CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Dissertação de Mestrado

Evandro de Abreu Fernandes Júnior

Produção de geopolímero a partir do rejeito de minério fosfático produzido em Araxá.

Araxá

Novembro/2024

Evandro de Abreu Fernandes Júnior

Produção de geopolímero a partir do rejeito de minério fosfático produzido em Araxá.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG) de Araxá, na área de concentração de Processamento de minérios e rejeitos, como parte integrante dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Sávio Domingos Resende.

Coorientadoras: profa. Dra. Marcela Maira Nascimento de Souza Soares e profa. Dra. Dayana Keitty Carmo Gonçalves.

Araxá

Novembro/2024

Fernandes Júnior, Evandro de Abreu
F363p Produção de geopolímero a partir do rejeito de minério fosfático produzido em Araxá / Evandro de Abreu Fernandes Júnior . – 2024.
85 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Sávio Domingos Resende.
Coorientadoras: Profa. Dra. Marcela Maira Nascimento de Souza Soares.
Profa. Dra. Dayana Keitty Carmo Gonçalves.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2024.
Bibliografia.

1. Rejeitos de Mineração – Teses. 2. Geopolímeros de Fosfato – Teses. 3. Barragens de Rejeitos – Teses. 4. Materiais Alcalino Ativados – Teses. I. Resende, Sávio Domingos. II Soares, Marcela Maira Nascimento de Souza. III. Gonçalves, Dayana Keitty Carmo. IV. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. V. Título.

CDU 622'17

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG
Bibliotecária: Gleisa Mara Alves CRB-6/1713

Agradecimentos

Agradeço à minha esposa Juliana e ao meu filho Bento que compreenderam minhas ausências, me apoiaram nas minhas necessidades e me deram todo carinho e confiança que precisei para superar os obstáculos.

Agradeço ao meu pai, professor Evandro, que me ajudou a escrever as primeiras páginas desta dissertação.

Ao meu orientador Sávio que, em um encontro casual e um bate papo despretensioso, topou esta ideia e me concedeu a oportunidade de ingressar no programa de pós-graduação em engenharia de minas.

À Marcela, minha primeira coorientadora, agradeço por ceder seu laboratório, seu tempo e seu conhecimento.

À minha segunda coorientadora Dayana, muito obrigado! Sua experiência foi fundamental e o seu apoio foi essencial para eu começar a dar os primeiros passos no laboratório. Esteve presente, foi paciente, estendeu suas mãos para me ajudar e se empolgou com todas as etapas deste processo.

Agradeço à Mosaic Fertilizantes P&K por ceder o rejeito para realização desta dissertação de mestrado.

Ao professor Augusto, agradeço pelos ensaios realizados.

Aos professores Natal, Michelly e Guilherme que cederam seus laboratórios e equipamentos. Em especial ao Natal que foi fundamental para plotar gráficos de FTIR.

Ao CEFET MG, unidade de Araxá, pelo acolhimento e confiança – foram inúmeras visitas fora do horário de expediente para uso das estruturas, e um agradecimento especial ao técnico Ricardo Antônio de Oliveira que me acompanhou, colaborou e ajudou em todos os momentos no laboratório de materiais.

RESUMO

O Brasil é um importante produtor mundial de commodities minerais. Por outro lado, os impactos da atividade mineral provocam danos permanentes e não mitigáveis. O rejeito gerado na concentração de minérios é disposto em barragens, estruturas geotécnicas que devem ser permanentemente monitoradas, mesmo depois de serem descaracterizadas. O cimento geopolimérico é um material frequentemente estudado por suas propriedades cimentícias, seu baixo impacto ambiental, durabilidade, resistência e versatilidade em relação à variedade de matérias primas investigadas como precursores da reação de geopolimerização. É obtido a partir da reação entre um álcali ou ácido forte e um aluminossilicato, contudo, outros constituintes (como o Ferro (Fe) e fósforo (P)) em condições específicas, são suficientes para a obtenção de um cimento geopolimérico. O objetivo deste estudo é obter uma pasta geopolimérica a partir do rejeito da mineração de fosfato. Além da disponibilidade do rejeito, sua reutilização pode minimizar o impacto da mineração bem como incorporar valor com sua reutilização, viabilizando processos mais sustentáveis de obtenção de materiais cimentícios com aplicações na construção civil. Neste sentido o rejeito foi caracterizado a partir dos métodos Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Granulométrica e determinação da área superficial específica por meio do método BET. Os resultados obtidos direcionaram sua ativação com ácido fosfórico (H_3PO_4, 85%). A pasta obtida foi moldada em corpos de prova e submetidos ao teste de resistência a compressão. A pasta geopolimérica foi analisada utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos sugerem o uso do rejeito como precursor para obtenção de um geopolímero. Os melhores resultados apontam para um material com matriz homogênea e resistência a compressão de 9,37MPa aos 7 dias e mantendo aos 28 dias.

Palavras-chaves: geopolímero, rejeito, mineração de fosfato, ativação ácida, ácido fosfórico, precursor rico em ferro.

ABSTRACT

Brazil is a major global producer of mineral commodities. On the other hand, the impacts of mining activities cause permanent and unmitigable damage. The waste generated during the concentration of minerals is disposed of in dams, geotechnical structures that must be permanently monitored, even after being decommissioned. Geopolymer cement is a material frequently studied for its cementitious properties, low environmental impact, durability, resistance and versatility in relation to the variety of raw materials investigated as precursors of the geopolymerization reaction. It is obtained from the reaction between an alkali or strong acid and an aluminosilicate; however, other constituents (such as Iron (Fe) and Phosphorus (P)) under specific conditions are sufficient to obtain a geopolymer cement. The objective of this study is to obtain a geopolymer paste from phosphate mining waste. In addition to the availability of the tailings, their reuse can minimize the impact of mining as well as incorporate value with their reuse, enabling more sustainable processes for obtaining cementitious materials with applications in civil construction. In this sense, the tailings were characterized using the methods X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (FRX), Scanning Electron Microscopy (SEM), Granulometric Analysis and determination of the specific surface area through the BET method. The results obtained directed its activation with phosphoric acid (H_3PO_4, 85%). The paste obtained was molded into specimens and subjected to the compressive strength test. The geopolymer paste was analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The results obtained suggest the use of the tailings as a precursor to obtain a geopolymer. The best results point to a material with a homogeneous matrix and compressive strength of 9.37MPa at 7 days and maintained at 28 days.

Keywords: geopolymer, tailings, phosphate mining, acid activation, phosphoric acid, iron-rich precursor.

SUMÁRIO

1. Introdução 13
1.1 Objetivos 15
2. Revisão bibliográfica 16
2.1. Método de disposição de rejeito e os impactos causados pelo rompimento de barragens 16
2.2. Origem do rejeito do Complexo Mineroquímico de Araxá 22
2.3. Materiais alcalino ativados 26
2.4. Geopolímeros 28
2.5. Precursores aluminossilicatos 33
2.5.1. Precursores contendo ferro 38
3. Materiais e métodos 50
3.1. Materiais 50
3.1.1. Precursor rejeito de minério fosfático 50
3.1.2. Ativador ácido fosfórico 52
3.2. Métodos 52
3.2.1. Obtenção e tratamento do precursor 52
3.2.2. Caracterização do precursor 54
3.3.3. Reação de ativação ácida 55
3.3.4. Avaliação da geopolimerização 56
3.3.4.1. Determinação da resistência a compressão 56
3.3.4.2. Microestrutura e grupos funcionais presentes 56
3.3.4.3. Análise térmicas 56
4. Resultados e discussão 57
4.1. Caracterização do rejeito 57
4.1.1. Caracterização química: 57
4.1.2. Área Específica Superficial 62
4.1.3. Análise granulométrica do rejeito 63
4.1.4. Fases presentes 65
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 66
4.2. Características físico-química da pasta 66
4.2.1. Ensaios preliminares 67
4.2.2. Caracterização física 69
4.2.3. Ensaios de resistência a compressão 70
4.2.4. Microestrutura 74
4.2.5. Análises Térmicas diferencial-termogravimétrica (ATD/TG) 76

4.2.6. FTIR 77
5. Conclusões 78
6. Sugestão para trabalhos futuros 79
7. Referências 80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Razões médias por tipo de minério entre produto final e rejeito gerado. 17
Figura 2: Ilustrações esquemáticas de barragens de rejeitos elevadas sequencialmente a montante, a jusante e na linha central. 18
Figura 3: número de falhas de barragens de rejeito a cada 5 anos. 20
Figura 4: Localização e configuração geológica da Província Ígnea Alto Paranaíba. Os complexos carbonatíticos de Catalão, Serra Negra, Salitre, Araxá e Tapira são indicados individualmente. Ocorrências menores de rochas ultrapotássicas APIP são mostradas por estrelas. A Bacia Sanfranciscana inclui tanto os vulcânicos Mata da Corda (não individualizados) quanto os sedimentos Areado. Adaptado de Gibson et al. 23
Figura 5: Esboço geológico interpretativo do complexo Salitre (Barbosa, 2009) mostrando as áreas estudadas por Morbidelli et al. (1997) e os testemunhos de sondagem examinados e amostrados durante este trabalho. Alguns bebedouritos do tipo B2 (B2a e B2c) são principalmente diques que atravessam a intrusão B1 e não são representáveis nesta escala. 24
Figura 6: Ordem da ocorrência dos fatos envolvendo o desenvolvimento dos geopolímeros. 28
Figura 7: modelo de unidade estrutural de geopolímeros com diferentes proporções de Si/Al, Davidovits et. al., J. Therm. Anal, 2008, 2. 31
Figura 8: (a) Modelo proposto para a localização do cátion Na^+ de balanceamento de carga que assume a forma de uma espécie de aluminato de Na semi-anexado; (b) modelo proposto para a localização do cátion Na^+ de balanceamento de carga que assume a forma de uma rede de ponte modificada; (c) modelo esquemático proposto para estrutura de geopolímero ativado por álcali com base em um modelo original. 32
Figura 9: Resultados de resistências à compressão das cinzas ativadas por álcalis. 40
Figura 10: Efeito do aquecimento na área de superfície de amostras de lateritas de Odza e Eloumden. 43
Figura 11: Fluxograma de processo. 50
Figura 12: Imagem de satélite com as áreas ocupadas pelas barragens ativa (em verde) e desativada e em processo de descaracterização (em amarelo). 51
Figura 13 Fluxograma do processo de amostragem e localização do ponto de coleta. 52
Figura 14: Preparação do precursor – A: rejeito sedimentado, B: secagem e preparação, C: destorroamento, D: embalagem. 53
Figura 15: Tratamento do rejeito com HCl (ácido clorídrico) 3M. 54
Figura 16: Peneira 200 MESH (75µm) e rejeito peneirado. 54
Figura 17: Relação entre a razão SiO_2/Al_2O_3 e ativadores usados. 60
Figura 18: Relação entre a razão Al_2O_3/Fe_2O_3 e ativadores usados. 60
Figura 19: Relação entre a razão SiO2/Fe2O3 e ativadores usados. 61
Figura 20: Adsorção e dessorção gasosa do rejeito. 63
Figura 21: Distribuição granulométrica do rejeito do minério fosfático produzido em Araxá (MG). 64
Figura 22: Espectro obtido por DRX para o precursor rejeito do minério concentração do minério fosfático em Araxá. 65
Figura 23: Fotomicrografia do rejeito oriundo da concentração do minério apatítico. 66
Figura 24: Corpos de prova obtidos a partir da reação do rejeito com H_3PO_4 (85%). 67
Figura 25: Corpos de prova moldados a 100°C durante 24hs. 68
Figura 26: Teste de absorção de água com corpos de prova moldados com rejeito tratado e não tratado ativados com H3PO4 (85%) nas mesmas condições de reação. 69

Figura 27: Tensão máxima em diferentes períodos de cura. 71
Figura 28: Efeito da composição molar nas resistências à compressão das cinzas ativadas por álcalis. 71
Figura 29: Valores de resistência à compressão em MPa para amostras de geopolímero cúbico alcalino (em azul) e ativado por ácido (em vermelho). 73
Figura 30: Pasta geopolimérica com 7 dias de cura. 75
Figura 31: Análise termogravimétrica geopolimero 7 dias cura a temperatura ambiente. 76
Figura 32: Curvas – A: DTA e TG e B: DTG e TG. 76
Figura 33: Espectro de FTIR para amostra de geopolímero. 77

ÍNDICE DE TABELAS.

