



INTEGRAÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO COMO PRECURSORES EM SÍNTESES GEOPOLIMÉRICAS: ANÁLISE MECÂNICA E FÍSICA

INTEGRATION OF MINING RESIDUES AS PRECURSORS IN GEOPOLYMERIC SYNTHESES: MECHANICAL AND PHYSICAL ANALYSIS

Souza, M.M.S ^{1*}; Santana, D.O ¹; Silva, A.L.M.F ³; Souza, J.A.S ^{2,3}

1. Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
2. Faculdade de Engenharia Química, FEQ – ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil
3. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil

Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

A indústria de mineração gera grandes volumes de resíduos, como a lama vermelha, que causam sérios danos ao meio ambiente. Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de transformar esses resíduos em materiais de construção sustentáveis, através da síntese de geopolímeros. Foram produzidos geopolímeros utilizando diferentes proporções de lama vermelha e caulim Flint, variando a razão SiO₂/Al₂O₃ entre 1,01 e 0,90. Apesar da influência negativa do ferro presente na lama vermelha sobre as propriedades dos geopolímeros, os resultados dos ensaios de compressão indicaram valores promissores, atingindo cerca de 31,8 MPa. Este estudo demonstra o potencial da utilização de resíduos da mineração na produção de materiais de construção com alta performance, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

Palavra-Chave: Lama Vermelha, Geopolímero, Ensaio de Compressão

ABSTRACT

The mining industry generates large volumes of waste, such as red mud, which causes severe environmental damage. This study investigated the possibility of transforming these wastes into sustainable construction materials through geopolymer synthesis. Geopolymers were produced using different proportions of red mud and Flint kaolin, with the SiO₂/Al₂O₃ ratio varying between 1.01 and 0.90. Despite the negative influence of the iron present in red mud on the properties of geopolymers, compression tests indicated promising results, reaching approximately 31.8 MPa. This study demonstrates the potential of using mining waste in the production of high-performance construction materials, contributing to reducing environmental impact.

Keywords: Red Mud, Geopolymer, Compression Test

INTRODUÇÃO

A mineração na Amazônia, embora contribua para o desenvolvimento econômico, impõe desafios significativos ao meio ambiente. A geração de resíduos e a contaminação de recursos hídricos exigem o desenvolvimento de práticas mais sustentáveis. É necessário conciliar a exploração mineral com a proteção dos ecossistemas, investindo em tecnologias limpas e no estudo de novos materiais que possam reduzir o impacto ambiental. [1]

Logo a forte preocupação ambiental vem se mostrando como uma das principais motivações para a busca de materiais alternativos, que reduzam o consumo de energia e apresentem baixo custo produtivo. O aproveitamento de resíduos minerais e industriais como matérias-primas destinada à construção civil vem se consolidando como uma alternativa viável do ponto de vista técnico, ambiental e econômico, pois tende a minimizar ou até mesmo eliminar estes resíduos. [2]

Os geopolímeros surgem como uma alternativa promissora aos cimentos tradicionais, que são responsáveis por altas emissões de CO₂ durante a fabricação. Esses materiais inovadores, vêm ganhando destaque devido às suas reduções significativas nas emissões de CO₂, além de oferecerem excelentes propriedades mecânicas e durabilidade. A substituição parcial ou total do cimento Portland por geopolímeros não apenas reduz as emissões de gases de efeito estufa, mas também promove a utilização de resíduos industriais como matérias-primas. [3] [4]

São materiais obtidos pela reação entre a Sílica (SiO₂) e a Alumina (Al₂O₃) constituintes dos aluminossilicatos, em um ambiente fortemente alcalino e, ao contrário do Cimento Portland Comum, sem a presença de cálcio. Desta forma os materiais para a fabricação de geopolímeros (Precursores) devem ser ricos em sílica e alumina, a Tabela 1 fornece a classe de precursores utilizados na síntese geopolimérica. [5]

