-1-3h-700-Q	52,54	20,21	15,16	8,24	2,60
A3-1,3-3h-700-Q	45,79	25,27	16,14	8,68	1,81
A3-1,4-3h-700-Q	47,81	30,81	15,12	1,88	1,55
A3-2-3h-700-Q	43,13	20,22	15,56	16,01	2,13
A3-3-3h-700-Q	32,13	22,33	13,23	28,08	1,44
A3-1-6h-700-Q	35,20	30,51	12,58	18,00	1,15
A3-1,3-6h-700-Q	60,04	13,41	16,98	5,80	4,48
A3-2-6h-700-Q	46,78	23,59	13,39	11,84	1,98
A3-1-3h-500-Q	38,90	30,47	12,57	14,39	1,27
A3-1,3-3h-500-Q	41,16	27,49	18,46	8,87	1,49
A3-1-6h-500-Q	41,68	28,90	13,69	12,03	1,44
A3-1,3-6h-500-Q	37,68	27,89	16,25	14,61	1,35
A3-1-6h-900-Q	35,96	24,95	20,70	15,29	1,44
A3-1,3-6h-900-Q	32,83	17,90	33,84	12,25	1,83

4.5.4. Rota ácida para obtenção de óxido/hidróxido de magnésio a partir do serpentinito

As reações das diferentes amostras de serpentinito com NaOH em diferentes condições levou a obtenção de materiais com teor de MgO de até 60%. Para aplicações mais nobres, são desejados materiais com teores maiores de MgO, portanto foram testadas novas rotas para obtenção de óxidos de magnésio a partir do serpentinito.

Alguns estudos demonstraram boa eficiência no ataque do serpentinito utilizando ácidos. Teir *et al.* realizaram estudos de extração de magnésio de serpentinito utilizando ácidos e bases. Todos os ácidos testados foram capazes de extrair uma quantidade significativa (3-26%) de magnésio e (2-16%) de ferro do serpentinito em 1 hora de reação usando concentrações de ácido de 1 a 4 mol L⁻¹ à temperatura ambiente. Porém, nenhuma das soluções alcalinas testadas (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou amônia) conseguiu dissolver qualquer quantidade mensurável de magnésio ou ferro [36].

Zhao *et al.* realizaram uma lixiviação ácida com ácido sulfúrico seguida por precipitação com hidróxido de sódio para obtenção de hidróxido de magnésio a partir do serpentinito. As taxas de recuperação de magnésio e ferro de todo o processo foram de 83,7% e 95,3%, respectivamente [75].

Sierra *et al.* realizaram um estudo que consistiu em uma etapa inicial de lixiviação do serpentinito utilizando ácido sulfúrico, seguida pela purificação dos lixiviados com NaOH a pH 8 e recuperação de magnésio com NaOH a pH 10. Obteve-se um produto final composto por Na₂SO₄ e Mg(OH)₂ [76].

Baseado nesses estudos, foram realizados experimentos preliminares com rotas ácidas utilizando ácido sulfúrico e ácido clorídrico para extração de magnésio das amostras de serpentinito fornecidas pela empresa Pedras Congonhas. Os procedimentos realizados seguiram o esquema mostrado na Figura 4.51. A partir desses procedimentos, foi possível obter um sólido final com teor de Mg(OH)₂ de 98%.

Dessa forma, ficou evidente que o ataque ácido é mais eficaz para obtenção de óxidos de magnésio com maior pureza do que o ataque básico. Portanto, como trabalhos futuros deste grupo de pesquisa, pretende-se otimizar os testes da rota ácida e realizar testes em escalas maiores para análise de viabilidade técnica e econômica da utilização dessa rota para obtenção de produtos com altos teores de óxido de magnésio (acima de 98%) a partir do serpentinito.



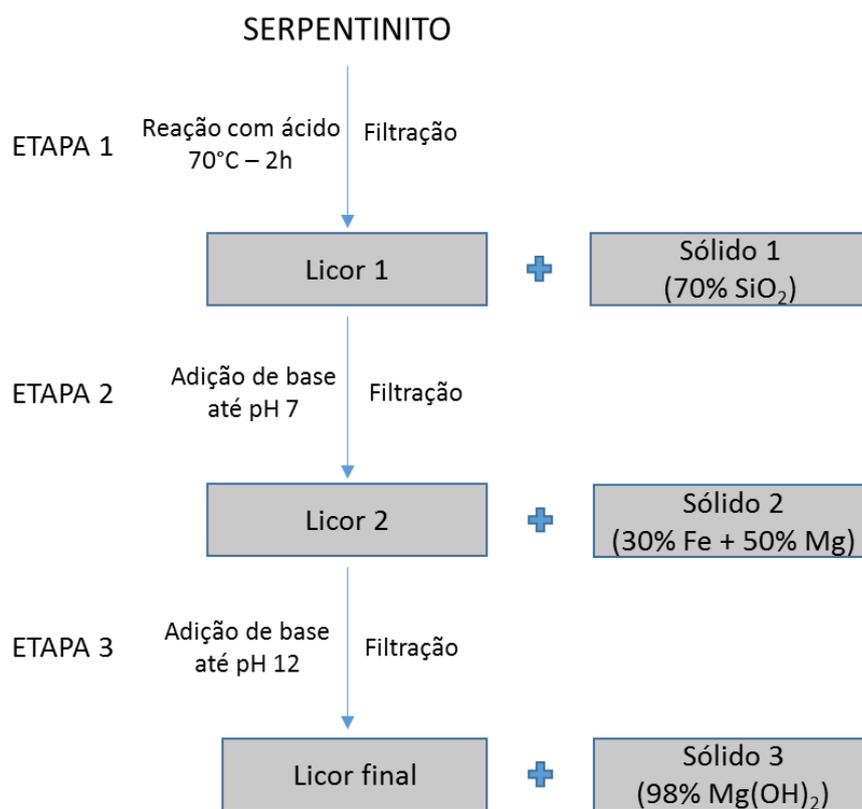


Figura 4.51 Esquema procedimental dos testes do serpentinito via rota ácida.

CAPÍTULO 5

5. OBTENÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO E SILICATO DE SÓDIO A PARTIR DE REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO REJEITO DE FERRO

Fluorescência de Raios X (FRX)

O rejeito arenoso, do processo de beneficiamento de minério de ferro fornecido pela empresa Samarco, apresentou uma composição química, por análise de FRX (Fluorescência de raios X), de 70,6% de SiO₂ e 23,3% de Fe₂O₃, com pequenas concentrações de diversos outros metais, como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Análise das fases minerais presentes no rejeito de ferro por FRX

Fase Mineral	Teor / %
SiO ₂	70,6
Fe ₂ O ₃	23,3
Al ₂ O ₃	3,3
MgO	2,1
Cr ₂ O ₃	0,4
SO ₃	0,2
CaO	0,04
MnO	0,01

Espectroscopia Mössbauer

O rejeito de ferro foi analisado por espectroscopia Mössbauer com o objetivo de caracterizar os óxidos de ferro presentes. A Figura 5.1 apresenta o espectro Mössbauer obtido e a Tabela 5.2 apresenta os parâmetros hiperfinos calculados e as proporções das fases minerais contendo ferro para essa amostra.



O espectro Mössbauer da amostra apresenta dois sextetos e um duplete. O sexteto em vermelho apresenta deslocamento isomérico (δ) de $0,36 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,18 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $51,9 \text{ T}$, parâmetros hiperfinos consistentes com os da hematita. Já o sexteto em verde, com deslocamento isomérico (δ) de $0,35 \text{ mm s}^{-1}$, desdobramento quadrupolar (ϵ) de $-0,28 \text{ mm s}^{-1}$ e campo hiperfino (B_{hf}) de $37,9 \text{ T}$, pode ser atribuído à goethita [77, 78]. As áreas relativas são de 81% para hematita e 19% para goethita, o que mostra que a fase de ferro presente em maior quantidade no rejeito é a hematita.

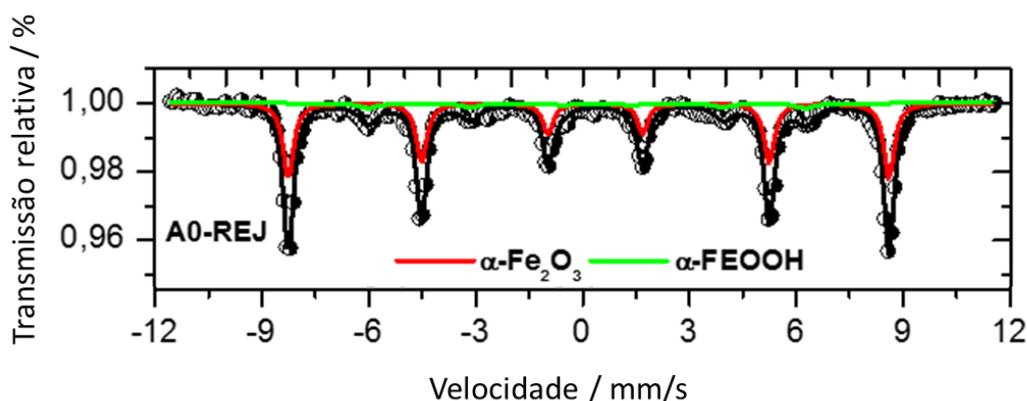


Figura 5.1 Espectro Mössbauer a temperatura ambiente do rejeito de ferro.

Tabela 5.2 Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer do rejeito de ferro

Amostra	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	$\epsilon, \Delta / \text{mm s}^{-1}$ ($\pm 0,05$)	B_{HF} / T ($\pm 0,5$)	Área / %
RF	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0,36	-0,18	51,9	81
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0,35	-0,28	37,9	19

δ = deslocamento isomérico, ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino

Difração de raios X (DRX)

O rejeito (RF) foi analisado por difração de raios X para identificação das fases minerais presentes. A Figura 5.2 apresenta o difratograma de raios X obtido. Pelo difratograma, observa-se a presença de três fases: a fase do quartzo SiO_2 (JCDPS 46-1045), com picos de maior intensidade, e a fase da hematita Fe_2O_3 (JCDPS 33-664), com picos de menor intensidade, e a

fase goethita FeOOH (JCDPS 81-463), com picos de intensidade muito baixa. Esses resultados corroboram os testes de análise química e espectroscopia Mössbauer, comprovando que o rejeito é constituído majoritariamente por quartzo e em pequena quantidade por hematita e goethita.

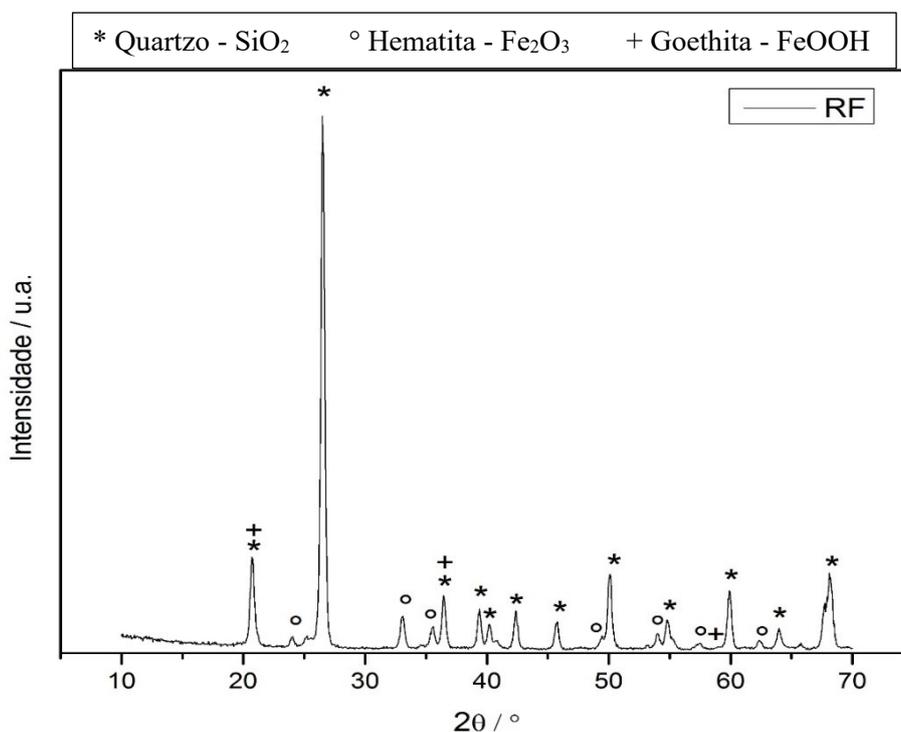
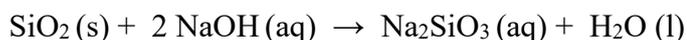


Figura 5.2 Difratograma de raios X do rejeito de ferro (RF).

5.2. REAÇÃO DO REJEITO DE FERRO COM NaOH – ROTA HIDROTÉRMICA

O processo de tratamento do rejeito de ferro com NaOH neste trabalho foi via rota hidrotérmica, na qual o rejeito de ferro é misturado com solução de NaOH em um sistema fechado sob pressão (autoclave) e temperatura de 200 °C. Como visto no tópico anterior, o rejeito é composto majoritariamente por óxido de ferro (hematita) e quartzo. Nesse processo espera-se solubilizar o quartzo do rejeito, portanto espera-se obter dois produtos: o óxido de ferro na forma sólida e o silicato de sódio em solução, como mostrado na Figura 5.3. A equação química a seguir representa os resultados esperados da reação do rejeito de ferro com NaOH nessas condições:



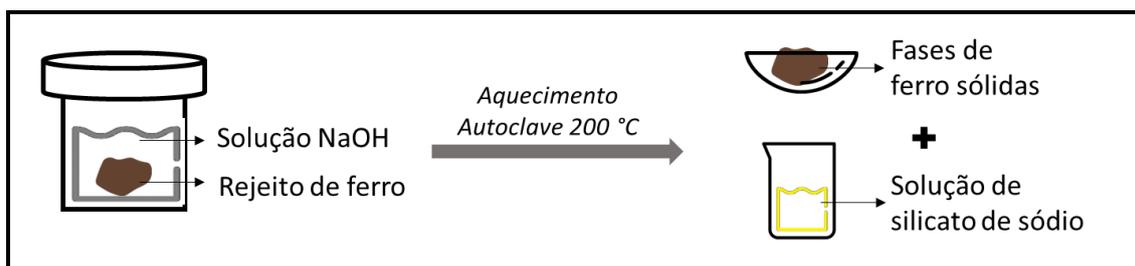


Figura 5.3 Ilustração dos procedimentos realizados na reação do rejeito de ferro com NaOH e produtos esperados.