Tabela 1: Comparação entre as principais características das amostras estudadas. 26
Tabela 2 Unidades moleculares de geopolimeros. 29
Tabela 3: exemplos de aplicações de geopolímeros. 33
Tabela 4: Principais componentes do precursor de aluminossilicato comumente usado. 34
Tabela 5: Composição química das amostras de cinzas (% em peso). 39
Tabela 6: Composição química da laterita tal qual extraída da jazida. 41
Tabela 7: Composição mineralógica da laterita tal qual extraída da jazida. 41
Tabela 8: Composição mineralógica da laterita tal qual extraída da jazida. 42
Tabela 9: Composições químicas em % peso das matérias primas. 44
Tabela 10: Composição química das matérias prima. 45
Tabela 11: Composição químicas das cinzas volante bruta e fina. 46
Tabela 12: Composição química da escória de faialita determinado pelo método FRX. 49
Tabela 13: Principais características do ácido fosfórico comercial. 52
Tabela 14: traços avaliados. 56
Tabela 15: Composição química do rejeito de fosfato. 57
Tabela 16: Composição química de precursores diversos. 58
Tabela 17: Precursores ricos em ferro e tipo de ativação. 59
Tabela 18: Distribuição granulométrica do rejeito oriundo da concentração do minério fosfático de Araxá. 64
Tabela 19: Resultado dos ensaios de resistência a compressão. 70
Tabela 20: Principais óxidos presentes em precursores ricos em ferro. 72

LISTA DE NOTAÇÕE, ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society of Testing and Materials

BET: Brunauer, Emmett, Teller, responsáveis por desenvolver a teoria de adsorção multimolecular utilizada para determinação da área superficial específica da partícula.

CEFET MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

IBRAM: Instituto Brasileiro de Abreviações

DRX: Difração de Raios X.

DTA: Análise térmica diferencial.

DTG: Termogravimetria derivada.

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FRX: Fluorescência de Raios X.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

NBR: Norma Brasileira Registrada

TG: Análise termogravimétricas.

1. Introdução

A produção mineral é compreendida pelas atividades de extração e concentração industrial. É um segmento importante para a economia brasileira em virtude do país possuir vastas reservas e estar bem-posicionado no comércio mundial de *commodities* minerais. Em 2022, as exportações brasileiras totalizaram US$334,46 bilhões e a produção mineral contribui com US$41,67 bilhões (12,45%) deste total. No mesmo ano, o Brasil importou US$ 272,70 bilhões, dos quais US$ 11,16 bilhões representou a importação de minérios. A produção mineral correspondeu a 49,40% do saldo positivo da balança comercial de US$ 61,76 bilhões (IBRAM, 2023).

Apesar de ser uma atividade economicamente importante, a produção mineral também é responsável por gerar uma grande quantidade de resíduos, quais sejam, o estéril gerado na extração mineral e o rejeito nos processos de concentração. Ainda hoje o rejeito é armazenado em barragens e este método de disposição extrapola os limites da jazida bem como expõe a bacia hidrográfica ao risco de contaminação. As barragens são estruturas geotécnicas com grande capacidade de disposição de rejeitos.

Os últimos acidentes envolvendo rompimento de barragens no Brasil causaram danos irreparáveis à sociedade, ao meio ambiente e severos impactos neste importante setor da economia do país. Em 5 de novembro de 2015, a barragem de rejeitos da Samarco rompeu, destruindo duas vilas, matando 19 pessoas e poluindo seriamente 650 km do Rio Doce. Três anos depois, a barragem do Córrego do Feijão em Brumadinho rompeu, matando cerca de 300 pessoas (Armstrong *et. al.*, 2019).

A legislação ambiental, estabelece há mais de 10 anos que o gerador de resíduos deve priorizar em sua gestão a não geração, a redução, o reuso, a reciclagem e por fim a disposição final ambientalmente adequada (Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12305, de 02 de agosto de 2010). A reutilização do rejeito como matéria prima para produção de geopolímeros pode ser uma solução verde e sustentável para a indústria de mineração e um promissor caminho de aplicabilidade para a indústria da construção civil.

Geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos com propriedades aglomerantes que possuem uma estrutura tridimensional amorfa a semicristalina, resultante da reação de uma fonte de aluminossilicato com um ativador ácido ou alcalino, produzidos a temperatura ambiente (em alguns casos, a cura térmica à temperaturas iguais ou inferiores a 100°C é necessária) e por curtos espaços de tempo de reação. São materiais aglomerantes

relativamente novos, que exibem alta resistência à compressão, à ácidos e ao fogo, apresentam estabilidade térmica e são capazes de imobilizar materiais tóxicos e perigosos (Provis & Bernal, 2014).

De acordo com Davidovits (2014), ativação alcalina é um processo de estabilização química na qual se obtém uma estrutura resistente à compressão, mas instável e sujeita a corrosões. O geopolímero por sua vez, após a ativação alcalina e adição de um elemento de rede, como o metacaulim, por exemplo, interage com os álcalis livres, criando uma rede tridimensional que fornece um material mais estável com melhores resultados. Para Palomo *et al.* (1999), os cimentos álcali ativados são obtidos a partir de materiais contendo silício (Si) e cálcio (Ca) ativados com solução alcalina de baixa concentração, enquanto os geopolímeros, são obtidos a partir de materiais constituídos de silício e alumínio (Al), ativados com soluções alcalinas concentradas.

A investigação da área de ativação ácida de geopolímeros, ou geopolímeros de fosfato tem crescido em destaque nos últimos anos. Devido à mudança na estrutura molecular causada por átomos de fósforo, geopolímeros ativados por ácido fosfórico ou ortofosfórico têm uma variedade de benefícios, por exemplo, maior estabilidade térmica, maior resistência mecânica e maior capacidade de sorção. Outro fator importante está atrelado ao aspecto econômico: devido ao alto custo do silicato de sódio usado na ativação alcalina, esse fator tem um impacto significativo no preço final do produto, portanto, geopolímeros a base de ácido fosfórico são uma possível substituição para geopolímeros a base de alcalinos (Goryunova *et. al.*, 2023).

Outro ponto importante observado por Goryunova *et. al.*, 2023, em seu trabalho de revisão sobre a ativação ácida de geopolímeros – geopolímeros sílico-aluminofosfatos é, que a presença de ferro em meio ácido causa uma reação rápida entre o ácido fosfórico e a magnetita (Fe_3O_4) para gerar os géis amorfos $Fe(H_2PO_4)_2$, $Fe(H_2PO_4)_4$, $FeHPO_4$ e $Fe_2(HPO_4)_3$.

O minério fosfático utilizado neste trabalho é proveniente da Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP), especificamente das jazidas de Araxá (MG) e Patrocínio (MG). As condicionantes geológicas associadas ao minério objeto de exploração bem como o processo de concentração vão condicionar as características do rejeito gerado na indústria de fertilizantes. O rejeito objeto deste estudo não é um precursor clássico utilizado nas reações de ativação alcalina para obtenção de um geopolímero. Os baixos teores de aluminossilicato e a presença significativa de ferro foram determinantes para direcionar sua ativação com ácido fosfórico.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o rejeito da mineração de fosfato gerado em Araxá (MG) como precursor para geopolímeros.

Para se atingir o objetivo geral proposto foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização físico-química do rejeito da mineração de fosfato desenvolvida no município de Araxá, por meio dos métodos de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Granulométrica e determinação da área superficial específica por meio do método BET;
- Produzir corpos de prova de pastas geopoliméricas por meio do processo de moldagem adaptado à composição e trabalhabilidade das pastas;
- Avaliar o desempenho mecânico dos corpos de prova quanto à resistência a compressão após 3, 7, 14 e 28 dias;
- Caracterizar a rede geopolimérica por meio de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), análise térmicas simultâneas – Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria Derivada (DTG), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica do presente estudo aborda informações que descrevem os impactos da disposição de rejeitos em barragens, a origem do rejeito objeto deste estudo, bem como apresentar o que são geopolímeros, seus precursores e ativadores mais comuns, o uso de precursores com alto teor de ferro e as principais características que tanto as matérias primas quanto os produtos obtidos precisam ter para viabilizar a obtenção de um geopolímero, assim como auxiliar a interpretação dos resultados obtidos por meio da pesquisa sobre os assuntos abordados.

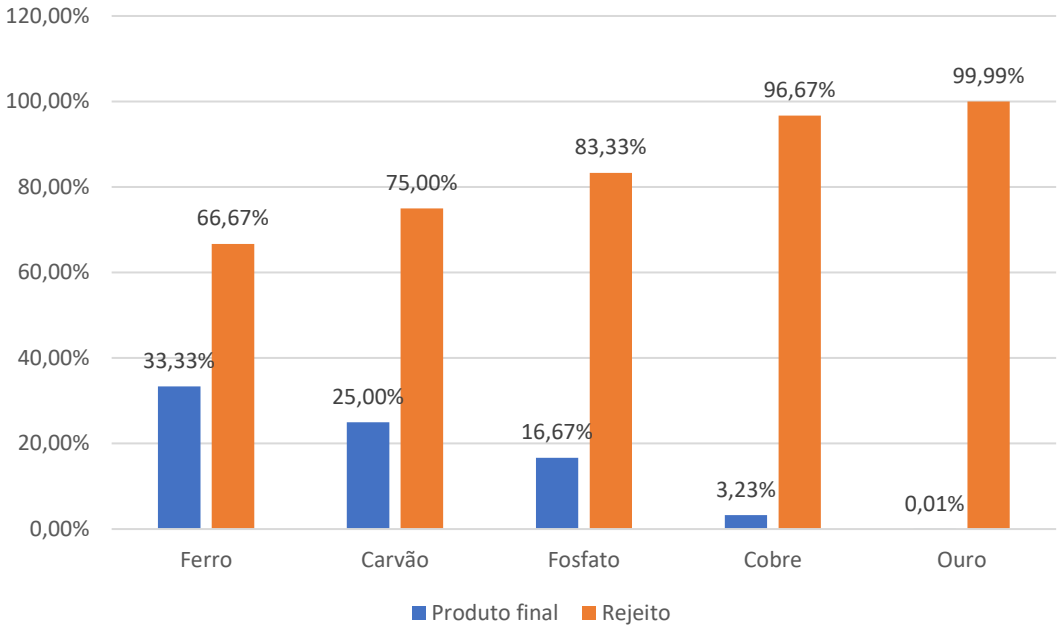
2.1. Método de disposição de rejeito e os impactos causados pelo rompimento de barragens

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela lei 12305, de 2 de agosto de 2010, rejeitos são resíduos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Para a Lei 12334, de 20 de setembro de 2010, que estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), barragem é qualquer estrutura construída dentro ou fora de um curso permanente ou temporário de água, em talvegue, ou em cava exaurida com dique, para fins de contenção ou acumulação de substâncias líquidas ou de mistura líquidos e sólidos, compreendendo o barramento e as estruturas associadas.

Kossof *et. al.* em um trabalho de revisão publicado em 2014 sobre características, tipos, magnitudes, impactos ambientais e remediação de falhas em barragens de rejeitos de mineração mostraram que, além da proporção entre rejeito e concentrado ser geralmente muito alta, à medida que o processamento de minério torna-se mais eficiente, maior é a exploração de minérios de baixo teor, aumentando ainda mais a carga de rejeitos, que em sua grande maioria são armazenados de forma represada em barragens, geralmente construídas com materiais locais prontamente disponíveis, resíduos de rocha e com o próprio rejeito gerado. Razões médias entre o produto final e o rejeito gerado (figura 1) podem ser destacadas como um exemplo da magnitude de resíduos gerados no processo de mineração (Bittar, 2006).

Figura 1: Razões médias por tipo de minério entre produto final e rejeito gerado.

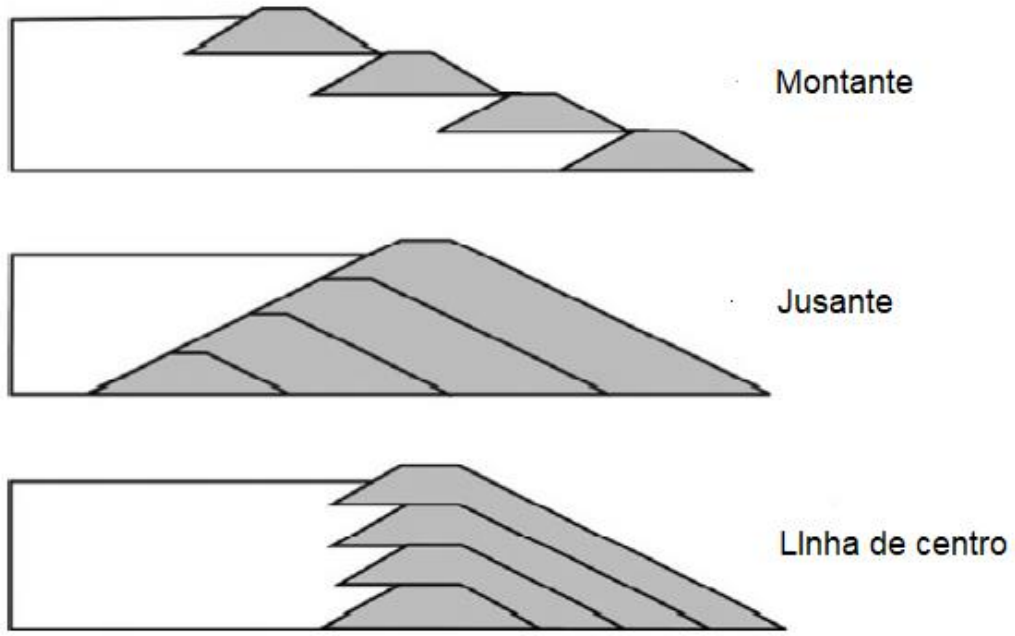


Fonte: Bittar, 2006.