Tabela 1: Classes de Precursores utilizados na geopolimerização

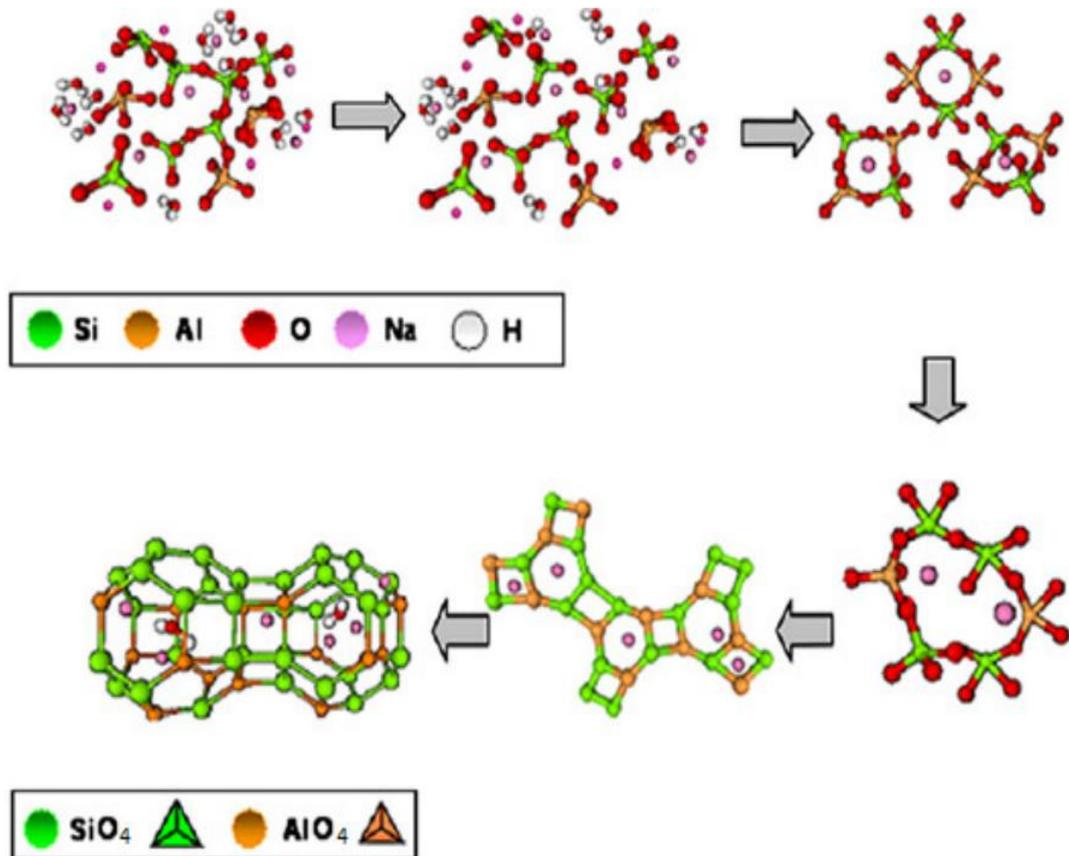
<i>Classes de Precursores</i>	<i>Exemplos</i>
Subprodutos de indústrias	Escoria alto forno, Cinzas volantes, Lama vermelha
Pós naturais	Solo sedimentar, Vidros, Gel de sílica
Aluminossilicatos ativos	Argilas calcinadas especialmente Metacaulim

Fonte: Gonçalves [6]

Tradicionalmente, a produção de geopolímeros envolve uma mistura de duas partes: um ativador alcalino e um precursor de aluminossilicato (*two-part mix*). No entanto, para facilitar sua aplicação em larga escala, busca-se desenvolver um processo de produção mais simples, similar ao do cimento Portland, em que apenas água seja adicionada a um pó pré-dosado (sistema 'just add water').^[7]

Inicialmente na síntese geopolimérica as partículas se dissolvem em contato com uma solução alcalina de pH superior à 10. Nesta etapa os silicatos e aluminatos são liberados provavelmente na forma de monômeros. Em seguida moléculas pequenas se aglutinam para formar grandes moléculas e precipitam em forma de gel, onde pode ser observado um pequeno grau de ordem estrutural (precipitação polimérica). A Figura 1 apresenta o modelo da geopolimerização.^{[8] [9]}

Figura 1: Modelo de geopolimerização



Fonte: Shi *et. al* ^[10]