Com o objetivo de se obter os melhores resultados nas reações do rejeito de ferro com NaOH, foram testados dois parâmetros: a influência da quantidade de NaOH utilizada e a influência do tempo de reação. Para isso, foram realizadas reações de amostras do rejeito com soluções aquosas de NaOH com diferentes concentrações para alcançar proporções molares aproximadas de 1:1,5 e 1:2,5 de Si:NaOH. A mistura foi colocada em uma autoclave que foi aquecida em mufla até a temperatura de 200 °C nos tempos de 4 e 8 horas. A fração sólida obtida foi separada da líquida por centrifugação e ambas analisadas. Os procedimentos realizados e as amostras obtidas estão esquematizados na Figura 5.4.

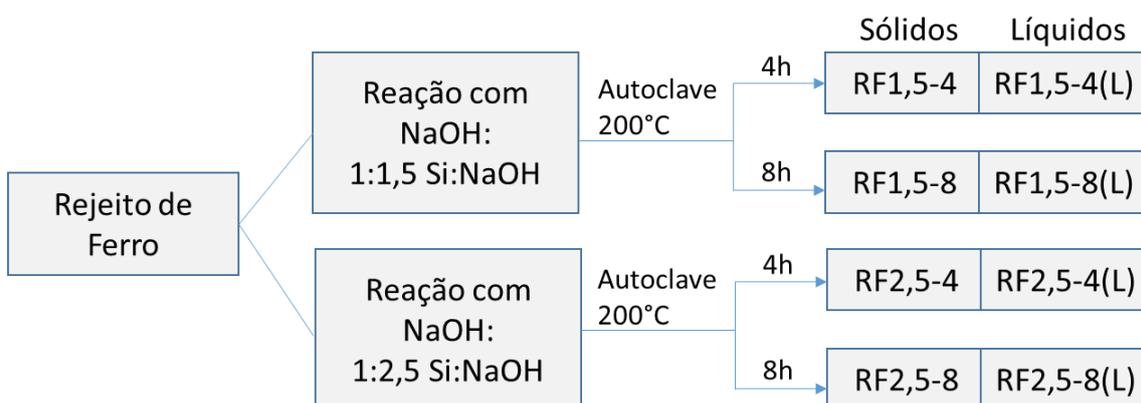


Figura 5.4 Esquema representativo dos procedimentos realizados na reação do rejeito de ferro com NaOH e produtos obtidos.

A Tabela 5.3 apresenta as quantidades em massa de rejeito de ferro utilizadas nas reações hidrotérmicas com NaOH e as quantidades de sólido obtidas após as reações e secagem dos sólidos. Além disso, a tabela apresenta também a diferença de massa inicial e final, que representa a massa de material que foi solubilizada na reação. A Figura 5.5 apresenta os valores

dos balanços de massa para cada reação em porcentagem. Em todas as reações houve uma pequena perda de sólido que ficou preso ao copo da autoclave, portanto a quantidade de sólido final real é ligeiramente maior do que a quantidade aqui relatada. Além disso, o rejeito apresenta em pequenas quantidades outros componentes que também podem ter solubilizado, justificando a perda de massa maior que a esperada.

Tabela 5.3 Balanço de massa das reações via rota hidrotérmica do rejeito de ferro com NaOH

Amostra	Massa inicial (M _i) / g	Massa final (M _f) / g	Diferença M _i - M _f / g
Teoria	22,72	6,69	16,03
RF1,5-4	22,72	6,86	15,86
RF1,5-8	22,72	4,88	17,84
RF2,5-4	22,72	5,30	17,42
RF2,5-8	22,72	4,41	18,31

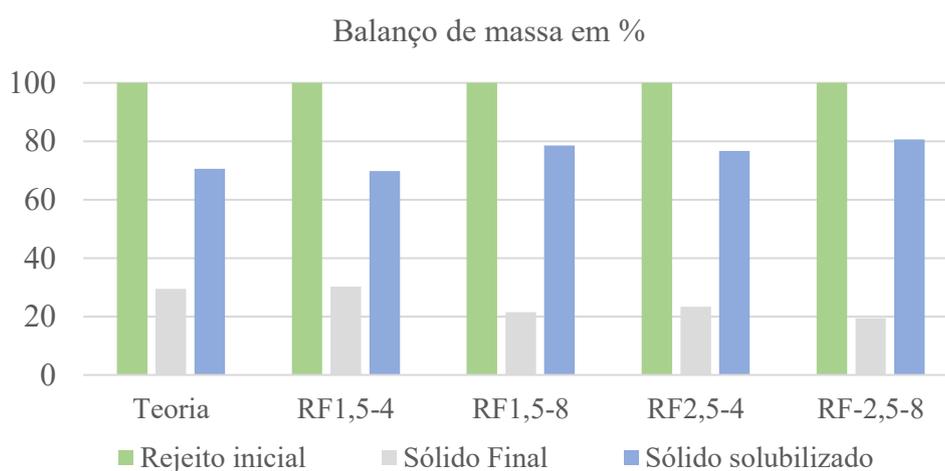


Figura 5.5 Balanço de massa em porcentagem das reações via rota hidrotérmica do rejeito de ferro com NaOH

Os valores obtidos indicam que a utilização de quantidade maior de NaOH e maior tempo de reação levam a uma maior solubilização da sílica e, portanto, a menores valores de massa final do sólido. Considerando-se os resultados de FRX de que o rejeito é constituído por 70,57% de SiO₂, a quantidade em massa de SiO₂ em 22,72 g de rejeito é de 16,03 g (valores teóricos). Devido à pequena perda de sólido que ficou preso ao copo da autoclave, nas reações das amostras RF1,5-8, RF2,5-4 e RF2,5-8 houve uma perda de massa maior do que a esperada

caso toda sílica fosse solubilizada. Ainda assim acredita-se que restou pouca sílica nesses materiais (já que a quantidade presa ao copo foi pequena).

5.2.1. Caracterização dos produtos da reação

Difração de raios X

A Figura 5.6 apresenta os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos nas reações do rejeito de ferro com NaOH e do rejeito puro (RF) para comparação.

Observa-se que os materiais RF1,5-4, RF1,5-8 e RF2,5-4 apresentam picos referentes às fases hematita Fe_2O_3 (JCDPS 33-664), quartzo SiO_2 (JCDPS 46-1045) e goethita FeOOH (JCDPS 81-463), assim como o rejeito puro, porém a intensidade dos picos referentes à fase do quartzo é muito menor nessas amostras do que no rejeito puro. Além disso, observa-se uma grande diminuição na intensidade dos picos do quartzo nas amostras RF1,5-8 e RF2,5-4 com relação a amostra RF1,5-4. Para a amostra RF2,5-8 são observados apenas os picos referentes a fase hematita e goethita, indicando que nessas condições houve total solubilização do quartzo.

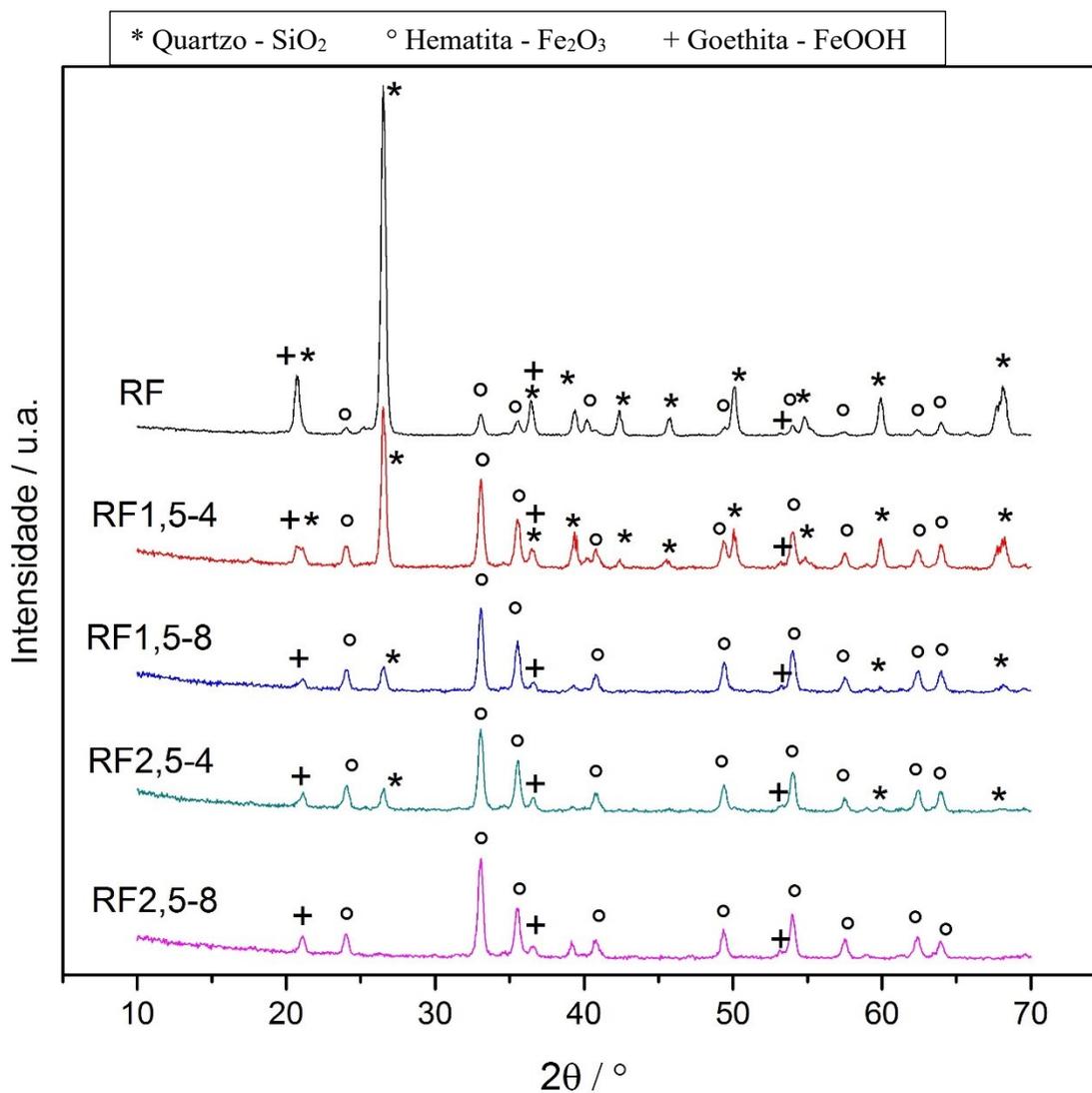


Figura 5.6 Difractogramas de raios X do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após tratamento do rejeito com NaOH.

Para se realizar uma estimativa da solubilização da fase do quartzo relacionado ao aumento da concentração das soluções de NaOH utilizadas e do tempo de reação, foi feita uma fração do valor das intensidades do pico mais intenso da fase do quartzo ($2\theta=26,50^\circ$) sobre o pico mais intenso da fase da hematita ($2\theta=33,10^\circ$). Os valores obtidos encontram-se no gráfico da Figura 5.7.

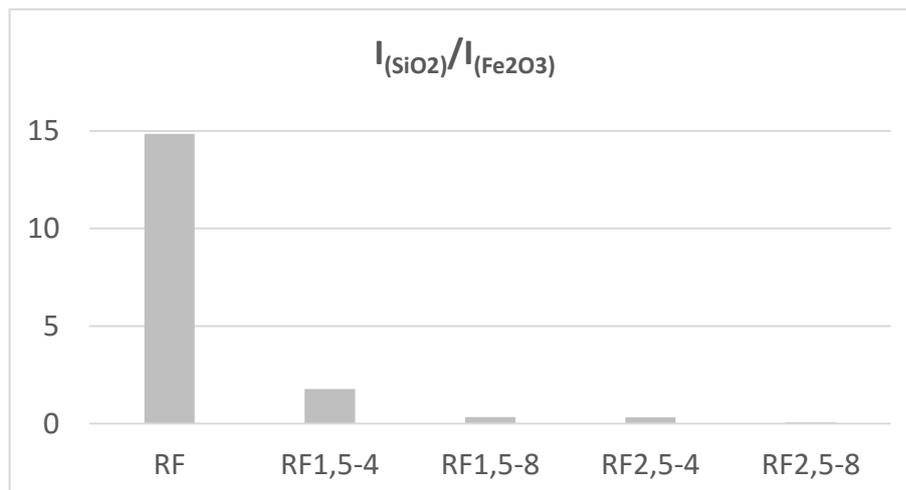
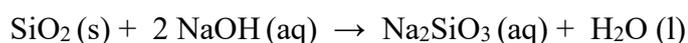


Figura 5.7 Fração do valor da intensidade do pico $2\theta=26,50^\circ$ da fase SiO_2 sobre o valor da intensidade do pico $2\theta=33,10$ da fase Fe_2O_3 .

Esses resultados indicam que o aumento da concentração de NaOH e o aumento do tempo de reação levam a uma maior solubilização do quartzo, e nas condições de 1:2,5 de Si:NaOH e 8 horas de reação é possível solubilizar todo quartzo, obtendo-se um sólido apenas com as fases cristalinas de óxidos de ferro, como desejado.

Em todas as reações, foi utilizada uma quantidade de 22,72 g de rejeito. Como visto anteriormente, considerando-se os resultados de FRX de que o rejeito é constituído por 70,57% de SiO_2 , a quantidade em massa de SiO_2 é de 16,03 g.

Considerando-se que nessas condições o rejeito reage com o NaOH pela seguinte equação:



a quantidade estequiométrica de NaOH necessária para reagir com 16,03 g de SiO_2 seria de 21,37 g. Nas condições de 1:1,5 Si:NaOH foram utilizados 20,00 g de NaOH, quantidade pouco abaixo da estequiométrica, e nas condições de 1:2,5 Si:NaOH foram utilizados 33,33 g de NaOH, quantidade que corresponde a 1,56 vezes a quantidade estequiométrica. Esses resultados são muito positivos e indicam que não é necessária quantidade de NaOH muito superior à estequiométrica para ataque à sílica do rejeito.