Ainda de acordo com Kossof *et. al.*, 2014, a taxa atual de ruptura de grandes barragens é da ordem de dois a cinco por ano, há evidências históricas da correlação entre aumento dos preços dos metais com uma elevada taxa de ruptura de barragens de rejeito, estima-se que barragens ativas tem maior probabilidade de falhar, em vez das inativas, o galgamento é a principal falha em barragens inativas, enquanto as falhas em barragens ativas são explicadas por eventos meteorológicos extremos (estes eventos tendem a aumentar com as alterações climáticas antropogênicas), subsidência estrutural, falha da fundação (fundações de baixa permeabilidade tendem a aumentar a pressão dos poros tornando a estrutural geral vulnerável à tensão de cisalhamento), instabilidade do talude, galgamento, derretimento de neve, tubulação ou infiltração, liquefação sísmica e estática (perda de propriedades sólidas em resposta a uma tensão aplicada), falha estrutural e manutenção inadequada.

Estas barragens partem de uma estrutura inicial e seus aterros são elevados à montante (*upstream*), linha de centro (*centreline*) ou a jusante (*downstream*), à medida que a demanda por armazenamento aumenta (figura 2). O método de elevação à montante é mais barato uma vez que é necessário apenas uma compactação moderada e seu licenciamento é mais fácil pois ocupa uma área menor quando comparado com o método a jusante (Rotta *et. al.*, 2020). No entanto é um método considerado arriscado e perigoso (Kossoff *et. al.*, 2014), pois a estabilidade dos represamentos de rejeito diminui substancialmente quando as operações cessam (McRoberts & Martin, 1999).

Figura 2: Ilustrações esquemáticas de barragens de rejeitos elevadas sequencialmente a montante, a jusante e na linha central.



Fonte: adaptado de Kossof *et. al.* (2014).

O rompimento de uma barragem reflete drasticamente na qualidade das águas e dos sedimentos, bem como na vida aquática e humana dos sistemas fluviais, por centenas de quilômetros a jusante. O impacto pode ser imediato (horas a meses) ou de médio a longo prazo (anos e séculos). A toxicidade do rejeito, por exemplo, compreendida em sua grande maioria pela presença de metais como chumbo, arsênio e mercúrio, pode ser responsável por mortes a médio e longo prazo, uma vez que podem ser introduzidas inadvertidamente em bacias ocupadas por práticas agrícolas, contaminando os alimentos ali produzidos. A biota aquática por sua vez sofre o impacto de forma imediata. Uma que o aumento da turbidez das águas superficiais, efeito diretamente associado pela introdução de lama na bacia, reduz a concentração de oxigênio das águas provocando a mortandade de peixes e mariscos (Kossoff *et. al.*, 2014).

Os impactos ecológicos e socioeconômicos e as lições aprendidas da falha catastrófica da barragem do Fundão, utilizada para contenção de rejeitos de minério de ferro, localizada no município de Mariana (MG) e gerenciada pela mineradora Samarco, em 5 de novembro de 2015, foram analisadas por Fernandes *et. al.* (2016) que destacaram em seu artigo que o despejo de 55 a 62 milhões de metros cúbicos de rejeito encheu redes hidrológicas ao logo de 663,2 km do Rio Doce e foi causado por práticas imprudentes da mineradora, tornando-se o maior rompimento de barragem de mineração da história moderna

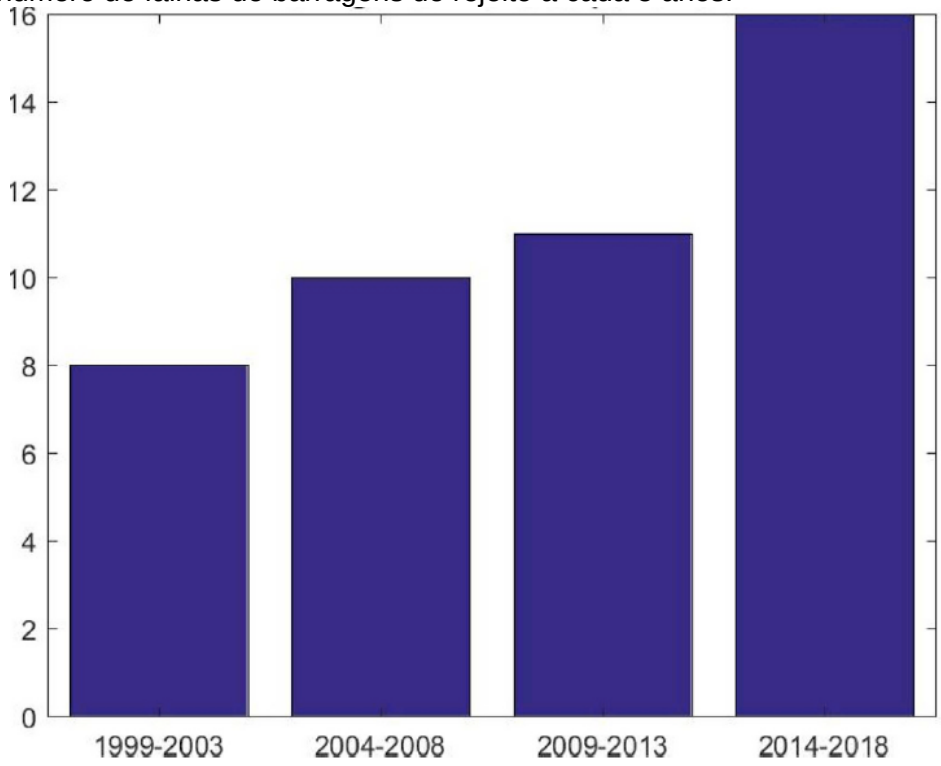
bem como a maior distância percorrida por rejeitos em um evento de falha de barragem na América Latina. Segundo os mesmos autores, os impactos sobre a flora e habitats aquáticos não ficaram restritos somente a bacia hidrográfica do Rio do Doce, que possui 98% de sua área inserida no bioma Mata Atlântica, e cujo tsunami de lama provocou perda de vegetação superficial, encheu os principais canais a jusante de resíduos e biomassa vegetal arrancada pela força da lama, e depositou rejeitos com concentração extremamente alta de ferro ao longo de toda extensão do rio, eliminando a maior parte da capacidade regenerativa dos ecossistemas aquáticos devido aos prolongados tempos de residência de metais pesados liberados pelo rompimento, mas também se estenderam para o oceano, uma vez que os sedimentos suspensos, segundo dados preliminares, podem ter se espalhado por até 200km mar a dentro.

Fernandes *et. al.* (2016) também apontaram significativo impacto na ictiofauna, uma vez que a riqueza de peixes no Rio Doce é grande, com muitas espécies ainda desconhecidas pela ciência: populações inteiras morreram imediatamente após as descargas de lama e a perda pode ser ainda muito maior pois as estimativas atuais não levaram em conta os efeitos de longo prazo. Segundo estes autores, os impactos socioeconômicos e riscos à saúde humana afetaram mais de 1 milhão de pessoas dos quais 300 mil tiveram o abastecimento de água imediatamente interrompido, a economia local foi prejudicada pela interrupção da atividade de mineração, o distrito colonial de Bento Rodrigues e seu patrimônio histórico foi devastado e as comunidades ribeirinhas dependentes da pesca foram diretamente afetadas a médio e longo prazo, uma vez que houve queda significativa na população de peixes bem como o carregamento de metais pesados – arsênio, cádmio, cobre, cromo e mercúrio, para todos os compartimentos ambientais do Rio Doce, o que leva a riscos generalizados de exposição que podem persistir por décadas.

Hatje *et. al.*, 2017 avaliaram os fluxos e a distribuição espacial dos elementos maiores e traços ao longo dos 650km entre a área da falha da Barragem do Fundão (Samarco, 2015) e a pluma do Rio Doce no oceano Atlântico. Estes autores concluíram que a entrada da lama promoveu uma transformação ativa do sistema fluvial, pois o rompimento da barragem ainda era uma fonte importante de Material Particulado em Suspensão (MPS) quase 3 meses após o acidente, registrando concentrações MPS pelo menos 2 vezes maior que a média histórica, grandes quantidades de sedimentos da onda inicial da lama permanecem nas margens e várzeas ao longo do rio e está prontamente disponível para ser erodido e transportado após fortes tempestades de chuva. Os níveis de ferro, arsênio, mercúrio, manganês entre outros elementos nos sedimentos excederam os valores recomendados pelas legislações vigentes em diversas estações de monitoramento e testes de toxicidade revelaram que a lama e o solo apresentam potencial de citotoxicidade e danos ao DNA da ictiofauna.

Armstrong *et. al.* (2019), analisaram quatro falhas recentes em barragens de rejeito (Los Frailes na Espanha, Mt Polley no Canadá, Samarco e Brumadinho no Brasil) em países com tradição em mineração e identificaram quais condições na indústria estão causando o mesmo tipo de acidente, ano após ano – nos últimos 20 anos, 46 falhas ocorreram e seu progresso foi observado em períodos de 5 em 5 anos (figura 3).

Figura 3: número de falhas de barragens de rejeito a cada 5 anos.



Fonte: adaptado de Armstrong *et. al.* (2019).

Conforme apresentado por estes autores (Armstrong *et. al.*, 2019) a maioria dos artigos se concentram em razões técnicas para as falhas. Contudo, cortes de custos e aumento de produção também compõem o mecanismo de falhas em barragens de rejeito: reduções de custos, diminuições nos teores do minério, aumentos de produção e valorização do metal objeto de exploração, estão estatisticamente ligados ao número crescente de falhas, pressão sobre as minas para aumentar a produção e cortar custos pode ser a causa subjacente de muitas das falhas de barragem de rejeitos. Mesmo que a causa imediata sejam chuvas excessivas e características geotécnicas mau compreendidas, incapacidade das empresas de atrair e reter mão de obra qualificada e de sustentar a base de habilidades de engenharia de mineração durante períodos de atividade econômica mais lenta, sistemas de bônus para recompensar gerências que incentivam gerentes assumir mais riscos em troca de lucros de curto prazo com o risco de acidentes sérios de longo prazo são fatores por trás da indústria que corroboraram com as falhas analisadas. Por fim os autores (Armstrong *et. al.*, 2019) recomendam que alterar a tecnologia de processamento – produção a seco, por

exemplo, e imposição de multas e penalidades mais pesadas por países mineiros, podem, a longo prazo, impedir que esses acidentes se repitam.

Thompson *et. al.*, 2019, mostraram que, mudanças na qualidade da água do Rio Paraopeba, curso d'água que tem uma infinidade de usos, são uma ameaça à saúde pública. As evidências obtidas, tais como o aumento das colônias bacterianas tolerantes ao ferro presentes nas águas, redução do número de células eucarióticas possivelmente relacionadas aos efeitos tóxicos dos metais sobre estes microrganismos e altos níveis micróbios procarióticos e eucarióticos potencialmente tóxicos podem estar associadas a alta toxidade das suas águas detectadas após o desastre de Brumadinho, conforme publicado em artigo sobre os impactos severos do rompimento da barragem de Brumadinho (MG) na qualidade da água do Rio Paraopeba.

Parente *et. al.*, 2020, avaliaram a contaminação por elementos traços – arsênio, alumínio, cádmio, cobalto, cromo, cobre e mercúrio, em sedimentos, peixes e macrófitas ao longo do Rio Paraopeba, em uma extensão 470 km a jusante do ponto de ruptura até a barragem de Três Marias. Apesar de nas seções mais distantes, e nos dois reservatórios das hidrelétricas existentes na bacia os efeitos do desastre não estarem tão claros, a bioacumulação maior de ferro, manganês, níquel e zinco em peixes e um aumento da maioria dos elementos traços investigados em macrófitas, indicam maior biodisponibilidade de elementos traços a jusante do evento de Brumadinho, ou seja, uma evidência dos impactos crônicos do rompimento da barragem quando comparados os resultados das seções a montante e a jusante do local de entrada dos rejeitos.