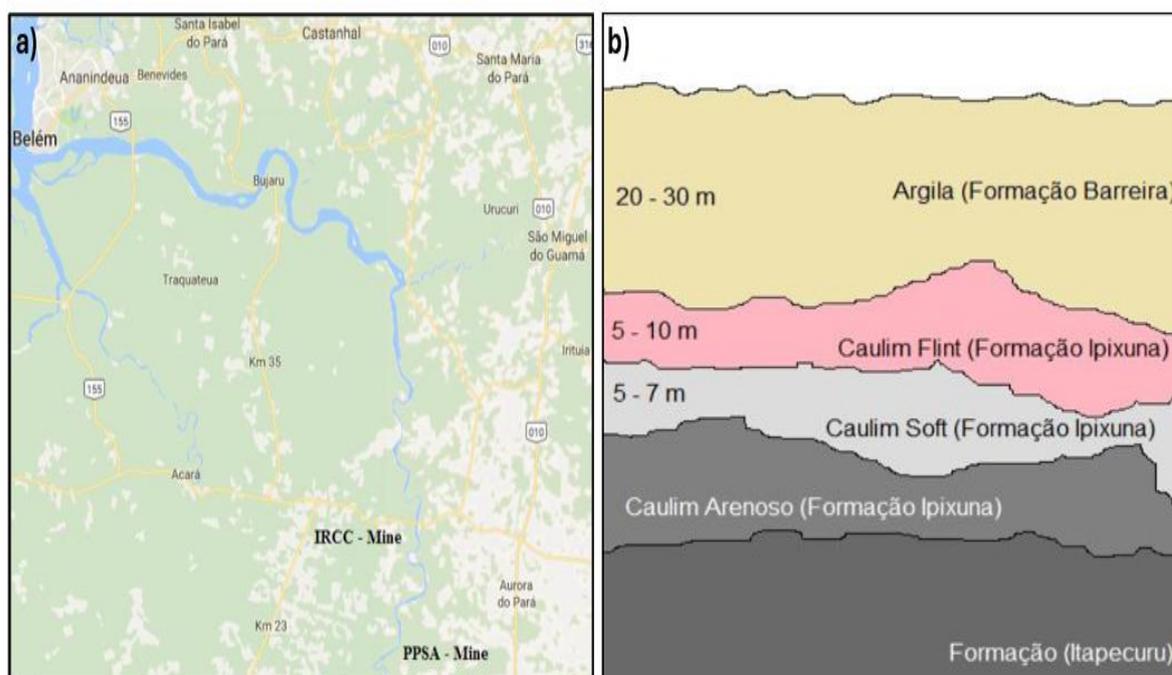
Este estudo tem como objetivo desenvolver ligante geopolimérico utilizando a resíduos de indústrias de mineração como precursores. Serão utilizados a lama vermelha, um resíduo alcalino e tóxico da indústria de alumínio, e o caulim flint, um tipo de caulim com alto teor de impurezas com coloração característica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matéria-prima - Caulim Flint

Grandes reservas de caulim para cobertura de papel estão localizadas no Nordeste do estado do Pará, região rio capim se estendendo entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio capim (Figura 2-a). O minério caulim (macio) usado na indústria do papel está localizado a 20 metros de profundidade (Figura 2-b), recoberto por um nível de caulim duro, considerado como estéril devido seu elevado teor de ferro e sedimentos argilo-arenoso da formação barreiras.

Figura 2: a) Localização das minas de caulim; b) Esquema geológico das formações de caulim



Fonte: Carneiro [11]

O resíduo Caulim Flint foi calcinado nas temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500°C, 600 °C, 800 °C e 1000°C, a amostra utilizada na síntese geopolimérica foi a que apresentou o maior caráter amorfo.

Matéria-Prima – Lama Vermelha

O resíduo lama vermelha foi coletado na etapa de clarificação do processo Bayer após sofrer a lavagem para recuperação de NaOH. Em termos de composição química a lama vermelha tem predominância de óxidos de ferro, alumínio, silício, além de considerável quantidade de óxido de sódio. Os materiais sílicoaluminosos são essenciais para a síntese geopolimérica.