Na reação hidrotérmica do NaOH com o serpentinito foi necessária uma quantidade de NaOH extremamente maior do que a estequiométrica para total diluição da sílica. Além disso, foi utilizado um tempo de reação bem maior (24 horas). Isso acontece devido à forma que a sílica se encontra no serpentinito, numa estrutura muito mais difícil de ser atacada do que a sílica no quartzo.

Espectroscopia Mössbauer

O rejeito de ferro e os sólidos obtidos nas reações foram analisados por espectroscopia de Mössbauer para caracterizar as fases de ferro presentes. A Figura 5.8 apresenta os espectros de Mössbauer obtidos e a Tabela 5.4 apresenta os parâmetros hiperfinos calculados e as proporções das fases minerais contendo ferro para essas amostras.

Os espectros de Mössbauer das amostras têm dois sextetos. Os sextetos em vermelho têm parâmetros hiperfinos consistentes com a hematita, enquanto os sextetos em verde podem ser atribuídos à goethita [77, 78]. As áreas relativas variaram de 83 a 88% para hematita e 12 a 17% para goethita, o que mostra que a fase de ferro presente em maior quantidade é a hematita. Esses resultados indicam que não houve alterações significativas nas fases de ferro presentes no rejeito após o tratamento com NaOH.

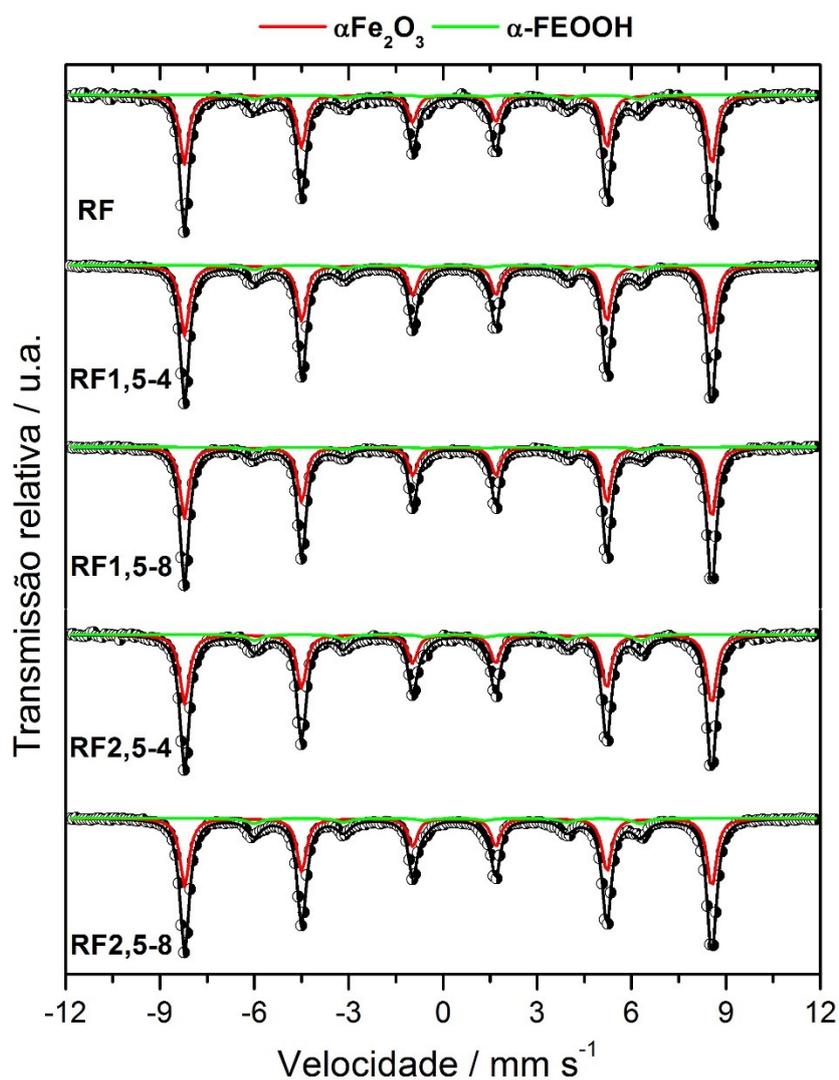


Figura 5.8 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após as reações.

Tabela 5.4 Parâmetros hiperfinos do espectro Mössbauer do rejeito de ferro

Amostras	Fases	$\delta / \text{mm s}^{-1}$ (± 0.05)	$\epsilon. \Delta / \text{mm s}^{-1}$ (± 0.05)	B_{HF} / T (± 0.5)	Área / %
RF	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.36	-0.19	51.9	83
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0.36	-0.28	37.9	17
RF1,5-4	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.37	-0.19	51.9	84
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0.36	-0.26	38.0	16
RF1,5-8	($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	0.36	-0.19	51.9	88
	($\alpha\text{-FeOOH}$)	0.36	-0.26	38.3	12

RF2,5-4	(α -Fe ₂ O ₃)	0.36	-0.18	51.9	86
	(α -FeOOH)	0.37	-0.24	38.1	14
RF2,5-8	(α -Fe ₂ O ₃)	0.36	-0.19	51.9	84
	(α -FeOOH)	0.36	-0.25	38.0	16

δ = deslocamento isomérico, ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar, B_{hf} = campo hiperfino

Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

O rejeito de ferro e os materiais obtidos após as reações com NaOH foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para análise da morfologia das partículas e mapeamentos dos elementos das amostras. A Figura 5.9 mostra as imagens obtidas. Observa-se que os materiais são bem heterogêneos e apresentam partículas de tamanhos variados. O mapeamento dos elementos presentes nas amostras indicou a presença de, principalmente, silício e ferro, sendo que nas imagens são mostrados o mapeamento desses elementos nas cores amarela e lilás, respectivamente. Observa-se que o mapeamento do rejeito mostra a presença majoritária de silício, enquanto nas amostras tratadas observa-se poucas regiões com presença de silício e uma presença majoritária de ferro, o que corrobora os resultados observados na análise de difração de raios X.

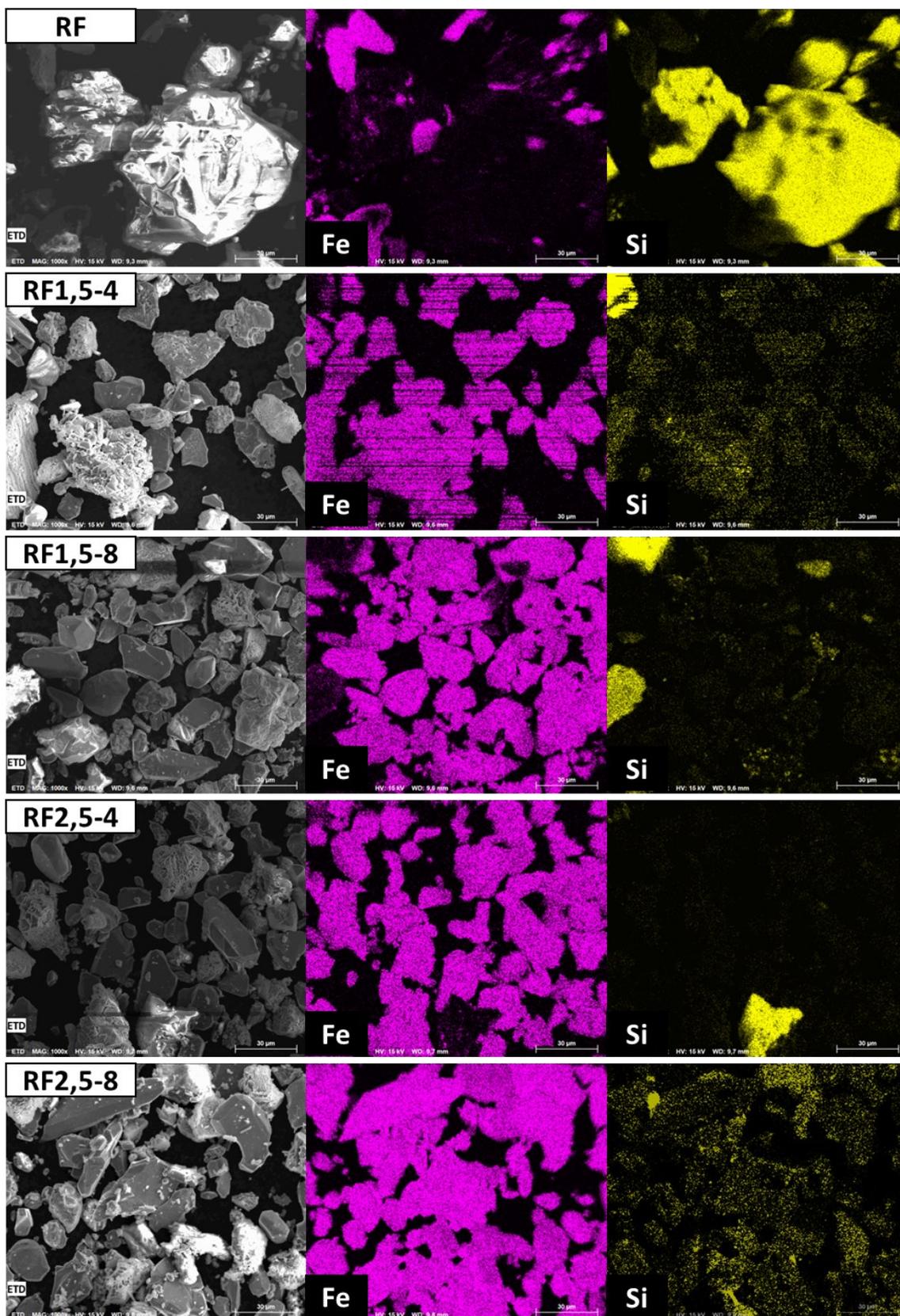


Figura 5.9 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do rejeito de ferro e dos sólidos obtidos após as reações.

Determinação dos teores de Na₂O e SiO₂ nos líquidos obtidos

As soluções de silicato de sódio são constituídas por Na₂O e SiO₂ cujos teores podem variar. As frações líquidas obtidas nas reações do rejeito com NaOH foram analisadas por titulação para determinação desses teores através do experimento descrito na parte experimental. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.5. Para os materiais RF2,5-4 e RF2,5-8 houve uma grande perda de líquido após a reação. Além disso para o material RF2,5-8 houve formação de uma grande quantidade de precipitado sólido após alguns dias, acredita-se que o frasco não ficou bem lacrado e formou carbonato de sódio, então foi necessário o acréscimo de 30 g de água para solubilização desse material. Portanto os valores obtidos para os materiais RF2,5-4 e RF2,5-8 não representam os valores reais que deveriam ser obtidos, e só foram calculados para comparação dos teores.

Tabela 5.5 Teores de Na₂O e SiO₂ nos líquidos obtidos nas reações do rejeito de ferro com NaOH

Amostra	% Na₂O	% SiO₂	Massa total do líquido / g	Quantidade Na₂O / g	Quantidade SiO₂ / g
RF1,5-4(L)	19,61	19,26	67,91	13,32	13,08
RF1,5-8(L)	19,33	22,56	69,54	13,44	15,69
RF2,5-4(L)	21,03	10,36	38,99	-	-
RF2,5-8(L)	14,35	9,22	38,65+ 30g água	-	-

Observa-se que nas reações que foram utilizadas proporções de Si:NaOH de 1:2,5, os teores de Na₂O nos líquidos obtidos são bem maiores do que os teores de SiO₂, como esperado. Para o material RF1,5-4 os teores de SiO₂ e Na₂O ficaram bem próximos, e para o material RF1,5-8 o teor de SiO₂ é maior do que o teor de Na₂O.

Como mostrado anteriormente, considerando-se os resultados de FRX do rejeito, a quantidade em massa de SiO₂ em 22,72 g de rejeito é de 16,03 g. A quantidade de SiO₂ no líquido RF1,5-8(L) é de 15,69 g, indicando que houve quase total solubilização da sílica nessa reação. Já para o líquido RF1,5-4(L) a quantidade de sílica solubilizada foi de 13,08 g. Novamente, esses resultados corroboram os obtidos anteriormente.

Ismail *et al.* produziram silicato de sódio a partir de rejeito de areia de fundição em uma reação hidrotérmica. Nesse trabalho foram testadas temperaturas de 150 a 250 °C e tempos de



reação de 1,5 a 12 horas. O melhor resultado foi obtido utilizando condições de 225 °C e 3 horas de reação [79].

Foletto *et al.* produziram silicato de sódio utilizando cinzas de casca de arroz a partir de uma reação hidrotérmica com solução de NaOH. Cerca de 94% da sílica foi convertida em silicato de sódio utilizando temperatura reacional de 200 °C [11].

Alam *et al.* produziram silicato de sódio através da dissolução da sílica presente em cinzas residuais provenientes da incineração de resíduos sólidos urbanos. Foi feita uma reação hidrotérmica com NaOH e foram testadas temperaturas de reação de 20, 75 e 90 °C e tempos de reação de 24, 48 e 72 horas. O melhor resultado foi obtido para a reação que foi feita na temperatura de 75 °C e tempo de 48 horas [80].

5.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos das reações do rejeito de ferro com NaOH via rota hidrotérmica indicam que o aumento da quantidade de NaOH utilizada e o aumento do tempo de reação levam a uma maior diluição da sílica e obtenção de um sólido rico em hematita. A utilização de proporção de Si:NaOH de 1:2,5 e tempo de reação de 8 horas levou à total solubilização da sílica.

Ao contrário do que acontece na reação com o serpentinito, na reação com o rejeito de ferro é necessária quantidade de NaOH muito próxima da estequiométrica e condições de reação mais amenas, devido a forma como a sílica se encontra no rejeito. No rejeito de ferro, a sílica encontra-se na fase de quartzo, que possui uma estrutura composta por tetraedros de sílica (SiO₂), enquanto o serpentinito tem uma estrutura com camadas octaédricas de MgO₆ ligadas a camadas tetraédricas de SiO₄. A estrutura mais complexa em camadas organizadas do serpentinito faz com que o ataque e solubilização da sílica seja dificultado, necessitando de condições mais drásticas de reação.



CAPÍTULO 6

6. PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS

Todos os procedimentos de produção de geopolímeros foram realizados no laboratório de tratamento de minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG com a colaboração da empresa Geeco Materiais e Engenharia. O serpentinito utilizado foi fornecido pela empresa Pedras Congonhas e o rejeito de ferro foi fornecido pela empresa Samarco. As demais matérias primas utilizadas, silicato de sódio (Sulfal Química), hidróxido de sódio (Sulfal Química) e metacaulim (Metacaulim Brasil) foram fornecidas pela empresa Geeco Materiais e Engenharia.