Rotta *et. al.*, 2020, investigaram as possíveis causas do rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho (MG) e os impactos ambientais causados pelo fluxo de lamas que atingiu o rio Paraopeba, um importante afluente do rio São Francisco, utilizando imagens de satélite para analisar o Índice de Umidade do Solo (SMI) sobre a barragem de rejeitos e dados disponíveis de sensoriamento remoto para mapear as alterações no uso e ocupação do solo e a alteração na qualidade das águas do rio Paraopeba antes e depois do rompimento. Estes autores dividiram a barragem em três seções – setor de talude (abriga a face do talude a jusante da barragem), topo da bancada 1 (área mais próxima ao talude) e topo da bancada 2 (área mais distante do talude) e analisando os mapas de SMI produzidos a partir de 51 imagens Landsat-5, 7 e 8 entre 2011 e 2019, sugerem que a principal causa do rompimento foi a erosão por infiltração rápida (tubulação) que removeu efetivamente a água da lagoa e os materiais do aterro, por meio de um processo conjunto de subsidência dramática no topo da bancada 2, provocando um afundamento rotacional na superfície da barragem e lençol freático anormalmente mais alto resultando na saturação de toda a barragem, desencadeando

um processo abrupto de liquefação que culminou na perda de resistência dos materiais sólidos dispostos no setor de talude se seu consequente rompimento. A lama oriunda do rompimento provocou alterações significativas no Material Particulado Suspenso (SPM) que passou a apresentar valores elevados – mediana entre 700 e 1000mg/L, numa distância de até 40km de extensão, reduzindo a penetração de luz na coluna d'água, afetando negativamente a flora e a fauna aquática.

Lumbroso *et. al.*, 2020, realizaram uma modelagem da falha da barragem de rejeitos de Brumadinho (MG), utilizando um modelo denominado Modelo de Segurança de Vida (LSM), para estimar os riscos para as pessoas a jusante da barragem e avaliar se o número de fatalidades poderia ter sido reduzido se um aviso tivesse sido recebido antes ou no momento do rompimento. A partir dos resultados da modelagem os autores concluíram que a probabilidade de uma barragem de rejeitos falhar é relativamente alta em comparação com outras estruturas de riscos semelhantes, além disso, os impactos decorrentes da contaminação causada pelo rejeito podem ter implicações diretas na pessoas que vivem a jusante, bem como impactar o meio ambiente e a subsistência de outras inúmeras pessoas, ou seja, quantificar o risco e, em seguida, avaliar opções estruturais e não estruturais, para mitiga-los e reduzi-los a zero, deve ser sempre, uma prática a ser seguida pelos geradores de rejeito; eles concluíram também que o modelo adotado é uma ferramenta eficaz para ajudar a reduzir a perda de vidas, bem como contribuir na elaboração de planos de emergência, planejamento de evacuações e gerenciamento de riscos.

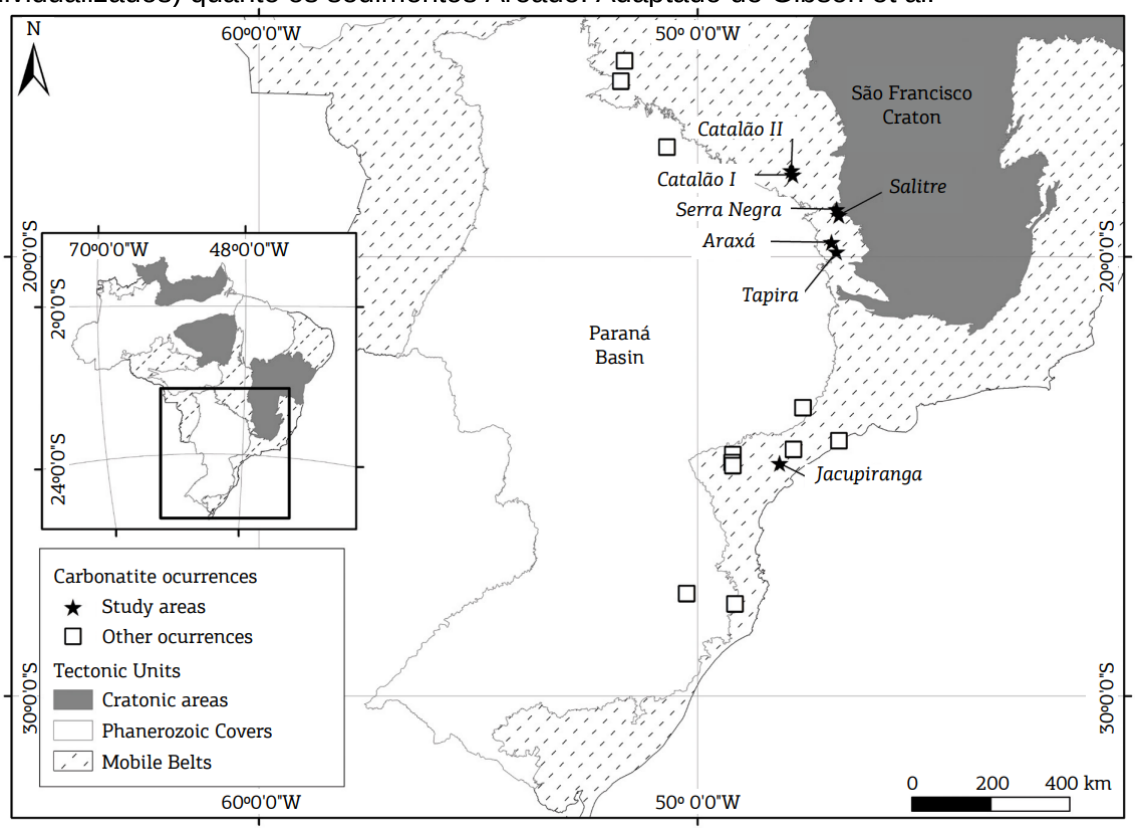
2.2. Origem do rejeito do Complexo Mineroquímico de Araxá

A composição química dos rejeitos depende da mineralogia do corpo de minério, a natureza dos fluidos de processamento utilizados para extrair os metais econômicos, a eficiência do processo de extração e o grau de intemperismo durante o armazenamento do rejeito represado (Kossof *et. al.*, 2014).

Os produtos do intenso magmatismo alcalino do Cretáceo Superior (ocorreu no centro sul do Brasil um magmatismo volumoso do Cretáceo Inferior até o Eoceno) na borda nordeste da Bacia do Paraná, no sudeste do Brasil, são conhecidos coletivamente como Província Ígnea do Alto Paranaíba (figura 4), ou APIP. Os tipos de magma incluem kimberlitos, lamproítos de olivina maduptíca e kamafugitos, além de grandes complexos alcalino intrusivos contendo carbonatito. O carbonatito é encontrado em vários complexos ultramáficos relativamente grandes (até 65km^2). Essas ocorrências compreendem Catalão I e Catalão II, no sul do estado de Goiás, Serra Negra, Salitre I, Salitre II, Araxá e Tapira, no oeste do estado de Minas Gerais. São intrusões de múltiplos estágios, inseridas em rochas metamórficas do

Proterozóico Superior do cinturão móvel de Brasília, que normalmente são deformados em domos. Uma característica marcante dos complexos de carbonatito APIP é a presença de um tipo de rocha de silicato primário é a bebedourita (Brod *et. al.*, 2000).

Figura 4: Localização e configuração geológica da Província Ígnea Alto Paranaíba. Os complexos carbonatíticos de Catalão, Serra Negra, Salitre, Araxá e Tapira são indicados individualmente. Ocorrências menores de rochas ultrapotássicas APIP são mostradas por estrelas. A Bacia Sanfranciscana inclui tanto os vulcânicos Mata da Corda (não individualizados) quanto os sedimentos Areado. Adaptado de Gibson et al.



Fonte: Brod *et. al.* (2000).

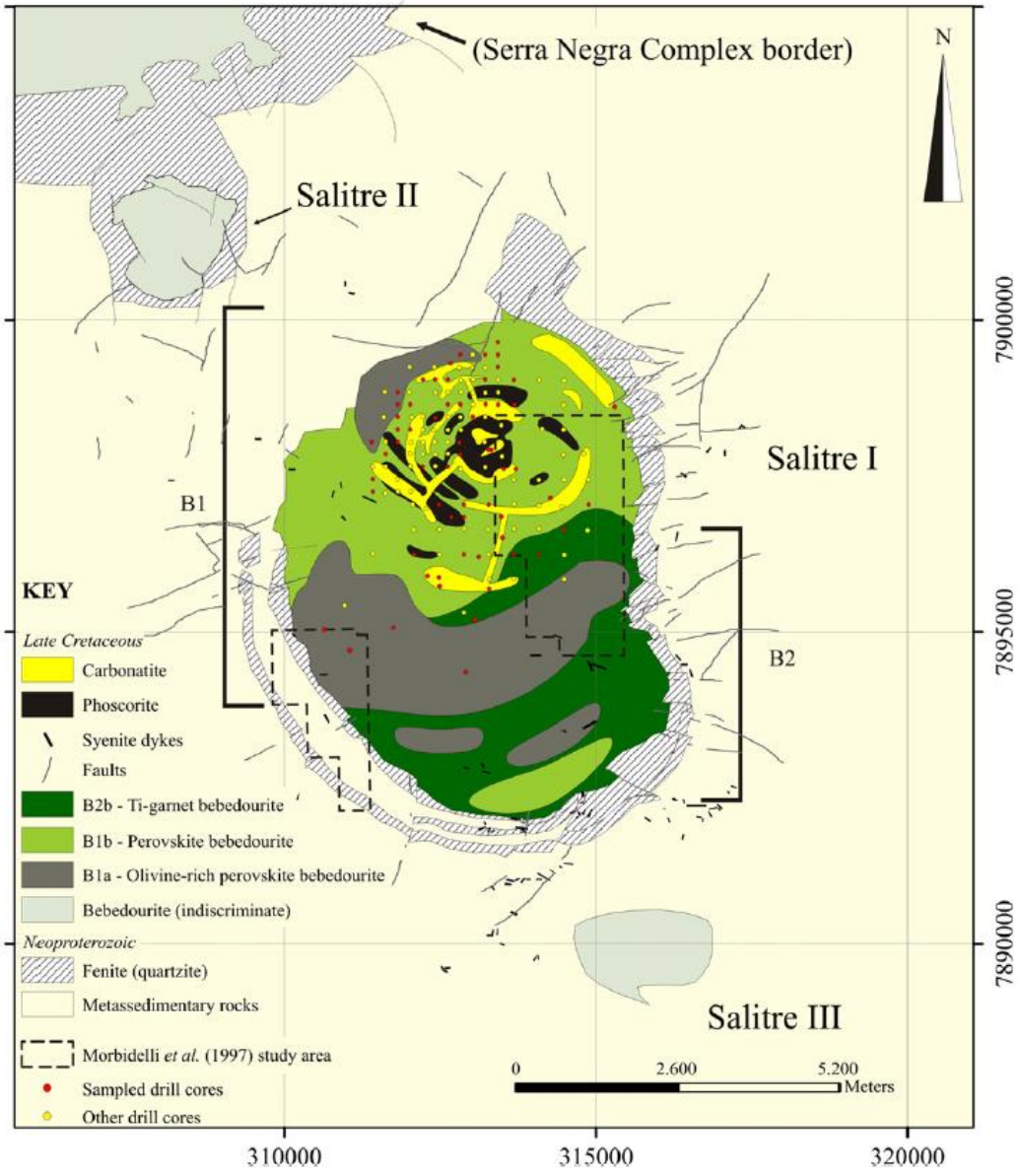
O complexo alcalino carbonatítico-foscorítico de Salitre, pertencente à Província Ígnea do Alto Paranaíba (APIP) consiste em três intrusões, quais sejam, Salitre I, II e III (Barbosa *et. al.*, 2012). Estes autores utilizaram dados de química mineral de olivinas presentes no complexo alcalino-foscorítico-carbonatítico de Salitre I para a caracterização de diferentes séries petrogenéticas (bebedourítica, foscorítica e carbonatítica) e investigar os processos petrogenéticos atuantes no complexo. De acordo com Barbosa *et. al.*, 2012, os bebedouritos variam de finos a grossos e são compostos essencialmente de clinopiroxênio, flogopita, perovskita, titanita, melanita, magnetita e apatita, os foscoritos, frequentemente associados aos carbonatitos, ou na interface carbonatito/bebedourito, foram divididos em P1, formado por olivina, flogopita aluminos, apatita, magnetita e relictos de perovskita, e P2, essencialmente constituídos de olivina, apatita, magnetita, com pirocloro acessório, e rara flogopita, que grada para tetra-ferri-flogopita nas bordas e por fim, os carbonatitos, quando diques centimétricos,

são compostos, em sua grande maioria, quase exclusivamente por carbonatos, com pouca flogopita e alguns sulfetos, enquanto quando corpos maiores, variam de fino a grosso e são compostos por carbonatito puro a porções mais ricas em magnetita, flogopita, apatita, olivina e pirocloro.