Ativador Alcalino

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) micro perola (Neon, 96% puresa) e solução de silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) (Manchester Química do Brasil S.A., SiO₂/Na₂O = 3,2). A Tabela 2 apresenta as concentrações molares (mol/L) dos ativadores.

Tabela 2: Concentração dos ativadores alcalinos

Ativador	Concentração (Mol/L)
Hidróxido de sódio (NaOH)	15
Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	10

Em seguida as composições foram preparadas em um misturador mecânico, a Tabela 3 fornece a composição em porcentagem de massa dos precursores tal como a razão de Davidovit (SiO₂/Al₂O₃), essa razão foi calculada com os resultados da Fluorescência de Raio-X.

Tabela 3: composição do geopolímero com suas razões de SiO₂/Al₂O₃

Geopolímero	Lama Vermelha (%)	Caulim-Flint	SiO₂/Al₂O₃
A-1	30	70	1,01
A-2	38	62	0,97
A-3	45	55	0,94
A-4	55	45	0,90

Ensaio de Compressão

As misturas foram colocadas moldes cilíndricos com 100 mm de altura e diâmetro de 50 mm. Após a moldagem, os moldes foram submetidos à cura a uma temperatura a ambiente. Os geopolímeros com 24 horas, 7 e 28 dias de cura foram submetidos ao teste de resistência à compressão em uma prensa Emic SSII300.

Além da cura em temperatura ambiente, outros corpos de provas foram curados em câmara térmica modelo WEISS 340, para análise da influência da temperatura na síntese geopolimérica. Os corpos de provas curaram em temperaturas de 50°C, 65°C e 80°C em umidade relativa de 75%. Em seguida foram ensaiados na mesma prensa.

Caracterização Química

Para as análises da estrutura cristalina da Lama Vermelha e do caulim flint, com e sem calcinação, foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX). A difratometria de raios X permitiu a identificação das fases cristalinas e amorfas presentes em cada amostra.

A fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para a determinação da composição química em termos de óxidos das amostras, fornecendo informações sobre o teor de elementos silicoaluminosos e impurezas, que são importantes para a formulação dos geopolímeros.

Caracterização Física

O diâmetro médio das partículas dos precursores foi medido em granulometro a laser de marca Fritsch Analysette 22 Micro tec plus. Com o objetivo relacionar os resultados de resistência mecânica, foram realizados ensaios de caracterização física nos corpos de prova de geopolímero que apresentaram os melhores resultados no ensaio de compressão após 28 dias de cura.

A secagem dos corpos de prova foi realizada em estufa a 105°C por um período de 24 horas. Após a secagem, a massa de cada corpo de prova foi determinada em balança analítica, sendo registrada como massa seca (m_s). Na sequência, os corpos de prova foram imersos em água à temperatura ambiente por 24 horas. A massa imersa (m_i) foi medida utilizando uma balança hidrostática. Após a imersão, os corpos de prova foram retirados da água e sua massa superficial foi determinada em balança analítica (m_{sat}),

A absorção de água (A) é calculada de acordo com a Equação 1:

$$A\% = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \quad (1)$$

A porosidade (P) é calculada de acordo com a Equação 2:

$$P\% = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (2)$$

A massa específica da amostra (ρ) é calculada de acordo com a Equação 3:

$$\rho = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

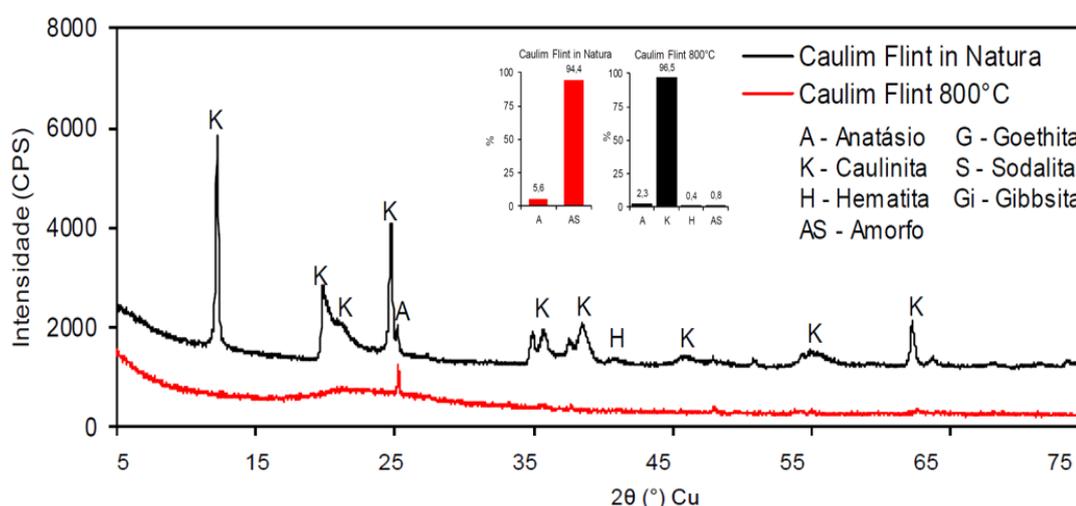
A lama vermelha utilizada na síntese geopolimérica apresentou, conforme análise por FRX (Tabela 4), teores de 21,904% de SiO₂ e 32,22% de Al₂O₃. Esses valores indicam que a composição está dentro dos parâmetros dos elementos silicoaluminosos, essenciais para a formação da estrutura geopolimérica.

Tabela 4: Composição da Lama vermelha (Lama Ver.) e Caulim Flint (Caulim Flt) em porcentagem

Material	SiO₂	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	Na₂O	TiO₂	P₂O₅	Outros
<i>Lama Ver.</i>	21,904	32,22	3,697	23,977	9,321	3,139	0,554	5,188
<i>Caulim Flt</i>	43,79	38,97	0,01	1,48	0,13	1,29	<0,001	14,46

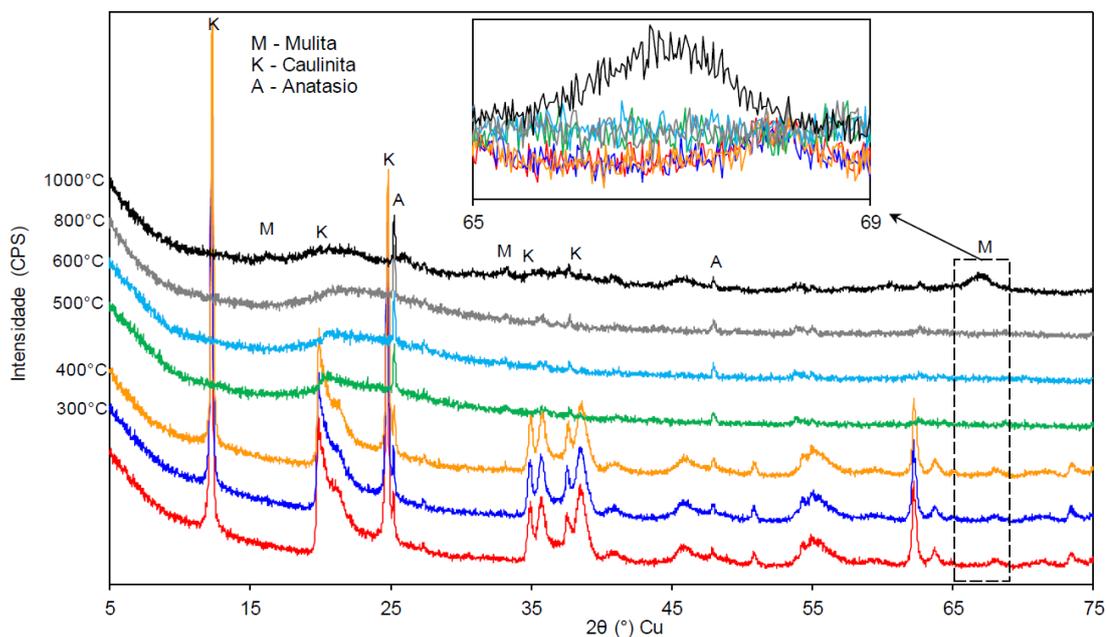
A Tabela 4 também apresenta a elevada concentração de alumina (38,97%) e sílica (43,79%) no caulim flint, o que o posiciona como uma matéria-prima predominante de alumínio em proporção. Embora a presença de impurezas como o ferro e titânio o descarte das indústrias, esses elementos podem não ser um impedimento para a produção de materiais geopoliméricos dependendo das condições de síntese. [12]