6.1. COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

O principal elemento constituinte da estrutura geopolimérica é a estrutura Al-O-Si. A taxa de formação do polímero é influenciada por muitos parâmetros. As reações são aceleradas pela temperatura de cura, teor de água, razão alcalina, o teor inicial de sólidos, a relação silicato e aluminato, o pH e os tipos de ativadores utilizados. Esses parâmetros têm efeitos substanciais sobre as propriedades finais dos geopolímeros [64]. Dessa forma, a composição das matérias primas a serem utilizadas deve ser bem definida, assim como as quantidades utilizadas nas misturas.

O rejeito de ferro e o serpentinito utilizados na produção dos geopolímeros são os mesmos que foram utilizados nos experimentos relatados anteriormente. A composição desses materiais, juntamente com a composição do metacaulim utilizado, está relatada na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Análise das fases minerais presentes nos materiais por FRX

Fase Mineral	Teor / % nas amostras:		
	Rejeito de Ferro	Serpentinito	Metacaulim
SiO ₂	70,57	41,05	47,37
Fe ₂ O ₃	23,29	10,50	1,93
Al ₂ O ₃	3,35	2,12	46,68
MgO	2,15	44,50	1,27
Cr ₂ O ₃	0,39	1,40	0,04

SO ₃	0,18	0,08	0,04
MnO	0,01	0,07	0,01

A solução ativadora padrão (comercial) foi preparada previamente a partir de uma solução de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹ e uma solução de silicato de sódio (32,7% de SiO₂ e 14,9% de Na₂O), razão mássica 1:3. Os teores totais da solução ativadora calculados são de 24,5% de SiO₂ e 17,0% de Na₂O.

A solução de silicato de sódio obtida a partir da reação hidrotérmica do rejeito de ferro com NaOH denominada RF1,5-8(L) apresentou teores de 22,6% de SiO₂ e 19,3% de Na₂O, que são bem próximos dos calculados para a solução ativadora padrão. Dessa forma, essa solução foi testada para produção dos geopolímeros.

Estudos realizados pelos pesquisadores da empresa Geeco utilizando as matérias primas descritas anteriormente levaram à formulação de uma matriz geopolimérica ideal (com maiores valores de resistência à compressão mecânica) com a seguinte composição: 50% de metacaulim e 50% de solução ativadora [81]. Dessa forma, essa foi a composição utilizada para produção da matriz a ser estudada nesses testes.

6.2. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram produzidos corpos de prova com 7 formulações diferentes (2 corpos de prova por formulação) conforme a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Formulações dos geopolímeros produzidos

Nomenclatura	Solução ativadora / %	Solução ativadora fonte	Metacaulim / %	Rejeito de Ferro / %	Serpentinito / %
Matriz	50	Comercial	50	-	-
MSiR	50	Produzida RF1,5-8(L)	50	-	-
RF25	37.5	Comercial	37.5	25	-
RF50	25	Comercial	25	50	-
RF50SiR	25	Produzida RF1,5-8(L)	25	50	-
SERP25	37.5	Comercial	37.5	-	25
SERP50	25	Comercial	25	-	50

Os corpos de prova foram desmoldados após um dia de cura. Em nenhum dos corpos foram observadas trincas. Apenas nos corpos produzidos com serpentinito foram observadas algumas pequenas bolhas, possivelmente devido à dificuldade de moldagem desses materiais que resultaram em uma mistura mais espessa e difícil de compactar. A Figura 6.1 mostra os corpos de prova produzidos após 7 dias de cura.

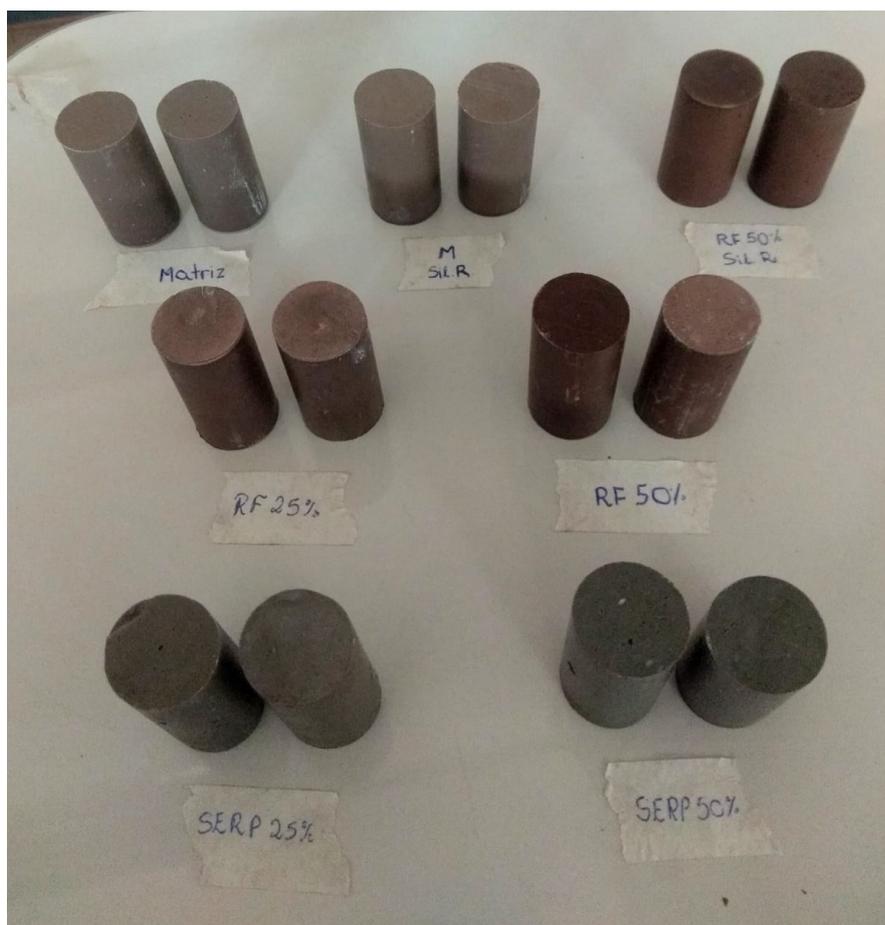


Figura 6.1 Geopolímeros produzidos após 7 dias de cura

6.2. TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

6.2.1. Difração de raios X

Os materiais foram analisados por difração de raios X para verificação das fases cristalinas. A Figura 6.2 e Figura 6.3 mostram os difratogramas de raios X obtidos para a metacaulinita e para os geopolímeros produzidos. O difratograma de raios X do rejeito de ferro e do serpentinito já foram discutidos anteriormente. No difratograma da metacaulinita, observa-se a presença de duas fases: a fase do quartzo SiO_2 (JCDPS 46-1045), com picos de maior intensidade, e a fase da caulinita $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (JCDPS 80-885), com picos de menor intensidade. Sabe-se que a metacaulinita possui estrutura tipicamente amorfa e, portanto, observa-se uma protuberância na região entre 20° e 40° , referente às fases amorfas [82]. A presença de picos referentes à fase da caulinita indica que a metacaulinita apresenta em sua composição caulinita que não reagiu no processo de produção da metacaulinita.

Nos difratogramas dos geopolímeros Matriz e MSilR, observa-se os picos referentes ao quartzo, e observa-se também a presença de um pico alargado entre 20° e 40° , característico da formação de gel em geopolímeros [82]. Nos difratogramas dos geopolímeros RF25, RF50 e RF50SilR, observa-se a presença dos picos referentes ao quartzo, com maior intensidade do que nos materiais anteriores, e hematita Fe_2O_3 (JCDPS 33-664). Para esses materiais o pico alargado entre 20° e 40° já não é observado. Esses resultados são esperados já que esses materiais são predominantemente cristalinos devido à presença do rejeito de ferro. Observa-se que para os materiais RF50 e RF50SilR os picos referentes às fases cristalinas são mais intensos, já que esses materiais apresentam maior quantidade de rejeito em sua composição.

Nos difratogramas dos geopolímeros SERP25 e SERP50, são observados os picos característicos das fases antigorita $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCDPS 7-417) e quartzo. A fase antigorita é a principal fase mineral do serpentinito, portanto era esperada a observação dessa fase nos materiais, especialmente com picos de maior intensidade no geopolímero SERP50, que apresenta 50 % de serpentinito em sua composição.

O fato das fases minerais tanto do rejeito de ferro quanto do serpentinito terem permanecido nos difratogramas dos geopolímeros indica que os rejeitos entraram somente como carga e não reagiram no material, como era esperado.

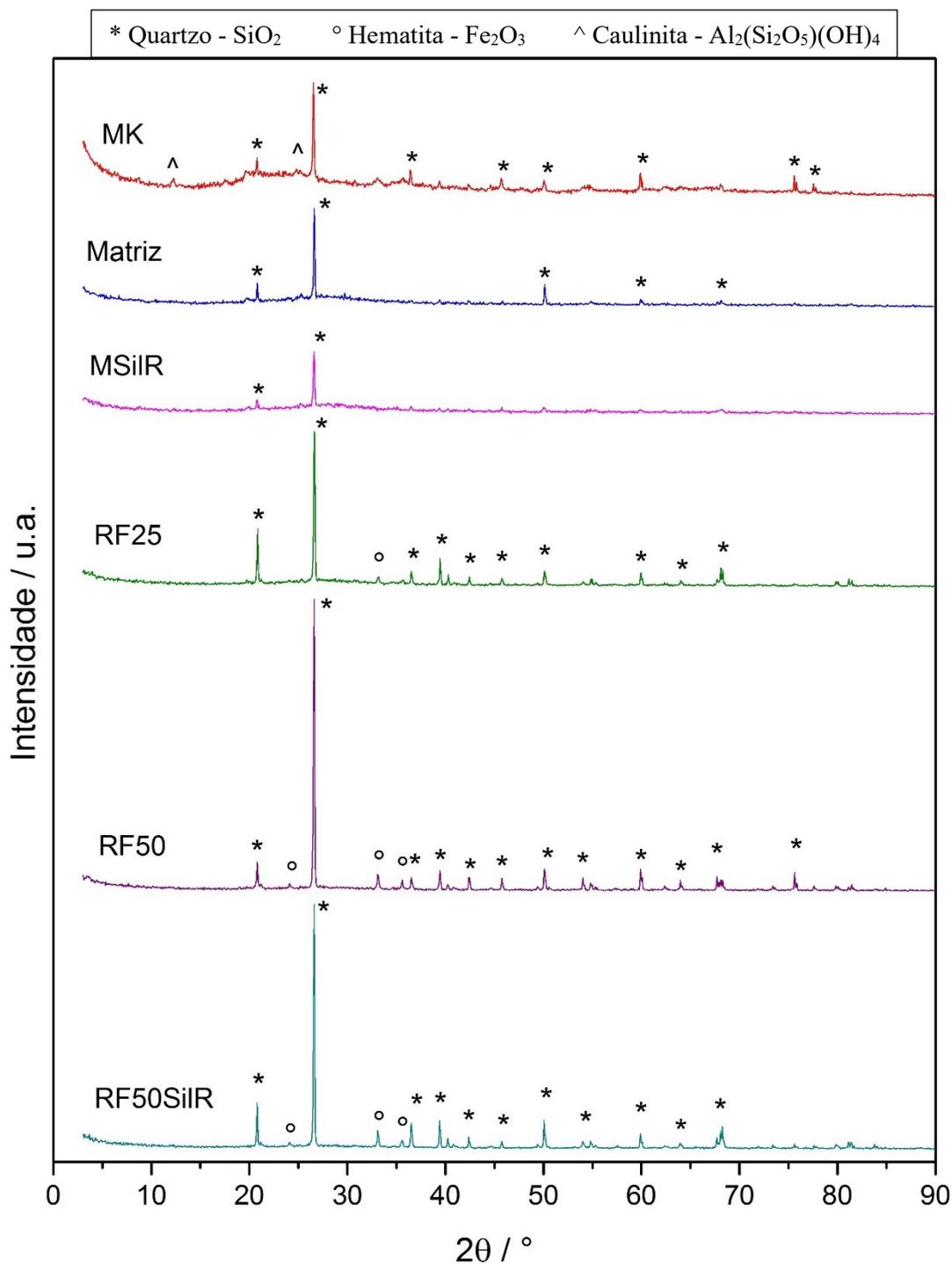


Figura 6.2 Difratoogramas de raios X obtidos para a metacaulinita (MK), para o geopolímero Matriz e para os geopolímeros com a solução ativadora produzida a partir de rejeito de ferro e/ou incorporação de rejeito como carga.