Em outro trabalho, Barbosa *et. al.*, 2012, descrevem os bebedouritos presentes nos complexos Salitre I, II e III. Neste trabalho, os autores (Barbosa *et. al.*, 2012) partem do grande interesse petrológico e econômico das associações de fosforito com carbonatitos, pois permitem a investigação das relações entre tipos de magma altamente contrastante bem como representam depósitos de classe mundial de fosfato magmático (Kola, APIP e Phalaborwa), nióbio (APIP) e cobre (Phalaborwa), bem como depósitos de titânio, elementos de terras raras, ferro (magnetita), vermiculita e vários subprodutos possíveis e direcionam seu artigo para um tipo petrográfico de rocha de silicato denominado bebedourito, uma rocha facilmente encontrado em todos os complexos de carbonatito e fosforito de afiliação ultrapotássica do APIP rica em diopsídio, apatita – fonte de P_2O_5, perovskita, flogopita e magnetita. Ainda de acordo com Barbosa *et. al.*, 2012, os bebedouritos de Salitre e Tapira estão preservados da alteração metassomática, diferentemente dos complexos de Catalão e Araxá, onde os bebedouritos foram fortemente convertidos a flogopitito metassomático por meio da interação com magma ou fluídos carbonatíticos. Segundo estes autores (Barbosa *et. al.*, 2012), que utilizaram dados petrográficos, de composição mineral, geoquímica da rocha total – a partir de 62 amostras de 145 testemunhos de perfuração realizados pela emprea Fosfértil S/A, e isótopos de Sr-Nd, os bebedouritos ocorrem como cumulados (figura 5), são caraterizados por quantidades modais amplamente variáveis das fases essenciais diopsídio, perovsikita (molécula de $CaTiO_3$ variando de 91 a 98%), flogopita, apatita e magnetita, e podem conter olivina e silicatos de Ca-Ti, como Ti granada (são tipicamente ricas em CaO (31–33% em peso) e TiO_2 (4,5–18% em peso) e pobres em Al_2O_3 (0,1–1,3% em peso), Cr_2O_3 (0,25% em peso) e MnO (0,4% em peso)) e titanita, além de baixos teores de Ni e Cr e a ausência de espinélios rico em Cr, plagioclásio e nefelina ou outros feldspatoides.

Figura 5: Esboço geológico interpretativo do complexo Salitre (Barbosa, 2009) mostrando as áreas estudadas por Morbidelli et al. (1997) e os testemunhos de sondagem examinados e

amostrados durante este trabalho. Alguns bebedouritos do tipo B2 (B2a e B2c) são principalmente diques que atravessam a intrusão B1 e não são representáveis nesta escala.



Fonte: Barbosa *et. al.*, 2012.

Uliana *et. al.* 2009, a partir da caracterização tecnológica de seis tipos de minério fosfático proveniente do Complexo de Salitre concluíram (tabela 1) que o Apatitito apresenta o maior teor de P_2O_5 (25,2%) e os mais baixos teores de SiO_2, Al_2O_3 e TiO_2, o Foscorito intemperizado apresenta os mais altos teores de Fe_2O_3 (41,0%), P_2O_5 (16,0%) e BaO (1,2%), o Foscorito Silicificado, apresenta teores mais elevados de SiO_2 (19,5%) e MgO (5,0%) e teor de P_2O_5 de 13,5%, o Piroxenito apresenta o mais baixo teor de P_2O_5 (9,0%) e os maiores teores de SiO_2 (24,1%), MgO (11,1%) e CaO (19,6), o Piroxenito Intemperizado apresenta teores mais elevados de Fe_2O_3 (28,6%), TiO_2 (8,5%), Al_2O_3 (4,6%) e BaO (1,1%), com teor de P_2O_5 de 11,7%, a composição mineralógica é compreendida por apatita, oxi-hidróxidos de

ferro (magnetita, hematita e goethita), ilmenita, argilominerais (vermiculita, micas interestratificadas e ilita), quartzo, carbonatos (calcita e/ou dolomita), além de barita e outros minerais menores como acessórios (zirconolita, calzirtita, badeleíta e niobatos).

Tabela 1: Comparação entre as principais características das amostras estudadas.

Amostras		Apatita	Foscorito intemperizado	Foscorito Silicatado	Zona Mistura	Piroxenito intemperizado	Piroxenito
Composição Química (% em massa; teores dosados)	P_2O_5	25,2	16,0	13,5	14,7	11,7	9,0
	CaO	33,3	19,8	20,7	21,3	14,6	19,6
	SiO_2	1,73	3,79	19,5	13,2	21,7	24,1
	Al_2O_3	0,81	2,44	2,85	3,33	4,58	2,57
	Fe_2O_3	27,2	41,0	23,2	26,9	28,6	18,2
	MgO	1,36	2,86	5,0	3,48	1,41	11,1
	CaO/P_2O_5	1,32	1,24	1,53	1,44	1,25	2,18
Composição mineralógica estimada (% em massa; acima de 0,020mm)	Apatita	62	40	37	41	33	24
	Fosfatos secund.	1	2	-	-	0,5	-
	Quartzo	1	1	11	9	17	5
	Carbonatos	1	<0,5	3	9	2	5
	Argilominerais	5	8	14	7	9	25
	Piroxênio	-	-	7	-	-	20
	Barita	1	1	1	1	1	1
	Oxi-hidróxidos Fe	6	6	3	6	10	<0,5
	Magnetita	20	33	12	13	11	9
	Ilmenita	3	8	8	9	14	5
	Anatásio	-	-	-	-	3	-
	Perovskita	-	<0,5	3	5	-	4
	Outros	<0,5	1	<0,5	<0,5	0,4	1

Fonte: adaptado de Uliana *et. al.*, 2009.

Borges *et. al.*, 2008, estudaram o rejeito magnético do Complexo Mineração de Tapira (MG), por meio da caracterização mineralógica (análise granuloquímica, difratometria de raios X, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura) e ensaios de concentração física, físico-química, bem como de lixiviação ácida e concluíram que o rejeito magnético é composto basicamente por magnetita (69%), hematita (23%) e ilmenita (6%).

2.3. Materiais alcalino ativados

Para compreendermos o processo de ativação alcalina, é fundamental compreender os mecanismos que controlam este processo. Palomo *et al.*, 1999, citando outros autores descreveu dois modelos diferentes de ativação alcalina, quais sejam: modelo nº. 1, representado pela ativação alcalina de escórias de alto forno com solução de baixa alcalinidade, e o modelo nº. 2, representado pela ativação alcalina do metacaulim, com solução de alta alcalinidade. A alcalinidade está diretamente associada aos carbonatos e aos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos e amônia. Os modelos 1 e 2 são similares quanto à solução ativadora, contudo a concentração do ativador e a composição do material ativado (Si e Ca, no modelo 1, e Si e Al, no modelo 2) vão influenciar as características do produto obtido. Enquanto no modelo 1, os mecanismos que controlam a hidratação alcalina, correspondem a um processo complexo composto de várias etapas, resultando num gél C-S-

H como principal produto, no modelo 2, os elementos que compreendem o processo de obtenção do produto formado, descrito por Davidovits como geopolímero, é similar aos elementos presentes nos processos de formação de zeólitas, quais seja, a composição química do precursor, a concentração do ânion OH^- e a temperatura e o tempo de cura.

Neste sentido, Palomo *et al.*, 1999, avaliou a ativação alcalina das cinzas volante classe F, precursor com baixo teor de CaO (53,2% de SiO_2, 26% de Al_2O_3 e 3,57% de CaO) com quatro soluções ativadoras compreendidas por silicato de sódio (8,9% de Na_2O, 28,7% de SiO_2 e 62,4% de H_2O) e silicato de potássio (12,65% de K_2O, 26,5% de SiO_2 e 60,85% de H_2O): solução 1, NaOH 12M, solução 2, KOH 18M, solução 3, compreendida por pellets de silicato de sódio, e solução 4, compreendida por pellets de silicato de potássio. De acordo com esses autores, a ativação alcalina pode ser dividida em 3 etapas: dissolução exotérmica, onde os íons silício e alumina são quebrados e transferidos para a solução, indução, onde ocorre o acúmulo destes íons, e condensação, que envolve o aparecimento de um material cimentício de estrutura mal ordenada, mas com alta resistência mecânica. Eles concluíram que o material cimentício obtido a partir da ativação alcalina das cinzas volante classe F, um precursor com baixo teor de CaO, é um silicoaluminato amorfo semelhante ao obtido na ativação alcalina do metacaulim e que a temperatura, o tipo de solução – o elemento alcalino e sua concentração na solução, e o tempo de cura, interferem no desenvolvimento das reações bem como nas resistências mecânicas obtidas.

Com relação à ativação alcalina de escórias de alto forno, Palomo *et al*. 2001, relembrou o termo solos cimentos, nome dado por Glukhovsky para os novos materiais cimentícios obtidos a partir da reação entre materiais de aluminossilicato naturais ou subprodutos industriais e sistemas alcalinos. Palomo *et al*. 2001, citando Glukhovsky e Krivenko, explicou que os cimentos alcalinos estão inseridos em dois grandes grupos: o grupo dos materiais ricos em cálcio, como as escórias de alto forno, que produzem gel CSH quando ativados com soluções alcalinas, e as matérias primas com baixo teor de cálcio e com alto teores de SiO_2 e Al_2O_3, como por exemplo o metacaulim. Quanto ao metacaulim, estes autores citam Davidovits, que descreveu a ativação do metacaulim como um modelo polimérico e responsável pela formação de um material amorfo, que desenvolve altas resistências mecânicas em idades iniciais após uma cura térmica suave

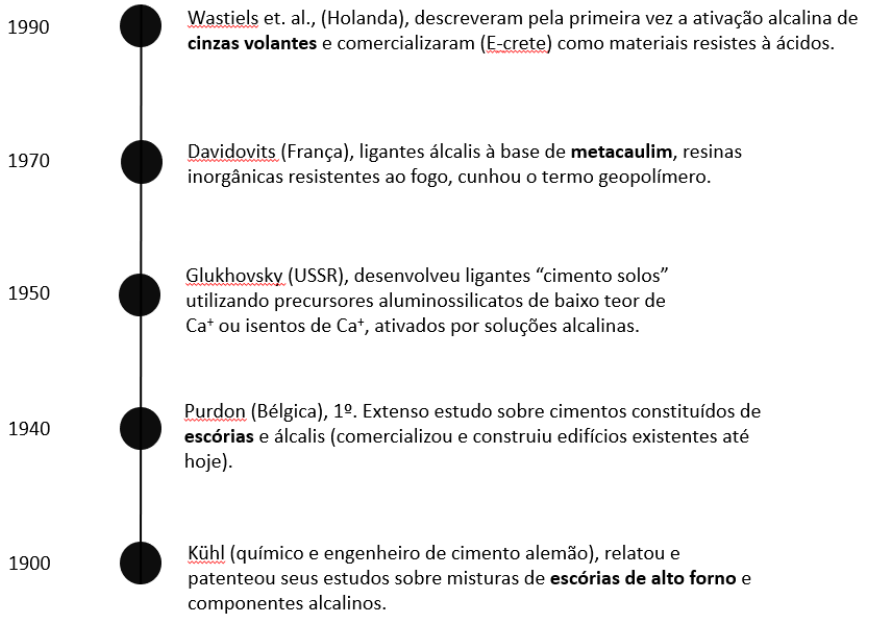
Palomo *et al.*, 2001, estudaram o efeito da relação precursor/$Ca(OH)_2$, da temperatura de reação e da concentração da solução alcalina nos mecanismos que governam a ativação do metacaulim. Estes autores concluíram que a maior quantidade de metacaulim na proporção precursor/$Ca(OH)_2$, aumenta a quantidade de aluminatos e silicatos na fase aquosa, promovendo um aumento da intensidade da reação e do pico de polimerização,

levando à formação de aluminossilicato alcalino e alcançando melhores resultados de resistência mecânica, o

2.4. Geopolímeros

Conforme Provis *et. al* (2014) publicaram em sua revisão sobre geopolímeros, os primeiros usos de escórias de alto forno misturadas com cimento foram observados em 1870, mas a primeira combinação de um ligante alcalino com um aluminossilicato data do início de 1900, quando Külh misturou escória de alto forno e componentes alcalinos. Em 1940, Purdon publicou o primeiro estudo robusto sobre cimentos constituídos por escórias e álcalis e comercializou estes materiais na Bélgica incluindo a construção de edifícios na década de 1950 que ainda existem. Na União Soviética, Glukhovsky desenvolveu na mesma época os "cimentos de solo" e os concretos correspondentes de "silicatos de solo", utilizando precursores de aluminossilicatos com baixos teores de cálcio ativados em soluções de metais alcalinos. Na França, na década de 70, Davidovits cunhou o termo geopolímero para enfatizar as semelhanças da resina inorgânica à base de metacaulim ativado com álcali resistente ao fogo com as resinas orgânicas usadas na produção de compósitos de madeira. A figura 5 apresenta um breve resumo dos eventos históricos envolvendo o desenvolvimento dos geopolímeros.