Figura 3: Resultado da Difração de Raio-x do caulim Flint in natura e calcinado a 800°C



A calcinação do caulim flint a 800°C por 2 horas promoveu a desidratação e desestruturação da caulinita, resultando em uma fase amorfa rica em sílica e alumina (Figura 3). Essa transformação é crucial para a síntese geopolimérica, pois a fase amorfa apresenta maior reatividade com a solução alcalina, permitindo a formação da estrutura tridimensional do geopolímero. A análise por DRX revelou uma diminuição do teor de caulinita de 96,5% para 94,4% após a calcinação, corroborando a eficácia do tratamento térmico. [13]

Figura 4: Resultado do DRX das amostras de caulim Flint calcinado em diversas temperaturas



A difratometria de raios X (DRX) (Figura 4) indica que o caulim flint sofre transformações significativas com o aumento da temperatura de calcinação. A partir de 500°C, a caulinita começa a se desestruturar, perdendo sua organização cristalina. A 1000°C, observa-se a formação de mulita, ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$). [14]

A faixa de temperatura entre 500 e 800°C é considerada ótima para a síntese geopolimérica, pois nessa faixa a maior parte da caulinita é convertida em uma fase amorfa altamente reativa, sem a formação excessiva de fases cristalinas indesejáveis. O anatásio, presente no caulim flint, mostra-se bastante estável em todas as temperaturas analisadas, diferenciando-o do caulim soft e podendo influenciar as propriedades do material geopolimérico final. [15]

Resultado Ensaio de Compressão

O resultado do ensaio de compressão dos geopolímeros com 7 dias de cura a temperatura ambiente estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resistencia a compressão (MPa) com 7 dias de cura

Geopolímero	Resistencia a compressão (MPa)	SiO₂/Al₂O₃
A-1	31,8	1,01
A-2	25,3	0,97
A-3	14,6	0,94
A-4	10,8	0,94

O geopolímero de lama vermelha e caulim flint com razão SiO₂/Al₂O₃ de 1,01 e 0,97 apresentaram melhor comportamento de resistência mecânica a compressão que os geopolímeros de menor razão de davidovits. De acordo com o gráfico 1 o Geopolímero A-1 apresentou maior resistência a compressão atingindo valores de 25,1 MPa, 31,8 MPa e 42,7 MPa em 24 horas, 7 dias e 28 dias de cura respectivamente a temperatura ambiente.