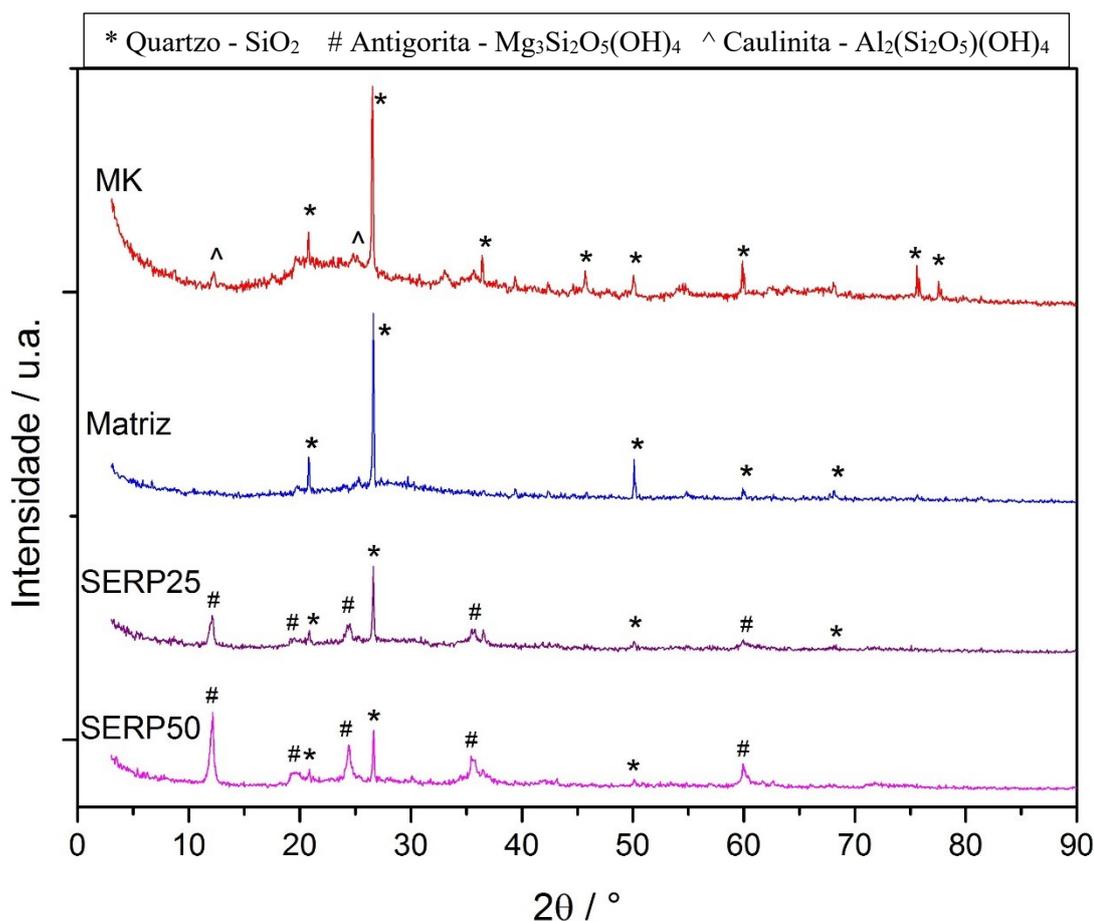


Figura 6.3 Difratomogramas de raios X obtidos para a metacaulinita, para o geopolímero Matriz e para os geopolímeros com incorporação de serpentinito como carga

6.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Os materiais precursores e os geopolímeros produzidos foram analisados por MEV/EDS, as Figuras 6.4 a 6.11 mostram as imagens obtidas. Em todos os materiais, observa-se uma estrutura bem homogênea, porém sem forma definida, que é característica de materiais amorfos.

No mapeamento da metacaulinita, observa-se uma predominância dos elementos alumínio e silício, indicados pelas cores verde e amarela. Para os geopolímeros produzidos com rejeito de ferro como carga, o mapeamento dos elementos indica a presença majoritária de sódio, alumínio, silício e ferro, indicados pelas cores vermelha, verde, amarela e lilás, respectivamente. Já para os geopolímeros produzidos com serpentinito, observa-se a presença de sódio, alumínio, silício e magnésio, indicados pelas cores vermelha, verde, amarela e azul, respectivamente.

No mapeamento dos elementos do geopolímero MATRIZ, observa-se a presença de alguns pontos, como destacado na imagem, em que o mapeamento indicou maior intensidade de alumínio e ausência de sódio. Possivelmente isso indica a presença de caulinita proveniente da metacaulinita que não reagiu no processo de geopolimerização. Foi observado pelos resultados de DRX a presença da caulinita não reagida na metacaulinita e, devido à sua cristalinidade, a caulinita é muito menos reativa. São observados também pontos em que há predominância de silício, possivelmente devido ao quartzo que também está presente na metacaulinita e também não reage no processo de geopolimerização.

No mapeamento dos elementos dos geopolímeros que apresentam o rejeito de ferro como carga, observa-se a presença de várias partículas isoladas indicando ferro e silício, como destacado na imagem. Isso indica que a hematita e o quartzo presentes no rejeito não reagem nos geopolímeros, confirmando que o rejeito funciona apenas como carga e não como material reativo. No mapeamento dos elementos dos geopolímeros que apresentam o serpentinito como carga, observa-se o mesmo efeito, porém com partículas isoladas de magnésio e silício, indicando que o serpentinito também não reage no processo de geopolimerização e funciona apenas como carga.

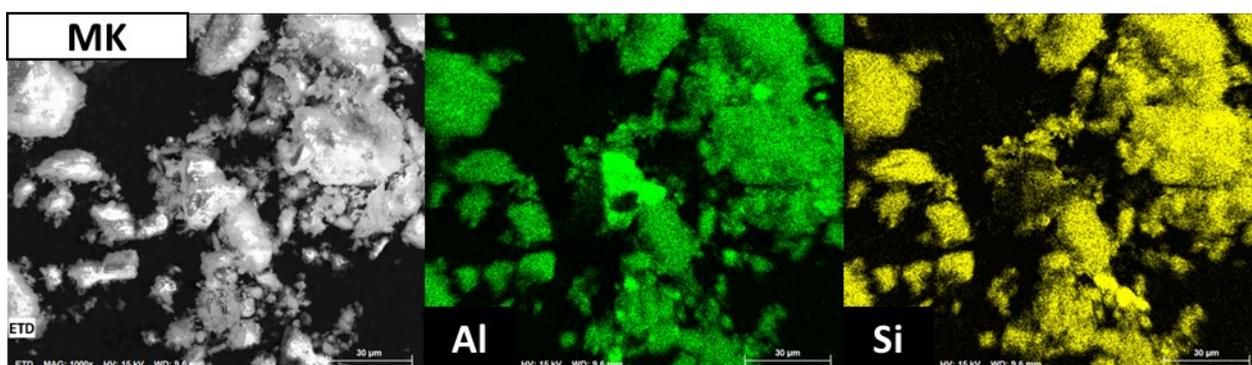


Figura 6.4 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS da metacaulinita.

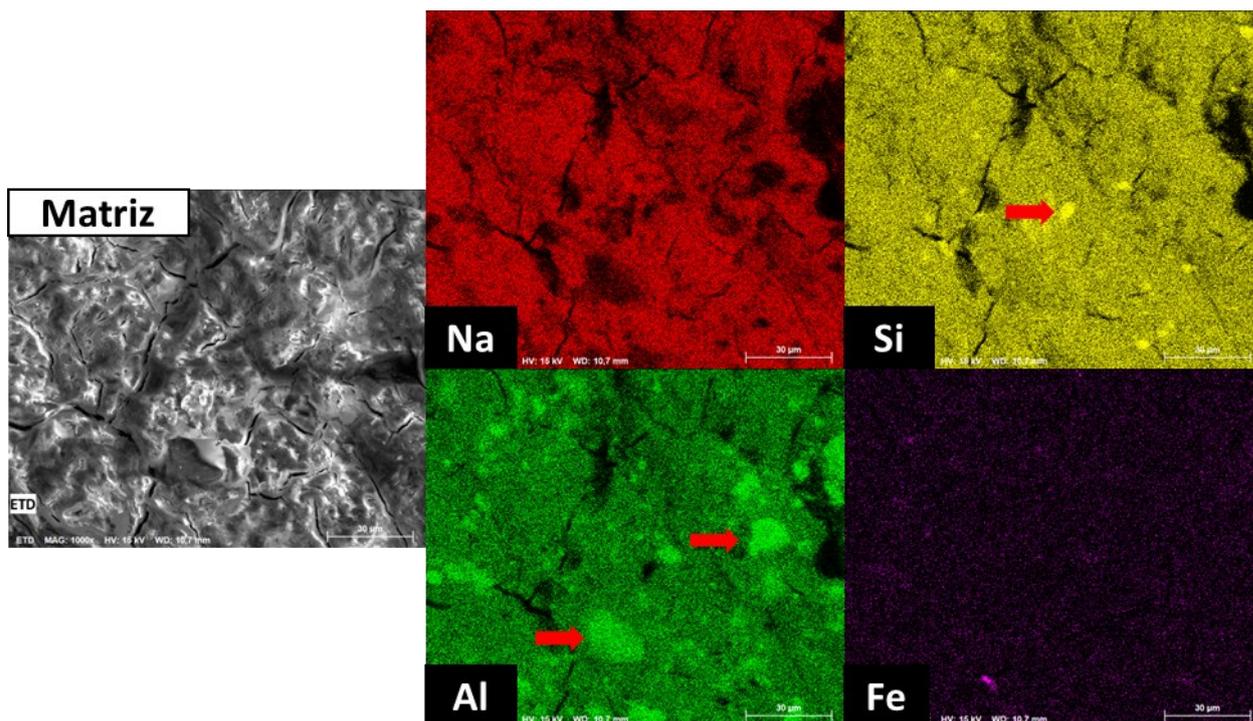


Figura 6.5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero MATRIZ.

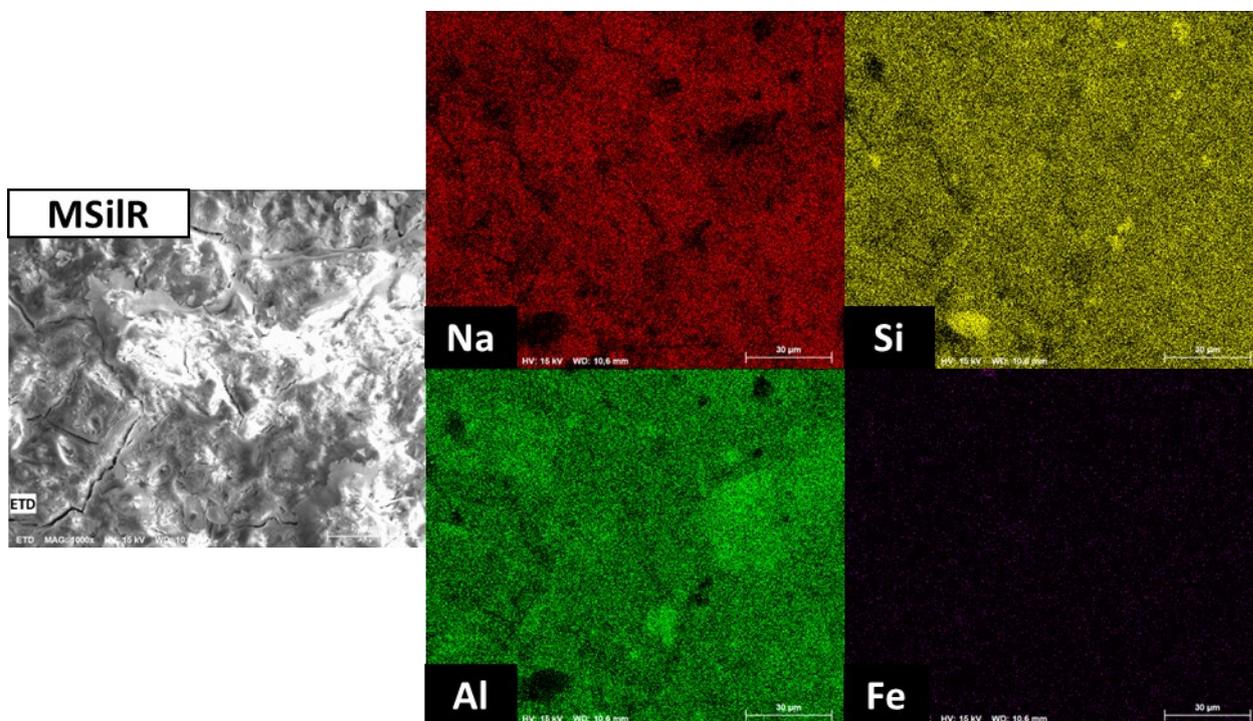


Figura 6.6 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero MSiLR.

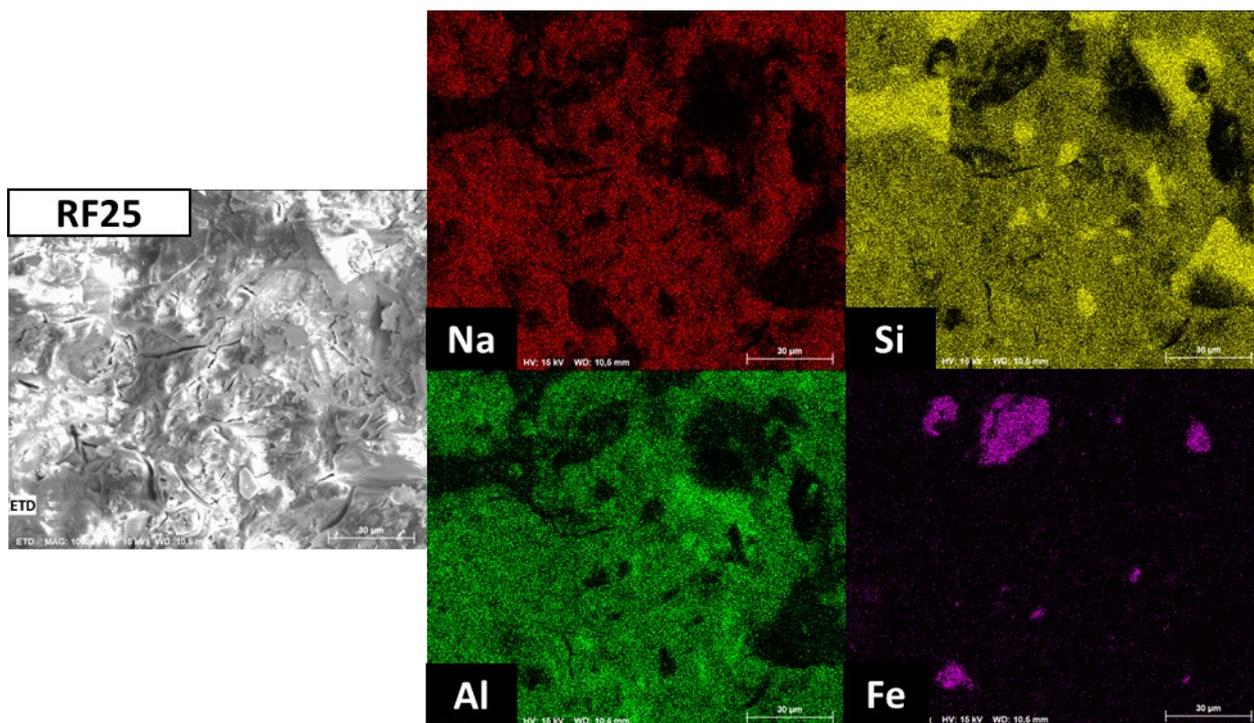


Figura 6.7 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF25.