Figura 6: Ordem da ocorrência dos fatos envolvendo o desenvolvimento dos geopolímeros.



Fonte: adaptado de Provis *et. al.* (2014).

Geopolímeros também foram descritos como polímeros minerais, polímeros inorgânicos, vidros de polímeros inorgânicos, cerâmicas ligadas a álcalis, material de cinzas

alcalinas, cimentos de solos, hidrocerâmicas e uma variedade de outros nomes. Deve-se dizer que geopolímeros são uma classe complexa de materiais. Para a designação química de geopolímeros baseados em silicoaluminatos, foi sugerido o termo poli(sialato). Sialato é uma abreviação de silício-oxo-aluminato. A rede de sialato consiste em tetraedros de SiO_4 e $Al0_4$ ligados alternadamente compartilhando todos os oxigênios. Íons positivos (Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH^{4+}, H_30^+) devem estar presentes nas cavidades da estrutura para equilibrar a carga negativa de Al3+ na coordenação quádrupla. Polissialatos são polímeros de cadeia e anel com Si4+ e Al3+ em coordenação IV com oxigênio e variam de amorfos a semicristalinos (Davidovits, 1991).

Joseph Davidovits também definiu uma terminologia científica lógica baseada em diferentes unidades químicas, essencialmente para materiais de silicato e o aluminossilicato, classificado de acordo com a razão atômica Si:Al: Si:Al igual a zero, siloxo, Si:Al igual a 1, sialato (acrônimo para silício-oxo-aluminato de Na, K, Ca, Li), Si:Al igual a 2, sialato-siloxo, Si:Al igual a 3, sialato-disiloxo e Si:Al maior que 3, ligação sialato. Essa terminologia foi apresentada à comunidade científica em uma conferência da IUPAC em 1976. Os geopolímeros compreendem as unidades moleculares (ou grupos químicos) apresentados na tabela 2 (Geopolymer Institute, what is geopolymer?, acesso em 09/2024).

Tabela 2 Unidades moleculares de geopolimeros.

Unidades moleculares (ou grupos químicos)	**Terminologia**
—Si—O—Si—O—	Siloxo, poli (siloxo)
—Si—O—Al—O—	Sialato, poli (sialato)
—Si—O—Al—O—Si—O—	Sialato-siloxo, poli (sialato-siloxo)
—Si—O—Al—O—Si—O—Si—O—	Sialato-disiloxo, poli (sialato-disiloxo)
—P—O—P—O—	Fosfato, poli (fosfato)
—P—O—Si—O—P—O—	Fosfo-siloxo, poli (fosfo-siloxo)
—P—O—Si—O—Al—O—P—O—	Fosfo-sialato, poli (fosfo-sialato)
—(R)—Si—O—Si—O—(R)	Organo-siloxo, polissilicone
—Al—O—P—O—(R)	Alumino-fosfo,
—Fe—O—Si—O—Al—O—Si—O—	Ferro-sialato, poli(ferro-sialato)

Fonte: Geopolymer Institute, what is geopolymer?, acesso em 09/2024

Esses materiais foram originalmente desenvolvidos por Davidovits em resposta a uma série de incêndios na Europa, como uma alternativa resistente ao fogo para polímeros orgânicos endurecidos termicamente e, produtos baseados neste trabalho inicial encontraram aplicação como revestimento para proteção de fogo para navios de cruzeiro, como resina em compósitos de fibra de carbono de alta temperatura, proteção térmica de estruturas de madeira, adesivo resistente ao calor, refratário monolítico e em várias aplicações de nicho (Provis & Deventer, 2009).

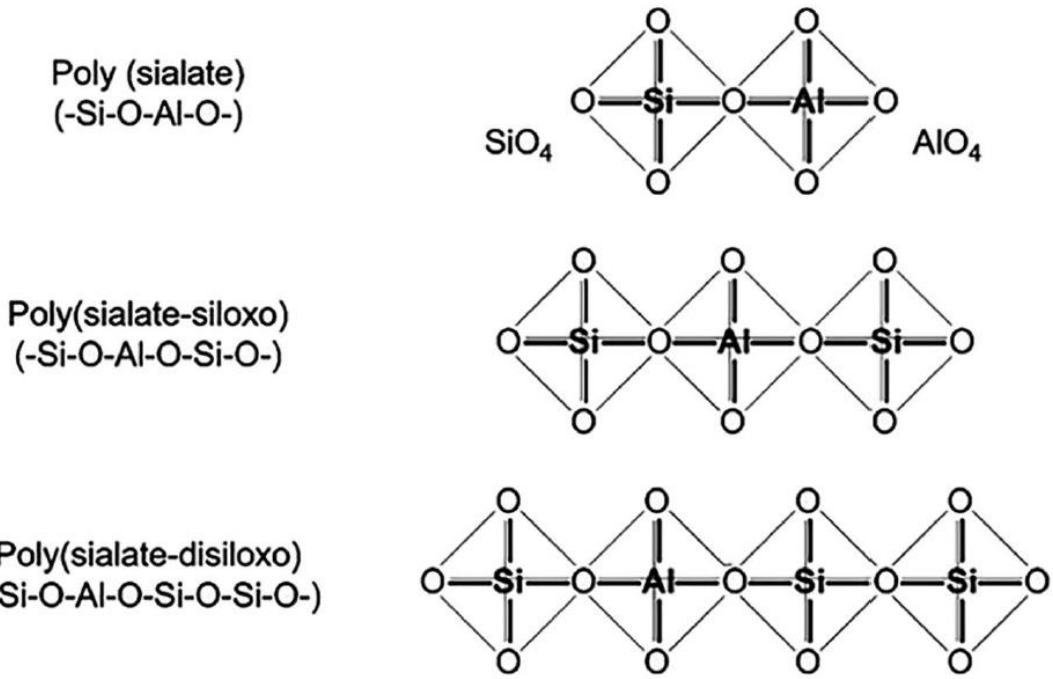
No entanto a aplicação primária para ligantes geopolímeros mudou deste então para usos na construção (Provis & Deventer, 2009). Watiels *et. al.*, 1993, foram os primeiros autores a publicarem que é possível gerar geopolímeros confiáveis e de alto desempenho por ativação alcalina de cinzas volantes, um subproduto da combustão do carvão.

Wastiels *et al.*, 1993, utilizaram cinzas volante removidas pelo sistema de coleta de material particulado fino, dos gases de combustão provenientes da queima de carvão mineral, antes de serem descarregados na atmosfera, compreendidas principalmente por compostos químicos e vidros formados a partir dos elementos Si (SiO_2, 42,99%), Al (Al_2O_3, 39,37%), Fe (Fe_2O_3, 3,58%), Ca (CaO, 4,90%) e Mg (MgO, 0,25%), onde certa quantidade dos compostos Si-Al está presente como aluminossilicatos metaestáveis, o que resulta em significativa atividade pozolânica. De acordo com estes autores (Wastiels *et al.*, 1993), as cinzas volante já eram utilizadas na mistura de cimento em substituição parcial ao cimento Portland por causa da sua pozolanicidade e, por isso, utilizaram este resíduo como precursor para obtenção de um polímero mineral obtido a partir da reação com silicato alcalino para formar uma massa sólida. Estes autores estudaram a influência do NaOH e SiO_2 em silicato de sódio (a razão molar M de SiO_2/Na_2O do silicato de sódio variou entre 0,7 a 1,7) na resistência mecânica do material polimérico mineral obtido a partir da reação com as cinzas volante e o comportamento do material obtido em condições ácidas e obtiveram um polímero mineral com resistência mecânica superior ao cimento Portland variando entre 37,4 e 52,7MPa e excelente resistência contra ataque ácido.

Davidovits (2013) em um trabalho de revisão descreveu que para a produção de um geopolímero é necessário um precursor rico em silicato de alumínio, um reagente alcalino (silicatos solúveis em sódio ou potássio com uma razão molar $SiO_2/M_2O > 1,65$ onde M é Na ou K) e água. Segundo o mesmo autor, o endurecimento à temperatura ambiente depende da adição de cátions cálcio e uma fonte importante é a escórias de alto forno.

O principal (mas não o único) meio de sintetizar geopolímeros é combinar uma solução alcalina com um pó de aluminossilicato ativo, em particular metacaulim (argila de caulinita calcinada) ou cinzas volante (um subproduto da queima do carvão mineral), que resulta na formação de uma fase gel de aluminossilicato alcalino desordenada, conhecida como fase de ligante de gel geopolimérico, uma rede tridimensional altamente conectada de tetraedros (também conhecido como uma pirâmide triangular, é um poliedro composto por quatro faces triangulares, três delas encontrando-se em cada vértice) de aluminato e silicato (figura 7), com a carga negativa devido ao Al^{3+} em coordenação quádrupla localizada em um ou mais dos oxigênios de ponte em cada tetraedro de aluminato e equilibrada pelos cátions de metal alcalino fornecidos pela solução de ativação (Provis & Deventer, 2009).

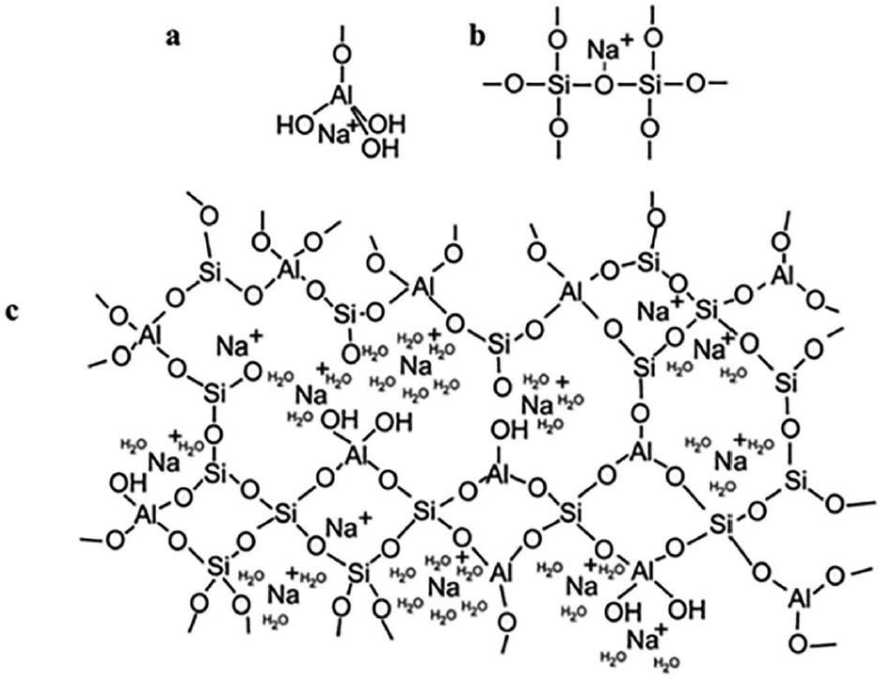
Figura 7: modelo de unidade estrutural de geopolímeros com diferentes proporções de Si/Al, Davidovits et. al., J. Therm. Anal, 2008, 2.



Fonte: Guryunova *et. al*, 2023.

Guryunova *et. al.*, 2023, recordam que a estrutura fundamental do gel é uma rede tridimensional altamente conectada de tetraedros de aluminato e silicato, com a carga negativa devido ao Al^{3+} em coordenação quádrupla localizada em um ou mais dos oxigênios de ponte em cada tetraedro de aluminato e equilibrada pelos cátions de metal alcalino da solução ativadora (Figura 7).

Figura 8: (a) Modelo proposto para a localização do cátion Na^+ de balanceamento de carga que assume a forma de uma espécie de aluminato de Na semi-anexado; (b) modelo proposto para a localização do cátion Na^+ de balanceamento de carga que assume a forma de uma rede de ponte modificada; (c) modelo esquemático proposto para estrutura de geopolímero ativado por álcali com base em um modelo original.



Fonte: Guryunova *et. al*, 2023.

Ao avaliar o potencial dos materiais alcalino ativados, é fundamental comparar suas propriedades cimentícias às propriedades do cimento Portland, contudo é importante destacar que, enquanto o endurecimento do cimento Portland é induzido pela adição de água, a ativação alcalina requer a adição de um componente alcalino na forma aquosa. Segundo Provis e Bernal (2014), o ativador alcalino mais utilizado é o hidróxido de sódio e sua concentração deverá exceder 5 mol, sempre que forem utilizados precursores com baixo teor de Ca.