Gráfico 1: a) resistência de geopolímeros curados em temperatura ambiente

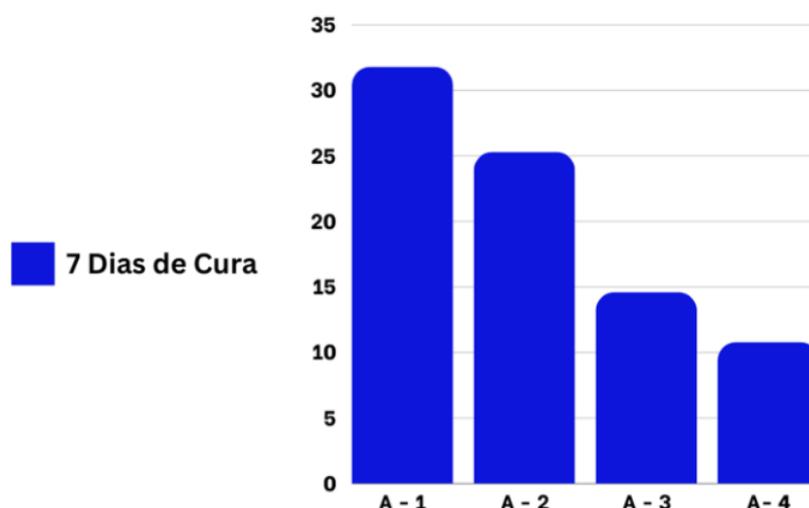
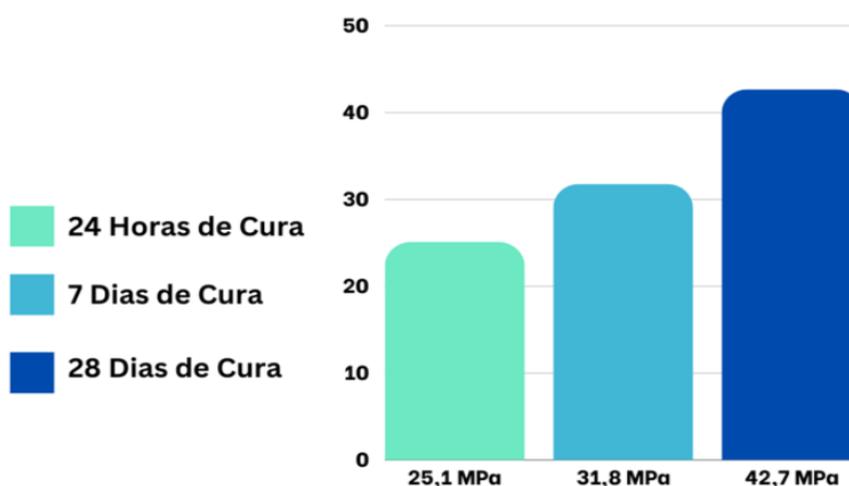
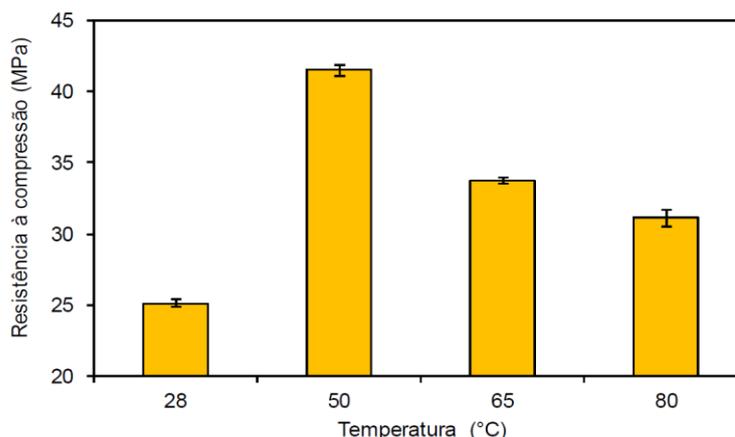


Gráfico 2: Resultado de resistência à compressão Geopolímero A-1 com diferentes tempos de cura



Como o geopolímero A-1 apresentou maior desempenho mecânico, o corpo de prova também foi curado sobre diferentes temperaturas e umidade relativa de 75% por 24 horas em câmara térmica. O Gráfico 2 apresenta o resultado do ensaio de compressão.

Gráfico 2: resistência mecânica de geopolímeros curados em 24 horas em diferentes temperaturas



A Figura 4.16 demonstra que a resistência à compressão do geopolímero à base de caulim flint e lama vermelha aumenta significativamente com o aumento da temperatura de cura, atingindo valores superiores a 20 MPa em apenas 24 horas, mesmo à temperatura ambiente. O incremento de temperatura até 80°C promove um aumento de até 67,33% na resistência, evidenciando a influência da cinética da reação geopolimérica.

Resultado Ensaio de Caracterização Física

A densidade dos geopolímeros é um parâmetro importante, influenciado pelo grau de polimerização. Estudos de Skaf (2008) [16] e Wang e Cheng (2003) [17] com geopolímeros à base de metacaulim indicam densidades na faixa de 1,3 a 1,7 g/cm³. Essa variação está diretamente relacionada ao grau de Geopolimerização, quanto maior esse grau, maior a densidade. A Tabela 6 apresenta o resultado da densidade do geopolímero A-1 junto a outros geopolímeros estudados. [18]

Tabela 6: comparação da densidade e resistência a compressão de geopolímeros sintetizados com outros precursores

Geopolímero	Densidade (g/cm³)	Resistencia a compressão
Cinza volante + Caulim	1,71	44,03
Lama Vermelha + Caulim	1,68	29,21
A-1 Lama vermelha + Flint	1,75	42,7