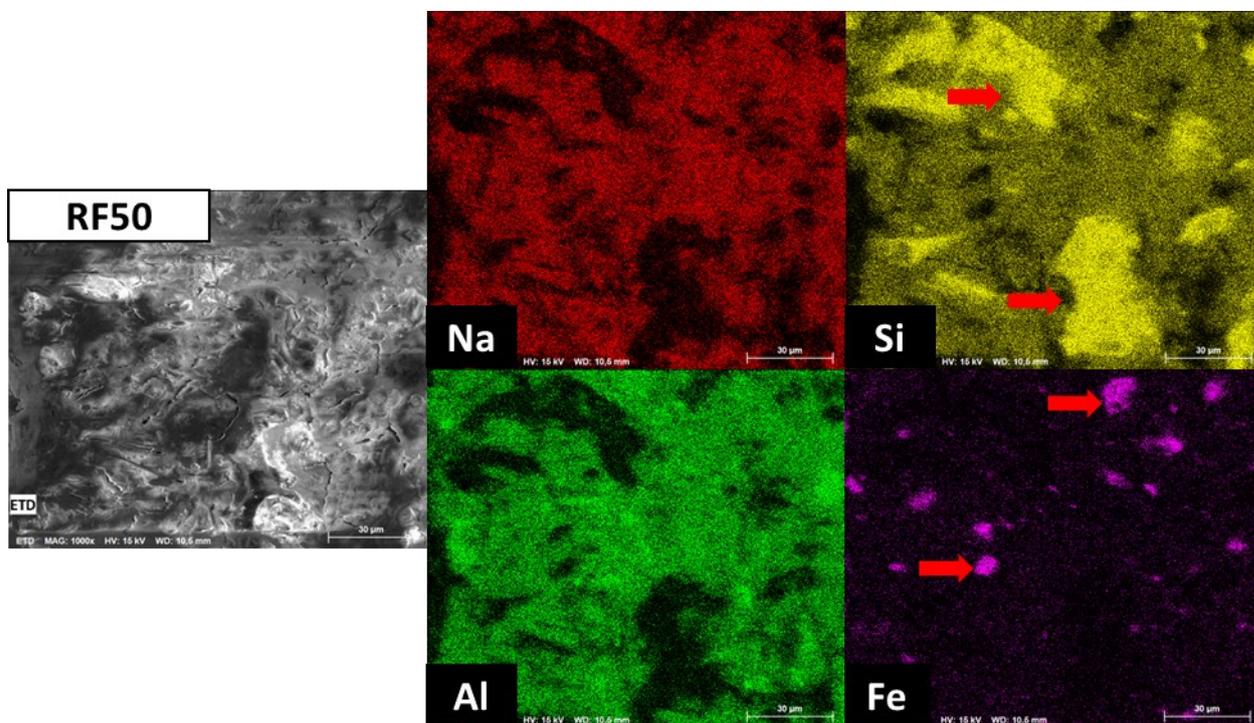


Figura 6.8 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF50.

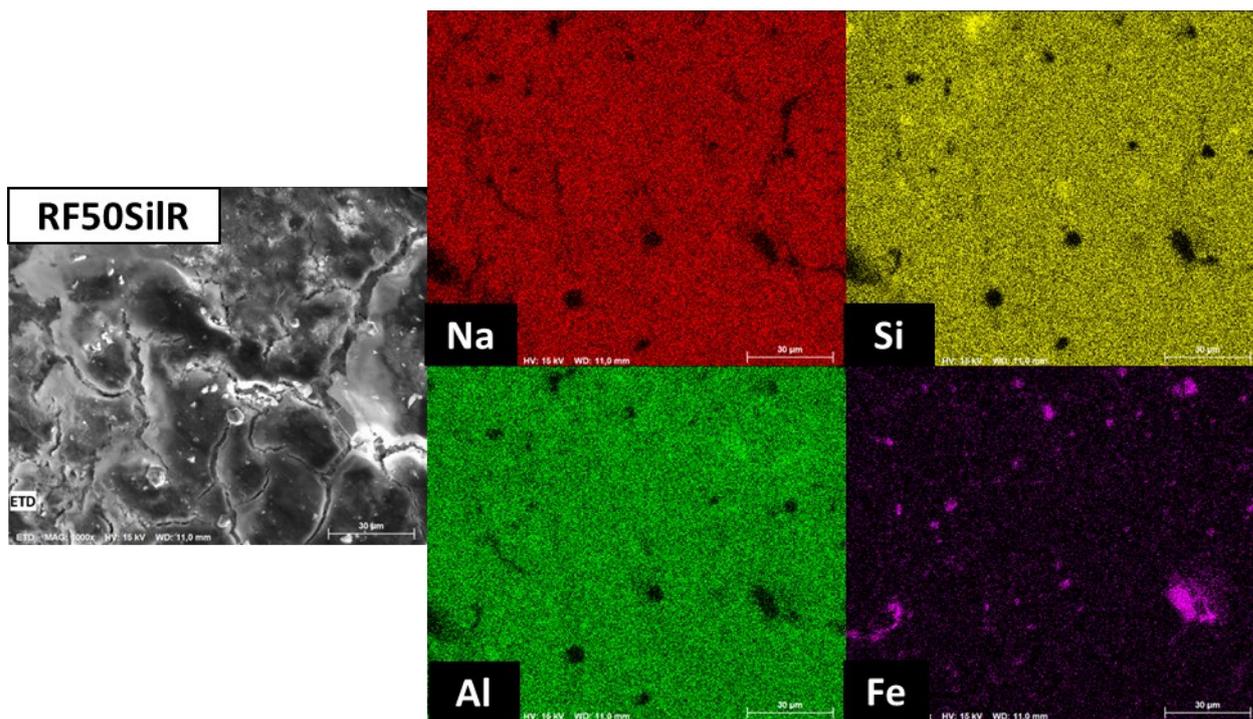


Figura 6.9 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero RF50SiR.

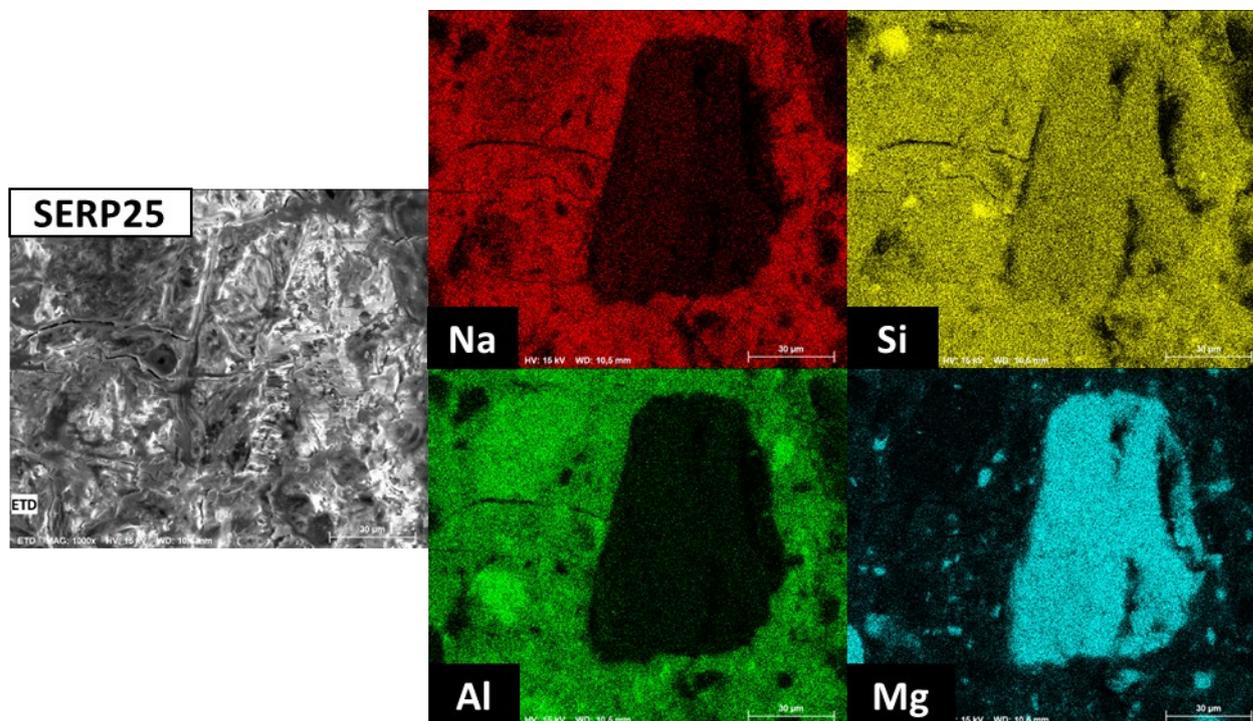


Figura 6.10 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero SERP25.

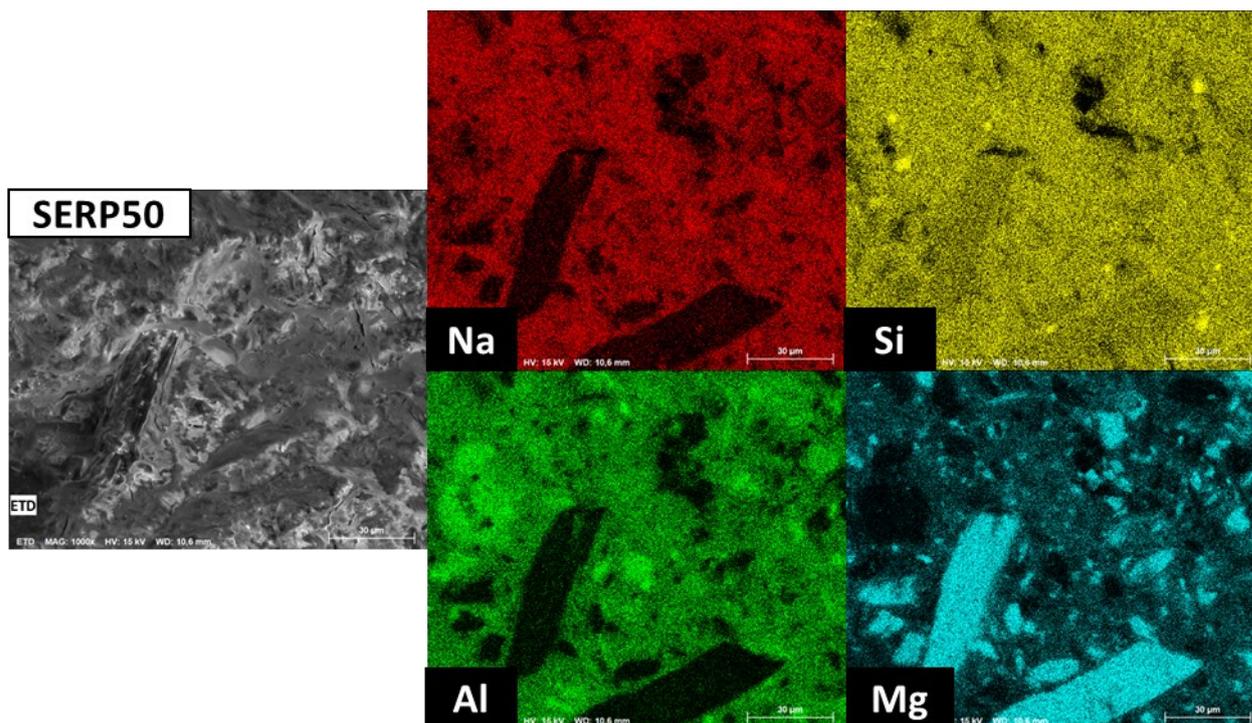


Figura 6.11 Imagens de microscopia eletrônica de varredura e mapeamento EDS do geopolímero SERP50.

6.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

O rejeito de ferro, a metacaulinita e os geopolímeros produzidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, a Figura 6.12 mostra os espectros obtidos e a Tabela 6.3 mostra as principais bandas presentes nos espectros e as espécies correspondentes.

Em todos os espectros, observa-se a presença de uma banda em aproximadamente 1000 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações Si-O-Si e Al-O-Si tetraédricos. Como destacado pela linha pontilhada, para o rejeito e para a metacaulinita, a banda encontra-se mais próxima de 1000 cm^{-1} , de forma que a síntese geopolimérica provocou um deslocamento dessa banda para regiões de menor número de onda. Esse deslocamento também foi observado por outros pesquisadores na síntese de geopolímeros, que atribuíram esse fenômeno à mudança de coordenação dos alumínio e à mudança de ambiente químico dos átomos devido à geopolimerização [83, 84].

No espectro da metacaulinita, são observadas bandas com pequena intensidade em aproximadamente 3600 cm^{-1} relacionadas a estiramentos de ligações Al-O-H da caulinita [85].

A presença dessas bandas indica que a caulinita não foi completamente reagida no processo de obtenção da metacaulinita, corroborando o observado nas análises anteriores da metacaulinita.

Nos espectros de todos os geopolímeros são observadas bandas em aproximadamente 3400 e 1650 cm^{-1} referentes à presença de água adsorvida nos materiais [86]. Em todos os geopolímeros observa-se também uma banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} . Essa banda também foi observada por outros pesquisadores, que atribuem sua presença a estiramentos C-O de carbonatos, indicando que houve processo de carbonatação (conhecido como eflorescência) nos geopolímeros produzidos [87, 88].

Nos espectros da metacaulinita e do rejeito de ferro, são observadas bandas por volta de 750 cm^{-1} que correspondem a deformação Si-O do quartzo presente em ambos materiais [89]. Para os geopolímeros produzidos que apresentam o rejeito como carga, RF25, RF50 e RF50SilR, essas bandas também são observadas devido à presença mais significativa do quartzo nos materiais. Já para os demais, essas bandas não são observadas.

As bandas vibracionais características das ligações Fe-O dos óxidos de ferro são observadas em comprimentos de onda de 430 a 680 cm^{-1} , portanto não puderam ser claramente observadas nos espectros obtidos [90].

Nos espectros dos geopolímeros produzidos com serpentinito são observadas bandas em aproximadamente 3690 cm^{-1} que correspondem ao grupo OH de moléculas de água adsorvidas na superfície do serpentinito [91].