De acordo com os mesmos autores (Provis e Bernal, 2014), o teor de Ca desempenha um papel importante na química dos ligantes ativados por álcalis gerando uma classificação de sistemas ativados com alto teor de cálcio (razão Ca/(Si + Al) de aproximadamente 1) e baixo teor de cálcio (razão Ca/(Si + Al) menor que 1): para precursores com altor teor de Ca, o produto primário da reação é um gel do tipo C-A-S-H onde C é utilizado para representar CaO, A para Al_2O_3, S para SiO_3 e H para H_2O e, para precursores com baixo teor de Ca, o produto primário da reação é um gel do tipo N,K-A-S-H, onde N representa o Na_2O e K, K_2O.

A tabela 3 foi publicada no trabalho de Rossi *et. al*., 2022, e traz alguns exemplos do uso de geopolímero com aplicações na indústria da construção civil.

Tabela 3: exemplos de aplicações de geopolímeros.

Ano	Localização	Obra de construção	Material
1952 – 1959	Bruxelas, Bélgica.	Estacionamento 58.	Purdocement (Escória de Alto Forno Granulada Moída + Cimento Portland ativado por Ca(OH)2 ou Na2SO4).
1960 – 1980	Mariupol, Ucrânia.	Edifícios residenciais de 2 e 15 andares.	Concreto de escória de alto forno granulado moído ativado por hidróxido alcalino.
1966	Odessa, Ucrânia.	Coletor de drenagem nº 5 A.	Concreto de escória de alto forno granulado ativado com carbonato alcalino.
1974	Cracóvia, Polônia.	Armazém.	Concreto pré-moldado de escória de alto forno granulado ativado com carbonato alcalino reforçado com aço
1986 – 1994	Lipetsk, Rússia.	Edifício residencial de 24 andares.	Concreto de escória de alto forno granulado ativado com carbonato alcalino.
1988	Condado de Yinshan, província de Hubei, República Popular da China.	Edifício de escritórios e varejo de 6 andares.	Concreto de cimento de escória Portland ativado por sulfato de sódio
2009	Melbourne, Austrália.	Salmon St Bridge.	E-Crete segmentos de painel de calçada pré-moldados (180 unidades de calçada pré-moldadas).
2009	Brisbane, Austrália.	Planta Murrarie.	Ponte local decks de pontes pré-moldados de concreto ecologicamente corretos
2010	Melbourne, Austrália.	Thomastown Recreation and Aquatic Centre.	Trilhas e calçadas de E-Crete.
2012	Melbourne, Austrália.	Melton Library.	E-Crete painéis pré-moldados e obras in situ.
2013	Queensland, Austrália.	Instituto de Mudança Global (GCI)	Edifício da Universidade de Queensland, Cimento Ecológico - 33 elementos pré-moldados de vigas e lajes de piso.
2013	Irvine, Califórnia, EUA.	Casa de concreto sustentável movida a energia solar.	Membros pré-moldados de concreto com cinza volante ativado por álcalis.
2013	Distrito de Yuzhong, Chongqing, República Popular China.	Chongqing Research Institute of Construction Science.	Prédio de escritórios Concreto moldado in situ com escória de alto forno granulada ativada por álcalis.
2014	Toowoomba, Austrália.	Toowoomba Wellcamp.	Cimento ecológico para aeroportos – pavimentos para serviços pesados moldados no local.
2017	Londres, Reino Unido.	Thames Tideway Central, Kirtling Street.	Cemfree – lançado in loco.
2020	Wageningen, Holanda.	Ponte para bicicletas.	RAMAC (pré-fabricada).
2021	Chatham, Reino Unido.	Estação ferroviária de Chatham (fundação de acesso sem degraus).	Cemfree – 300 m^3 moldado in loco.
2021	Le Havre, França.	Grand Port Maritime du Havre.	Exegy – barra de concreto (17 m de profundidade).

Fonte: adaptado de Rossi *et. al.*, 2022.

2.5. Precursores aluminossilicatos

Os principais precursores usados para produzir Materiais Alcalino Ativados (MAA) são cinzas volantes, escória de alto-forno (BFS) e metacaulim (Provis & Bernal, 2014). Estes materiais também são conhecidos como Materiais Cimentícios Suplementares (MCS), são amplamente utilizados no concreto, seja em cimentos misturados ou adicionados separadamente no misturador de concreto (Lothenbach, 2011). A tabela 4 mostra os vários tipos e constituintes de precursores empregados na síntese de geopolímeros (Guryunova *et. al.*, 2023).

Tabela 4: Principais componentes do precursor de aluminossilicato comumente usado.

Precursor		Composição química (% em peso)							
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	Na_2O	P_2O_5
Precursores naturais de aluminossilicato	Metacaulim	41-75	22-44	0,01 - 0,91	0,23-7,65	0,06-0,65	0,49-4,45	0,03-4,45	0,03-0,62
	Caulinita	47,69	36,48	0,08	0,69	0,11	0,36	0,07	-
	Cinzas vulcânicas	42	16	9,3	13,51	8,2	3,02	2,42	0,89
	Laterita bruta	52,3	21,68	0,08	10,68	0,12	1,29	-	0,1
	Haloisita	46	37,8	0,07	0,72	0,13	0,07	-	-
	Argila	60,8	16,2	2,15	5,87	2,38	-	0,003	-
	Calcário	38,7	13,9	34,6	-	2,291	0,095	2,634	-
Resíduos sólidos	Cinzas volante	53,63	21,71	10,80	7,96	1,17	0,86	1,20	0,33
	Cinzas volante baixo teor de cálcio	44,5	31,2	5,3	6,5	1,9	1,2	1,1	-
	Cinzas volante alto teor de cálcio	38,1	26,5	16,5	8,5	1,2	1,7	0,6	-
	escória de alto-forno granulada moída	38,0	10,8	40,1	0,30	7,24	0,83	0,31	0,02

Fonte: adaptado de Guryunova *et. al.*, 2023.

Le-ping *et. al.* (2010) produziram um geopolímero poroso utilizando ativador ácido fosfórico analítico (concentração de 85% em massa) e os precursores metacaulim (caulim calcinado a 800°C por 2hs), α-Al2O3 de grau industrial (99,9% em massa) e pó de alumínio como agente formador de poros. Utilizando proporções molares de Al_2O_3/SiO_2 =1:1, H_3PO_4/Al_2O_3 =1,4:1 e H_3PO_4/H_2O = 3:2 onde Al_2O_3 compreendia Al_2O_3 de metacaulim, α-Al_2O_3 e adições de alumínio em pó em fração mássica de 0,06, 0,08, 0,10, 0,12 e 0,20%. Foram produzidos corpos de prova curados a 80°C por 5hs. Utilizando o método da difração de raios X (DRX), os autores observaram que o geopolímero apresentou um pico difuso (halo amorfo) indicando que é de natureza amorfa com pequenas quantidades de quartzo e fosfato de alumínio bem como observaram que o ácido fosfórico dissolveu rapidamente o metacaulim e α-Al_2O_3 formando uma unidade polimérica tridimensional Si – O – Al – O – P. Os autores obtiveram geopolímeros porosos, cujo tamanho e fração volumétrica dos poros foram controlados pela adição de alumínio em pó e resistência a compressão que variou de 6 a 13 MPa.

Raphaëlle Pouhet e Martin Cyr (2015) estudaram o metacaulim de calcinação ‘‘flash’’ com alto grau de impureza, como precursor para produção de argamassas de geopolímero e solução de silicato de sódio contendo 8 % de Na_2O em massa e relação SiO_2/Na_2O igual 3:3 e NaOH para ativação. Seis areias foram selecionadas para cobrir uma ampla gama de tipos e origens geológicas. Os pesquisadores observaram que os ligantes geopolimérico tiveram

comportamentos semelhantes independente da areia utilizada, sem variação ao longo do tempo para nenhuma argamassa, independente da reatividade dos agregados. Todavia, argamassas de geopolímero feita com areia de brita teve leve retração inicial, estabilizada após 250 dias. Numa matriz de geopolímero torna impossível controlar o teor alcalino para atacar o metacaulim assim como a reatividade dos agregados utilizados que dependem da solução ativadora. No geopolímero desenvolvido a base de metacaulim que é uma fonte baixa em cálcio, com menos de 2% em massa de CaO, está baixa concentração pode ser o fator que influenciou a diferença entre géis oriundos da reação sílica-alcali. A evolução do pH pode estar ligada a duas hipóteses, a primeira, o pH inicial muito elevado da mistura com uma reação muito rápida da sílica amorfa dentro dos agregados e dos hidróxidos, e a segunda, uma queda rápida do pH não haveria tempo para a quebra de sílica dentro dos agregados limitando a forma de geis sílica-alcáli, com menos oportunidade de expansão.

Zribi *et. al*. (2019), utilizaram o ácido fosfórico para ativar o metacaulim a fim de produzir uma nova classe de geopolímeros à base de fosfatos e avaliaram o efeito da temperatura de cura na síntese, estrutura e propriedades mecânicas obtidas. Medições térmicas de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) foram utilizadas para investigar o efeito da temperatura de cura, e permitiu observar o comportamento da temperatura – temperatura de cura ligeiramente elevada para 60°C, como agente cinético de liberação de alumínio durante período de reação, favorecendo a formação de uma nova fase geopolimérica denominada fosfato de alumínio, gerando como resultado, um geopolímeros com melhores propriedades mecânicas (30 MPa) do que os obtidas à temperatura ambiente (21 MPa).

Geopolímero obtido a partir de cinzas volante submetido ao processo de cura a temperatura ambiente, apresenta baixa resistência mecânica, contudo, quando este precursor é finamente moído e ativado com hidróxido de sódio concentrado, concentração molar variando entre 9,5 e 14M, mesmo curado à temperatura ambiente, apresenta resistência a compressão semelhante ao cimento Portland (20 a 23 Mpa) (Somma *et al.*, 2011).

Vargas *et. al.*, 2011, utilizaram cinzas volante para avaliar o efeito da concentração do ativador NaOH por meio da razão molar Na_2O/SiO_2 (N/S), bem como a temperatura de cura nas primeiras 24 horas – 50, 60 e 85°C, e a idade de cura – 1, 7, 28, 91 e 180 dias, nas propriedades mecânicas de amostras de geopolímeros produzidos a partir de cinzas volantes. A amostra com relação molar N/S igual 4,0 apresentou maior resistência a compressão, comprovando que, entre os fatores estudados – temperatura e idade, a relação molar N/S desempenhou o papel mais importante na resistência a compressão.

O geopolímero obtido a partir da mistura de cinzas volante (precursor rico em SiO_2 e Al_2O_3) e escória de forno a arco elétrico (precursor composto por CaO, SiO_2 e Al_2O_3), na

proporção em peso 80:20, submetido à álcali ativação utilizando solução alcalina preparada a partir da mistura de hidróxido de sódio e solução de silicato de sódio, quando comparado com o geopolímero de cinzas volantes obtido pelas mesmas condições de ativação, exibiu melhor desempenho mecânico e mostrou ser mais termicamente estável quando ambos os corpos de prova foram expostos à altas temperaturas e suas resistências à compressão foram avaliadas antes e depois da exposição, demonstrando que a matriz combinada de hidrato de aluminossilicato de sódio (N-A-S-H) – cinzas volante, e hidrato de aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H), pois as escórias de alto forno geralmente tem uma razão Ca/(Si+Al) mais alta, produzindo C-A-S-H quando ativado por NaOH, podem ser potencialmente utilizados como aglutinante resistente ao calor ou barreira refratária em aplicações de alta temperatura (Hui-Teng *et. al.*,2022).

Sathonsaowaphak *et. al.*, 2009, observou as cinzas de fundo (bottom ash) de termoelétricas movidas a carvão mineral, um precursor de baixo teor de cálcio. Esse material possui a quantidade de CaO limitada, mas altamente variável, dependendo da origem das cinzas. Além disso, possui alto teor de SiO_2 e quantidades significativas de Al_2O_3 que, quando na presença de NaOH é responsável por produzir um gel N-A-S-H. Assim o material pode ser utilizado como material de origem para produção de bons geopolímeros. As características de trabalhabilidade da argamassa (ou fluidez) e resistência à compressão do geopolímero são melhorados com o aumento da finura das cinzas de fundo, comprovando que a moagem aumenta a área superficial, destrói os poros nas partículas e incrementa a reatividade. Além do uso das cinzas moídas, observou-se também que, o aumento da relação ativador alcalino/cinzas, aumenta a trabalhabilidade do meio em reação (argamassa). A trabalhabilidade, entretanto, diminui com o aumento da relação silicato de sódio/NaOH pois a viscosidade do silicato de sódio é maior que a viscosidade do hidróxido de sódio. O aumento da concentração de NaOH também influência na trabalhabilidade da argamassa, aja visto uma relação direta entre concentração e viscosidade, porém, este aumento de concentração influencia positivamente na geopolimerização, pois o efeito da concentração influencia na quantidade de íons Na+ disponíveis no sistema, melhorando o balanceamento de cargas necessárias para formar redes de aluminossilicatos.