Fonte: Silva [18]

A Tabela 7 apresenta o resultado da porosidade e absorção do geopolímero A-1

Tabela 7: Porosidade a Absorção de água do geopolímero A-1

Propriedade	Resultado
Porosidade (%)	25,04
Absorção de água (%)	14,35
Densidade (g/cm ³)	1,75

A porosidade está relacionada com a resistência mecânicas do geopolímero. O alto valor pode indicar a formação de minerais porosos como zeólitas e sodalitas, onde compostos estão presentes na lama vermelha.^[19]

CONCLUSÃO

A síntese de geopolímeros a partir de resíduos de mineração mostrou-se promissora, com destaque para a significativa redução das emissões de CO₂ em comparação com ligantes convencionais. A caracterização dos materiais indicou que a incorporação de resíduos em determinadas proporções não comprometeu a formação da estrutura geopolimérica, sugerindo o aproveitamento desses materiais como fonte alternativa de sílica e alumina na produção de aglomerantes com menor impacto ambiental.

Os geopolímeros a base de caulim flint e lama vermelha apresentaram melhor resistência a compressão para as razões de 0,97 a 1,01 de SiO₂/Al₂O₃, além de apresentarem um aumento de 67,33% na resistência a compressão quando sintetizados a temperatura de 50°C em relação a síntese a temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] PREZA, Carmen Raiza Aires Soares. Síntese e caracterização de geopolímeros, a partir de argila, caulim ferruginoso e cinzas volantes - Classe C. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal do Pará, Belém, 2021.
- [2] TONIOLO, N.; BOCCACCINI, A. R. Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review. *Ceramics International*, v. 43, n. 17, p. 14545–14551, 2017.
- [3] DAVIDOVITS, J. "Properties of Geopolymer Cements," in *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, 1994, pp. 131–149.
- [4] FAN, F.; LIU, Z.; XU, G.; PENG, H.; CAI, C. S. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, v. 160, 2018.
- [5] NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. *Waste Management*, v. 52, p. 245-255, 2016^a.

- [6] GONÇALVES, D.K. Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- [7] KOLOUSEK, D.; Brus, J.; Urbanova, M.; Andertova, J.; Hulinsky, V.; Vorel, J. Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. *Journal Materials Science*, v. 42, p. 9267–9275, 2007.
- [8] TORRES-CARRASCO, M. Reutilización de residuos vítreos urbanos e industrials en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad. Tese (Doutorado). Madrid: Universidad Autónoma De Madrid, 2015.
- [9] DUXSON, P., MALLICOAT, S.W., LUKEY, G.C., KRIVEN, W.M., VAN DEVENTER, J.S.J. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007b.
- [10] SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.
- [11] CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. de; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, SciELO. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/GGh5Pr5KcZtPPTxtL9vJXRq/#>. Acesso em: 23 abr. 2024.
- [12] Tchakoute, H. K et al. (2015). D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolinbased geopolymer cements. *Applied Clay Science*, v. 107.
- [13] ONDRO, Tomáš et al. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. *Thermochimica Acta*, [S.L.], v. 678, p. 178312, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178312>.
- [14] MEDRI, V.; FABBRI, S.; DEDECEK, J.; SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; VACCARI, A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. *Appl. Clay Sci.* v.50, p.538–545, 2010.
- [15] Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry e Aplication*. 2. ed. Saint-Quentin: Institute Geopolymere; Polymers and Geopolymers. 2008; p.9
- [16] SKAF, Tatiana Borges. Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos. 2008. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- [17] WANG, J. W.; CHENG, T. W. Production geopolymer materials by coal fly ash. In: *Proceedings of the 7th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology*. p. 266. 2003.
- [18] SILVA, André Luis Mileo Ferraioli. Desenvolvimento de ligante geopolimérico utilizando resíduos industriais. 2019. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.
- [19] OLIVEIRA, Carlos Augusto de Souza. AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO FÍSICO E MECÂNICO DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO PRODUZIDOS COM METACAULIM. 2007. 214 f. Tese (Doutorado) – UFMG , 2007.