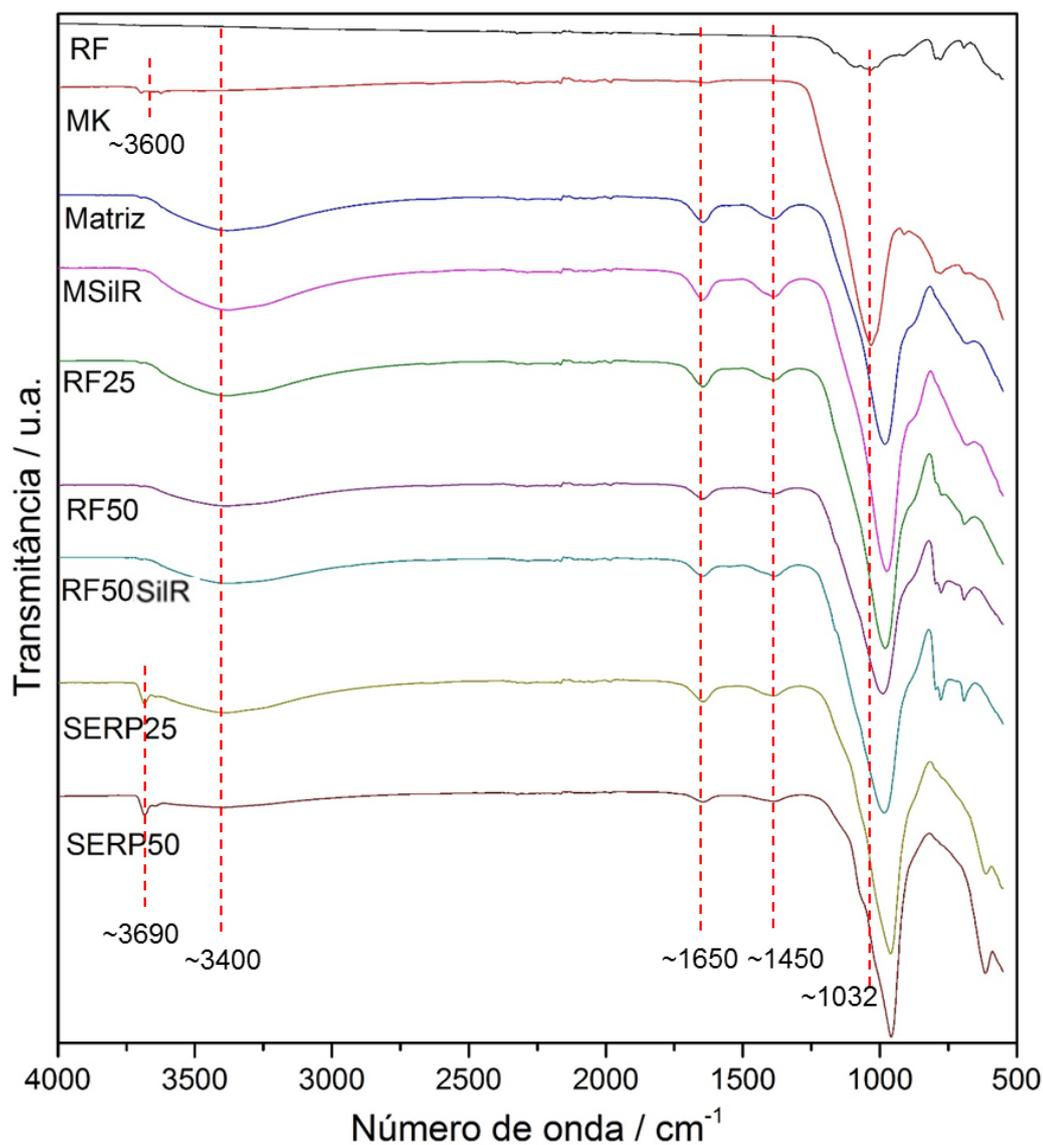


Figura 6.12 Espectros obtidos na análise por espectroscopia na região do infravermelho dos precursores e geopolímeros produzidos

Tabela 6.3 Principais bandas presentes nos espectros de IV das amostras

Número de Onda (cm ⁻¹)	Espécie correspondente
~3600	Estiramento Al-O-H
~3400	Estiramento O-H
~1650	Deformação H-O-H
~1450	Estiramento C-O
~1000	Estiramento Si-O-Si / Al-O-Si
~750	Deformação Si-O

6.3. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO

Após 7 dias de cura, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de resistência mecânica à compressão, realizados em duplicata. Os resultados obtidos estão na Figura 6.13.

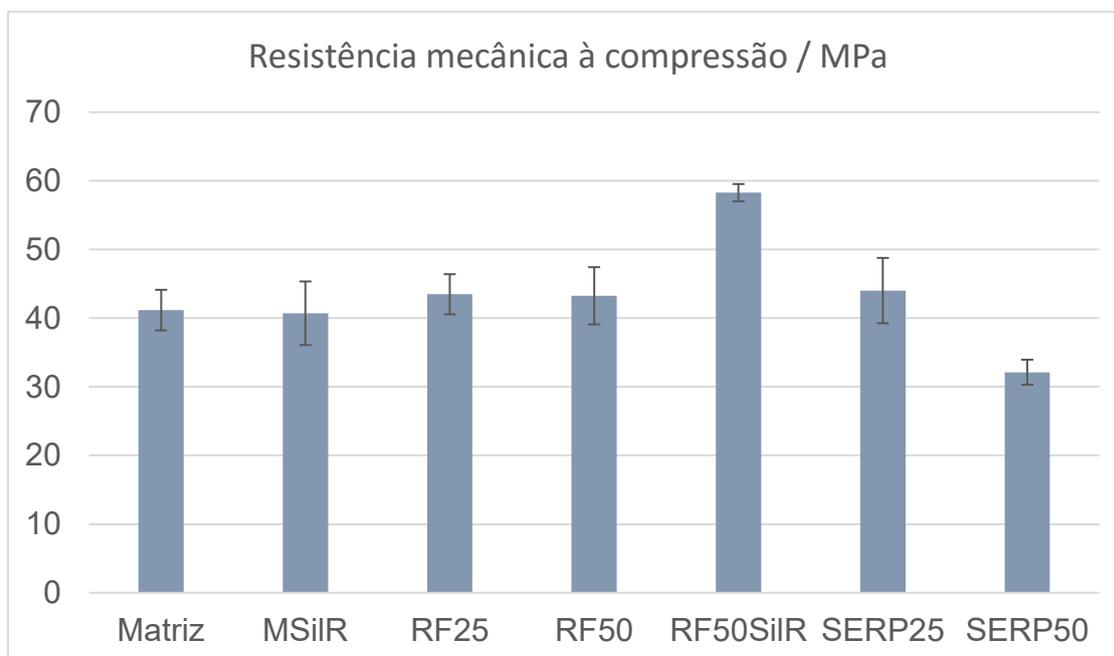


Figura 6.13 Valores de resistência mecânica à compressão dos geopolímeros produzidos.

Os resultados médios obtidos para a matriz preparada com solução ativadora padrão e com a solução de silicato de sódio produzida são muito similares, o que indica que a solução de silicato produzida é eficiente para utilização na produção de geopolímeros. Os geopolímeros preparados com rejeito de ferro como carga também apresentaram valores muito similares ao da matriz, indicando que o uso desse rejeito como carga não afetou a propriedade de resistência do geopolímero. A utilização de 25% de serpentinito como carga também não afetou a resistência do geopolímero, porém a utilização de 50% de serpentinito levou a valores mais baixos de resistência do que a matriz. Isso muito possivelmente está relacionado ao fato de que houve grande dificuldade de moldagem desses materiais, que ficaram muito menos fluidos do que os demais e apresentaram muitas bolhas após a desmoldagem.

A utilização de 50% de rejeito de ferro e silicato de sódio produzido a partir do rejeito como solução ativadora levou a resultados de resistência consideravelmente mais altos do que a matriz.

Todos os resultados são muito positivos tendo em vista que são muito superiores aos encontrados em geral com corpos de concreto convencionais que, em sua maioria, são postos a prova apenas após 28 dias de cura e apresentam valores em média em torno de 25 MPa [92], enquanto os aqui produzidos foram testados com 7 dias de cura.

Esses valores também são muito positivos quando comparados com outros geopolímeros na literatura. Na literatura foram encontrados diversos estudos que utilizam lama vermelha (rejeito do processo de extração do alumínio da bauxita), cinzas volantes e escória de alto-forno na composição de geopolímeros, e as resistências à compressão desses materiais são extremamente variáveis, variando de 5,5 a 49,2 MPa, mas a maioria se encontra na faixa de 5-20 Mpa [67, 93].

Alguns trabalhos também investigaram a incorporação de diferentes porcentagens de rejeitos da mineração de ferro em matrizes geopoliméricas. Os valores de resistência mecânica a compressão para os geopolímeros produzidos após 7 dias de cura são mostrados na Tabela 6.4. O maior valor obtido foi de 28,2 MPa com incorporação de 50% de rejeito, valor inferior ao menor obtido neste trabalho.

Tabela 6.4 Trabalhos com geopolímeros produzidos com incorporação de rejeitos da mineração de ferro e valores de resistência obtidos após 7 dias de cura

Referência	% de rejeito incorporada	Resistência mecânica a compressão / MPa
Ferreira <i>et al.</i> [94]	0	22
	12,5	12
	25	9
	50	7
Guimarães <i>et al.</i> [95]	50	28,2
	60	21,3
	70	10,8
	80	1,8

A norma brasileira NBR-16697 (Cimento Portland - Requisitos) indica que, dependendo da classe, o Cimento Portland comum deve apresentar resistência maior do que 15 a 25 MPa após 7 dias de cura [96]. Já a resistência mecânica a compressão do concreto de Cimento Portland, regulada pela norma NBR-12655 (Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação), indica que os valores variam de 20 a 25 MPa em ambiente rurais e

urbanos que apresentam baixa agressividade à estrutura, e 30 a 40 MPa para construções industriais [97]. Dessa forma, todos os materiais produzidos nesse trabalho atendem o requisito de resistência mecânica à compressão para substituição do concreto de Cimento Portland para ambientes rurais e urbanos de baixa agressividade à estrutura. Além disso, com exceção do material SERP50, todos os demais também apresentam os requisitos de resistência para construções industriais.

6.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram preparados geopolímeros com diferentes composições utilizando-se rejeito de mineração e serpentinito como cargas e silicato de sódio produzido a partir do rejeito de ferro. Também foi produzida uma matriz convencional para comparação. Todos os materiais apresentaram ótimo aspecto após um dia de cura, sem apresentar trincas.

Após 7 dias de cura os geopolímeros produzidos passaram por teste de resistência mecânica à compressão e os resultados obtidos variaram de 32,13 a 58,28 MPa. Esses resultados são muito positivos quando comparados com o cimento Portland convencional e diversos geopolímeros encontrados na literatura.



7. CONCLUSÕES

Na primeira parte desse trabalho foram utilizadas duas diferentes rotas para a obtenção de óxido/hidróxido de magnésio e silicato de sódio a partir de serpentinito. Na primeira rota, via hidrotérmica, obteve-se um sólido composto majoritariamente por hidróxido de magnésio e pequena quantidade de magnetita. Na segunda rota, via sólida, obteve-se um sólido composto majoritariamente por óxido de magnésio com pequena quantidade de uma fase de silicato de sódio e magnésio ($\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$). Em ambos os testes, a solução de silicato de sódio produzida foi extremamente diluída e portanto não foi possível testá-las na produção de geopolímeros.

A reação do serpentinito com NaOH via rota sólida foi testada em maior escala por diferentes procedimentos. Nos testes de escala maior foram obtidos sólidos com teores de óxido de magnésio de até 60%.

Na segunda parte desse trabalho, foram testadas reações de rejeito de ferro com NaOH para obtenção de solução de silicato de sódio e óxido de ferro. Em uma das condições de reação foi possível solubilização total da sílica do rejeito. Além disso, foi produzida uma solução de silicato de sódio com teores de SiO_2 e Na_2O muito próximos de uma solução ativadora usualmente utilizada para produção de geopolímeros, portanto essa solução produzida pôde ser usada para essa aplicação.

Na terceira parte desse trabalho, foram produzidos geopolímeros com diferentes composições utilizando-se rejeito de mineração e serpentinito como cargas e a solução de silicato de sódio produzida a partir do rejeito de ferro comentada anteriormente como solução ativadora. Os materiais passaram por testes de resistência mecânica à compressão e os resultados obtidos foram muito positivos, variando de 32,13 a 58,28 MPa, atendendo aos requisitos de resistência mecânica exigidos na norma brasileira para serem utilizados em substituição ao cimento Portland para diversas aplicações.



REFERÊNCIAS

- [1] P.d.T.A. Castro, Entendendo a mineração no quadrilátero ferrífero, (2010).
- [2] I.B.d.M. IBRAM, Relatório anual de atividades: Julho de 2018 - Junho de 2019., 2019.
- [3] I.B.d.M. IBRAM, Relatório anual de atividades: Julho de 2017 - Junho de 2018, 2018.
- [4] A.P.M.d. Silva, J.P. Viana, A.L.B. Cavalcante, Diagnóstico dos resíduos sólidos da atividade de mineração de substâncias não energéticas, (2012).
- [5] ANM, Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas, (2020).
- [6] L.C.R.d. Andrade, Caracterização de rejeitos de mineração de ferro, in natura e segregados, para aplicação como material de construção civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- [7] C.D. Prates, Utilização de um rejeito de minério de ferro no desenvolvimento de um catalisador heterogêneo ácido para a síntese de biodiesel, (2018).
- [8] S.S. Vieira, G.M. Paz, A.P.C. Teixeira, E.M. Moura, O.R. Carmignano, R.C. Sebastião, R.M. Lago, Solid state reaction of serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ with Li^+ to produce Li_4SiO_4/MgO composites for the efficient capture of CO_2 , Journal of environmental chemical engineering, 6 (2018) 4189-4195.
- [9] F.C. Ballotin, T.E. Cibaka, T.A. Ribeiro-Santos, E.M. Santos, A.P.d.C. Teixeira, R.M. Lago, K_2MgSiO_4 : A novel K^+ -trapped biodiesel heterogeneous catalyst produced from serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 422 (2016) 258-265.
- [10] A. Valouma, A. Verganelaki, I. Tetoros, P. Maravelaki-Kalaitzaki, E. Gidarakos, Magnesium oxide production from chrysotile asbestos detoxification with oxalic acid treatment, Journal of hazardous materials, 336 (2017) 93-100.
- [11] E.L. Foletto, E. Gratieri, L.H.d. Oliveira, S.L. Jahn, Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate, Materials Research, 9 (2006) 335-338.
- [12] A.P. Wolff, Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.
- [13] A.T. Pinto, Introdução ao estudo dos geopolímeros, Universidade De Trás-Os-Montes E Alto Douro: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, (2006).
- [14] S.K. Das, S. Kumar, P. Ramachandrarao, Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles, Waste Management, 20 (2000) 725-729.
- [15] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, D. Ren, Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of $Cu(II)$ from wastewater, Ceramics International, 42 (2016) 13507-13518.
- [16] F.A. Kuranchie, S.K. Shukla, D. Habibi, Utilisation of iron ore mine tailings for the production of geopolymer bricks, International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 30 (2016) 92-114.
- [17] ANM, Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas, (2021).
- [18] B.C. Mendes, L.G. Pedroti, M.P. Fontes, J.C.L. Ribeiro, C.M. Vieira, A.A. Pacheco, A.R. de Azevedo, Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks, Construction and Building Materials, 227 (2019) 116669.
- [19] X. Zhang, Y. Han, Y. Sun, Y. Li, Innovative utilization of refractory iron ore via suspension magnetization roasting: A pilot-scale study, Powder technology, 352 (2019) 16-24.
- [20] Y. Song, N. Wang, A. Yu, Temporal and spatial evolution of global iron ore supply-demand and trade structure, Resources Policy, 64 (2019) 101506.
- [21] P.S.L.d. Carvalho, P.P.D. Mesquita, R.D.D. Regis, T.d.L. Meirellis, Sustentabilidade socioambiental da mineração, (2018).
- [22] A.N.d.Á. ANA, Encarte Especial Sobre a Bacia do Rio Doce-Rompimento da Barragem em Mariana MG, in: A.N.d. Águas (Ed.), 2016.

- [23] F.A.d.C. Lacaz, M.F.d.S. Porto, T.M.M. Pinheiro, Tragédias brasileiras contemporâneas: o caso do rompimento da barragem de rejeitos de Fundão/Samarco, (2017).
- [24] G.d.F.-. Tarefa, Relatório: Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG, in: P.U.E.G.M. SECRETARIA DE ESTADO DE DESENVOLVIMENTO REGIONAL (Ed.).
- [25] L.F. Pereira, G. de Barros Cruz, R.M.F. Guimarães, Impactos do rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho, Brasil: uma análise baseada nas mudanças de cobertura da terra, *Journal of Environmental Analysis and Progress*, 4 (2019) 122-129.
- [26] M.D. Figueiredo, F.S. Lameiras, J.D. Ardisson, M.H. Araujo, A.P.d.C. Teixeira, Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam, *Integrated environmental assessment and management*, 16 (2020) 636-642.
- [27] C.D. Prates, F.C. Ballotin, H. Limborço, J.D. Ardisson, R.M. Lago, A.P. de Carvalho Teixeira, Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification, *Applied Catalysis A: General*, (2020) 117624.
- [28] R.C.F. Silva, Utilização de um rejeito de minério de ferro para a produção de nanomateriais de carbono em leito fluidizado e aplicação desses materiais na adsorção de um contaminante emergente, (2018).
- [29] J.B.V. da Cunha, Obtenção e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos a partir de rejeito da mineração de ferro e sua aplicação de contaminantes emergentes, (2018).
- [30] O.R.D. Carmignano, S.S. Vieira, P.R.G. Brandão, A.C. Bertoli, R.M. Lago, Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 31 (2020) 2-14.
- [31] R. Demichelis, M. De La Pierre, M. Mookherjee, C.M. Zicovich-Wilson, R. Orlando, Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations, *CrystEngComm*, 18 (2016) 4412-4419.
- [32] S. Guillot, S. Schwartz, B. Reynard, P. Agard, C. Prigent, Tectonic significance of serpentinites, *Tectonophysics*, 646 (2015) 1-19.
- [33] G.M. da Paz, Reestruturação do serpentinito induzida por metais alcalinos na produção de materiais com propriedades básicas para aplicação em catálise (transesterificação) e absorção de CO₂, (2018).
- [34] G.M. Paz, S.S. Vieira, A.C. Bertoli, F.C. Ballotin, E.M.d. Moura, A.P.C. Teixeira, D.A. Costa, O. Carmignano, R.M. Lago, Solid state reaction of serpentinite Mg₃Si₂O₅(OH)₄ with NaOH to produce a new basic catalytic phase Na₂Mg₂Si₂O₇ for biodiesel production, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29 (2018) 1823-1829.
- [35] A. Fedoročková, M. Hreus, P. Raschman, G. Sučík, Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid, *Minerals Engineering*, 32 (2012) 1-4.
- [36] S. Teir, H. Revitser, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, *International Journal of Mineral Processing*, 83 (2007) 36-46.
- [37] A. Tharumarajah, P. Koltun, Is there an environmental advantage of using magnesium components for light-weighting cars?, *Journal of Cleaner Production*, 15 (2007) 1007-1013.
- [38] A. Nandiyanto, R. Fariansyah, M. Ramadhan, A. Abdullah, I. Widiaty, Economic Evaluation of the Production Magnesium Oxide Nanoparticles via Liquid-Phase Route, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, pp. 012011.
- [39] L. Amaral, R. Salomão, E. Frollini, V. Pandolfelli, Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio, *Cerâmica*, 53 (2007) 368-372.
- [40] R.C. Merrill, Industrial applications of the sodium silicates-some recent developments, *Industrial & Engineering Chemistry*, 41 (1949) 337-345.

- [41] T. Kaduku, M. Daramola, F. Obazu, S. Iyuke, Synthesis of sodium silicate from South African coal fly ash and its use as an extender in oil well cement applications, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 115 (2015) 1175-1182.
- [42] J. Deabriges, Process for the manufacture of sodium silicate, Google Patents, 1982.
- [43] J. Metzger, H. Lecouls, P. Colombe, J. Wojcik, Process for producing solutions of alkali metal silicate in a static reactor, Google Patents, 1985.
- [44] P. Christophliemk, R. Novotny, J. Von Laufenberg, Hydrothermal production of clear sodium silicate solutions, Google Patents, 1988.
- [45] R. Haase, V. Hunger, A. Lenz, Method of manufacturing aqueous solutions of alkali polysilicates, Google Patents, 1976.
- [46] J.G. Blencoe, D.A. Palmer, L.M. Anovitz, J.S. Beard, Carbonation of metal silicates for long-term CO₂ sequestration, Google Patents, 2012.
- [47] R. Vinai, M. Soutsos, Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders, *Cement and Concrete Research*, 116 (2019) 45-56.
- [48] A. Hasanbeigi, L. Price, E. Lin, Emerging energy-efficiency and CO₂ emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 6220-6238.
- [49] F.P. Torgal, S. Jalali, Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland, (2010).
- [50] F. Pacheco-Torgal, J. Gomes, S. Jalali, Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono, (2005).
- [51] J. Davidovits, Geopolymers: inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*, 37 (1991) 1633-1656.
- [52] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, *Journal of thermal analysis*, 35 (1989) 429-441.
- [53] J. Davidovits, Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions: proceedings of the world congress geopolymer 2005, Geopolymer Institute 2005.
- [54] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, First international conference on alkaline cements and concretes, Kiev State Technical University, Ukraine: Scientific Research Institute on ..., 1994, pp. 131-149.
- [55] J. Davidovits, Mineral polymers and methods of making them, Google Patents, 1982.
- [56] J. Davidovits, Global warming impact on the cement and aggregates industries, *World resource review*, 6 (1994) 263-278.
- [57] J. Davidovits, years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs, Geopolymer 2002 Conference, Geopolymer Institute Saint-Quentin, France; Melbourne, Australia, 2002, pp. 29.
- [58] J. Davidovits, High-alkali cements for 21st century concretes, *Special Publication*, 144 (1994) 383-398.
- [59] J. Davidovits, Geopolymers: man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement, *Journal of Materials education*, 16 (1994) 91-91.
- [60] M.J.F.M. Cunha, Durabilidade de geopolímeros monofásicos, 2013.
- [61] A.L.A. Simões, Síntese de geopolímeros a partir da caulinita, metacaulinita e espodumênio e sua aplicação como adsorvente de amoxicilina, (2021).
- [62] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of materials science*, 42 (2007) 2917-2933.
- [63] A.F.M. Costa, Utilização de geopolímeros para protecção de betão: resistência a altas temperaturas, 2012.

- [64] F. SANTOS, Estudo da variação da relação SiO₂/Al₂O₃ na produção de geopolímeros para imobilizar contaminantes, Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Civil), Universidade Federal de ..., 2017.
- [65] W. Hu, Q. Nie, B. Huang, X. Shu, Q. He, Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes, *Journal of Cleaner Production*, 186 (2018) 799-806.
- [66] N. Ye, J. Yang, X. Ke, J. Zhu, Y. Li, C. Xiang, H. Wang, L. Li, B. Xiao, Synthesis and characterization of geopolymer from Bayer red mud with thermal pretreatment, *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014) 1652-1660.
- [67] S.N.M. Hairi, G.N. Jameson, J.J. Rogers, K.J. MacKenzie, Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Bayer process residue (red mud) and bauxite, *Journal of materials science*, 50 (2015) 7713-7724.
- [68] A.P.C. Teixeira, E.M. Santos, A.F. Vieira, R.M. Lago, Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis, *Chemical engineering journal*, 232 (2013) 104-110.
- [69] O.S. Pokrovsky, J. Schott, Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 C and pH from 1 to 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 (2000) 3313-3325.
- [70] H. Ren, Z. Chen, Y. Wu, M. Yang, J. Chen, H. Hu, J. Liu, Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite, hydromagnesite, and brucite, using TG-DTG and DSC techniques, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (2014) 1949-1960.
- [71] S. Forsmo, Oxidation of magnetite concentrate powders during storage and drying, *International Journal of Mineral Processing*, 75 (2005) 135-144.
- [72] M.A. Vergés, R. Costo, A. Roca, J. Marco, G. Goya, C. Serna, M. Morales, Uniform and water stable magnetite nanoparticles with diameters around the monodomain-multidomain limit, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 134003.
- [73] M.J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC press 2002.
- [74] J.P.P.d. SILVA, Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação, Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- [75] Q. Zhao, C.-j. Liu, M.-f. Jiang, H. Saxén, R. Zevenhoven, Preparation of magnesium hydroxide from serpentinite by sulfuric acid leaching for CO₂ mineral carbonation, *Minerals Engineering*, 79 (2015) 116-124.
- [76] C. Sierra, S. Chouinard, L.-C. Pasquier, G. Mercier, J.-F. Blais, Feasibility study on the utilization of serpentine residues for Mg (OH)₂ production, *Waste and Biomass Valorization*, 9 (2018) 1921-1933.
- [77] J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J. Miller, H. Pollak, Z. Li, *Mossbauer mineral handbook*, Mossbauer Effect Data Center North Carolina 1998.
- [78] R.E. Vandenberghe, C. Barrero, G. Da Costa, E. Van San, E. De Grave, Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy) hydroxides: the present state of the art, *Hyperfine Interactions*, 126 (2000) 247-259.
- [79] A.A.M. Ismail, K. Kannadasan, P. Pichaimani, H. Arumugam, A. Muthukaruppan, Synthesis and characterisation of sodium silicate from spent foundry sand: Effective route for waste utilisation, *Journal of Cleaner Production*, 264 (2020) 121689.
- [80] Q. Alam, Y. Hendrix, L. Thijs, A. Lazaro, K. Schollbach, H. Brouwers, Novel low temperature synthesis of sodium silicate and ordered mesoporous silica from incineration bottom ash, *Journal of Cleaner Production*, 211 (2019) 874-883.
- [81] I.C. Ferreira, R. Galéry, A.B. Henriques, A.P. de Carvalho Teixeira, C.D. Prates, A.S. Lima, I.R. Souza Filho, Reuse of iron ore tailings for production of metakaolin-based geopolymers, *Journal of Materials Research and Technology*, 18 (2022) 4194-4200.

- [82] A.L. Freire, C.D. Moura-Nickel, G. Scaratti, A. De Rossi, M.H. Araújo, A.D.N. Júnior, A.E. Rodrigues, E.R. Castellón, R.d.F.P.M. Moreira, Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture, *Journal of Cleaner Production*, 273 (2020) 122917.
- [83] K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, *Fuel*, 90 (2011) 2118-2124.
- [84] R.A. Figueiredo, P.R. 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*, 288 (2021) 129333.
- [85] J. Madejová, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational spectroscopy*, 31 (2003) 1-10.
- [86] N. Tang, Z. Deng, J.-G. Dai, K. Yang, C. Chen, Q. Wang, Geopolymer as an additive of warm mix asphalt: Preparation and properties, *Journal of Cleaner Production*, 192 (2018) 906-915.
- [87] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, L. Pérez-Villarejo, M.L. Martínez-Cartas, Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 463 (2017) 128-137.
- [88] S. Li, X. Huang, F. Muhammad, L. Yu, M. Xia, J. Zhao, B. Jiao, Y. Shiao, D. Li, Waste solidification/stabilization of lead-zinc slag by utilizing fly ash based geopolymers, *RSC advances*, 8 (2018) 32956-32965.
- [89] S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Geopolymers based on phosphoric acid and illito-kaolinitic clay, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016 (2016).
- [90] K. Kaur, P. Jain, A. Sobti, A.P. Toor, Sulfated metal oxides: eco-friendly green catalysts for esterification of nonanoic acid with methanol, *Green Processing and Synthesis*, 5 (2016) 93-100.
- [91] M. Shaban, M.R. Abukhadra, A.A.P. Khan, B.M. Jibali, Removal of Congo red, methylene blue and Cr (VI) ions from water using natural serpentine, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82 (2018) 102-116.
- [92] P. Mehta, O. Gjorv, Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume, *Cement and Concrete research*, 12 (1982) 587-595.
- [93] A.d.S. Azevedo, K. Strecker, C. Lombardi, Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha, *Cerâmica*, 64 (2018) 388-396.
- [94] J.P. Ferreira, F. Santos, S.G. Tavares, M. Aguilar, Obtenção de geopolímero a partir do metacaulim com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Córrego do Feijão (Brumadinho-MG, Brasil), 3 Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, 2015, pp. 1-10.
- [95] A. Guimarães, M. Oliveira, J. Silva, F. Lameiras, Obtenção de geopolímero com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Candonga (Rio Doce-MG, Brasil), 3º Congresso Luso-Brasileiro, *Materiais de Construção Sustentáveis*, 2018, pp. 14-16.
- [96] A.B.d.N. Técnicas, NBR 12655: concreto de cimento Portland: preparo, controle, recebimento e aceitação: procedimento, Associação Brasileira de Normas Técnicas Rio de Janeiro, 2015.
- [97] A.B.d.N. Técnicas, NBR 16697: Cimento Portland-Requisitos, ABNT Rio de Janeiro, 2018.