Escoria de Alto Forno (EAF), composta de SiO_2 (15,9%), CaO (38,2%) e Al_20_3 (5,97%) como fonte de alumínio silicato, associada à um Resíduo de Fibra de Carbono (RFC), nas proporções 100/0, 80/20, 60/40 respectivamente, foram usados para produção de um geopolímero, por Y. LUNA-GALIANO, *et al.*, 2018. Após 28 dias de cura observou-se maior porosidade com o aumento da concentração de RFC gerando canais que frente ao calor excessivo permitem maior renovação de vapor. Constatou que a porosidade reduziu a resistência a compressão, devido redução da relação volume/ massa resistente. A taxa

elevada de porosidade em um hidróxi-geopolimero é devido a um pobre desenvolvimento do gel geopolimérico devido a diferença entre os silicatos-geopolímeros ou ainda, devido a vazios gerados entre gel geopolimérico e partículas de materiais inertes do RFC. Observou-se ainda no ataque com imersão em Àcido Sulfúrico uma evidencia visual da precipitação de Sulfato de Cálcio na superfície do geopolímero gerando um material mais compacto e resistente.

Bing Bai *et al.* (2023) desenvolveram um geopolímero de elevada resistência utilizando LV (lama vermelha) e CV (cinzas volantes) ricos em substâncias ativas na presença de um (AA) Ativador Alcalino solução de água de vidro (AV). As amostras de geopolímero foram produzidas a partir de combinações de LV e CV misturadas em diferentes proporções (2:8, 5:5 e 8:2) na presença da solução ativadora AV em temperatura ambiente (22ºC), curadas em laboratório por 14,21 e 28 dias. A taxa de resistência à compressão aumenta com o tempo de cura, entretanto o aumento da concentração de RM observou uma limitação na taxa de resistência devido a diminuição da concentração de CV possivelmente as fases cristalinas excessivas impediram a participação dos alumínios silicatos ativos na reação. A resistência do geopolímero na presença da solução de NaOH (geopolímero LV-CV-NaOH) aumentou consideravelmente à medida que a concentração de água de vidro (CAV) aumentou. Desenvolveu-se assim um geopolímero de alta resistência à compressão não confinada de 63,5 Mpa.

O precursor rejeito de fosfato de uma mineração da Tunísia, foi utilizado como matéria prima para produzir geopolímero com resistência a compressão de 16 a 22 MPa curado a temperatura ambiente; estes resultados foram obtidos a partir da calcinação do rejeito a temperaturas de 700 e 900°C, ativação alcalina com hidróxido de sódio 7 M e solução de silicato de sódio e adição de 15% em peso de metacaulim na mistura reagente. Os resultados apontaram para o uso do rejeito como matéria prima para obtenção de geopolímeros (Dabbebi *et. al.* 2018).

A geopolimerização de materiais não calcinados é moderada quando comparada com matérias primas tratadas. Uma das formas de contornar esta deficiência é misturar matérias primas tratadas com materiais não tratados. Rejeito da mineração de fosfato, um precursor com quantidades insuficientes de sílica e alumina, foi misturado com cinzas volante e metacaulim, fontes de aluminossilicato, com uma proporção de 50% em massa. As misturas foram ativadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) concentrado (12,5 M) e silicato de sódio (Na_2SiO_3), temperatura de cura de 83°C e tempo de cura de 15 dias, e os resultados apontam para o uso de rejeito da mineração de fosfato na produção de geopolímero com boas propriedades mecânicas – 62 MPa, quando misturado com cinzas volante, e 53 MPa para mistura de rejeito com metacaulim (Moukanna *et. al.*, 2018).

Moukanna *et. al.* 2019, utilizaram o método da fusão alcalina – calcinação e adição de NaOH no sistema fundido alterando a composição mineralógica da fonte de aluminossilicato aumentando a quantidade de fase amorfa ou formação de fases cristalinas ricas em Na, para melhorar a reatividade geopolimérica do rejeito da mineração de fosfato, um subproduto residual fino gerado durante o beneficiamento de fosfato, e proporcionar um aumento da taxa de adição desta matéria prima (50 para 70%) para produção de geopolímeros com boas propriedades mecânicas. A mistura de rejeito de fosfato fundido (10% de NaOH fundido a 550°C) com metacaulim, foi ativada com solução de silicato produzindo um geopolímero com resistência a compressão de 40,0 MPa. A análise mineralógica mostrou que o tratamento da fusão alcalina teve um efeito significativo na estrutura mineral do rejeito, em especial a ilita (que corresponde a 9,46% da estrutural mineral do rejeito), que foi completamente desidratada e resultou na formação de um mineral zeólito composto por um silicato de alumínio e sódio hidratado.

A influência da granulometria (125µm, 100µm, 80µm e 63µm) na ativação ácida de uma argila ilito-caulinítica calcinada a 700°C por 5h utilizando ácido fosfórico comercial H_3PO_4 85% foi avaliada por Louati *et. al* (2016). Utilizando as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido aliada à técnica de rotação do ângulo mágico (NMR-MAS) para produção de espectros, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de resistência a compressão, os autores investigaram a cinética da reação, bem como os efeitos diretos da granulometria sobre as características mecânicas dos geopolímeros. Os autores observaram que os mecanismos de geopolimerização compreendidos por desaluminação, reação entre —Si—O— do metacaulim desaluminado e tetraedros PO_4 de ácido fosfórico para desenvolver ligações —Si—O—P— em uma estrutura amorfa e policondensação da estrutura amorfa resultando é um compósito geopolimérico compreendido por $AlPO_4$, são mais rápidos quando o precursor é compreendido por partículas de 63µm quando comparado com partículas de 125µm. Além dos efeitos sobre a cinética, observaram também, um aumento na resistência à compressão de 39MPa (125µm) para 54MPa (63µm) e a melhora da densificação do geopolímero quando aumenta a finura da argila calcinada.

2.5.1. Precursores contendo ferro

Davidovits & Davidovits. (2020), em seus estudos para viabilizar a produção de geopolímeros a partir de solos ferralíticos ou lateríticos, observaram que o ferro Fe^{3+} está incluído na estrutura do geopolímero, produzindo uma sequência ferro-sílica-aluminato (Fe-

O-Si-O-Al-O), ou seja, ferro sialato, visto que Fe^{3+} é equivalente a Al^{3+} na rede de aluminossilicato, conforme observado.

Lemougna *et. al.*, 2013, investigaram o comportamento do ferro presente em cinzas vulcânicas durante a ativação alcalina com NaOH. Estes autores utilizaram espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe (antes e depois da ativação alcalina) para monitorar mudanças na valência do ferro e no número de coordenação que ocorrem durante o processo de geopolimerização. Difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medições de resistência a compressão também foram utilizados por estes autores para avaliarem o grau de geopolimerização. Além de ser um metal de transição cristalino abundante, o Fe é encontrado em quantidades variadas em muitos materiais de aluminossilicato de uso potencial como precursor para síntese de geopolímeros, justificando, portanto, o interesse em compreender seu papel nos mecanismos de síntese. A composição química das cinzas vulcânicas, determinada pelo método FRX, está apresentada na tabela 5. As cinzas vulcânicas foram agitadas em uma solução aquosa de NaOH, relações molares de Na_2O/Al_2O_3 variando de 1 a 1,75 em intervalos de 0,25, correspondendo a concentrações iniciais de 8,3 a 19,1M de NaOH com intervalos de 3,6 e razão água/cinzas (em peso) de 0,21.

Tabela 5: Composição química das amostras de cinzas (% em peso).

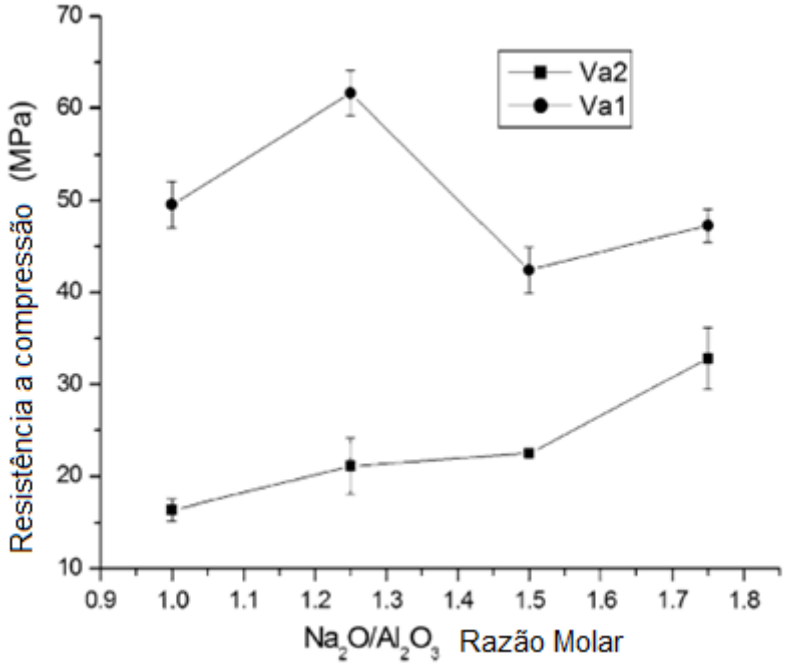
Óxidos	**Cinzas Vulcânicas (Ca1)**	**Cinzas Vulcânicas (Ca2)**
SiO_2	43,4	43,4
Al_2O_3	15,3	15,1
Fe_2O_3	12,5	13,8
CaO	11,1	11,2
MgO	6,8	5,8
Na_2O	4,5	4,1
K_2O	1,7	1,8
TiO_2	2,9	3,3
P_2O_5	0,9	0,9
MnO	0,2	0,2
Total	99,4	99,5

Fonte: adaptado de Lemougna *et. al.*, 2013.

Os resultados de resistência a compressão foram surpreendentes (ver figura 9) e suficientes para demonstrar que a presença de ferro interfere negativamente no desenvolvimento da resistência de geopolímeros. Na verdade, estes autores (Lemougna *et. al.*, 2013) demonstraram através da espectroscopia de Mössbauer que a distribuição homogênea de ferro por todo produto sugere que novos sítios férricos podem fazer parte da rede estrutural e podem não ser prejudiciais ao desenvolvimento da resistência mecânica – as duas fases minerais portadoras de ferro presentes nas cinzas, fosterita ferroana, membro do grupo olivina e de caráter cristalino, e augita, membro do grupo piroxênio, e de caráter muito pouco cristalino, estão presentes nas cinzas, mas a fosterita ferroana não participa ou

interfere na reação, enquanto a augita, reage com álcali para formar para formar novos sítios férricos, indicando que o comportamento do ferro durante a ativação alcalina depende do seu estado químico e minerlógico nos materiais de partida.

Figura 9: Resultados de resistências à compressão das cinzas ativadas por álcalis.



Fonte: adaptado de Lemougna *et. al.*, 2013.

Gualtiere *et. al.*, 2015, utilizaram laterita de Togo, África, um solo superficial ou subsuperficial altamente intemperizado e rico em ferro e/ou alumínio, para preparar geopolímeros utilizando ácido fosfórico e solução alcalina de silicato de sódio. A laterita foi moída a seco para obtenção de um material mais fino e o pó, calcinado a 700°C por 2 horas. Experimentos preliminares mostraram que não ocorre a geopolimerização de lateritas não tratadas, utilizadas tal qual foram extraídas da jazida. Três composições diferentes de laterita ativada por ácido fosfórico (85%) – laterita/H_3PO_4 de 2,27, 2,77 e 3,57, e ativada em solução alcalina razão laterira/NaOH de 10,52, foram avaliadas. As pastas foram preparadas usando uma abordagem em dois estágios. A laterita foi caracterizada a partir das análises de difração de raios x (DRX) e espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX), área de superfície específica BET e distribuição granulométricas. As pastas foram avaliadas a partir das análises de densidades aparente e real, dissolução diferencial, para determinação da quantidade de aluminossilicatos amorfos, porosimetria por injeção de mercúrio, para determinar a quantidade e distribuição de tamanho de poros, microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando dois instrumentos diferentes – MEV ambiental e MEV de emissão de campo, análises térmicas simultâneas (TG/DTA), espectroscopia de absorção de raios x (XAS) e espectroscopia de raios x próxima à borda (XANES), e análise de ruptura. A composição química (FRX) e

mineralógica (DRX) estão apresentados nas tabelas 6 e 7. De acordo com os autores (Gualtiere *et. al.*, 2015), a natureza desordenada da caulinita (onde Fe está no lugar do Al) e a estequiometria da goethita (onde Al está no lugar de Fe) presentes na laterita, inibem um ajuste perfeito da análise de DRX. A partir do difratograma da laterita calcinada, os autores observaram que a caulinita e goethita não estão mais presentes, dando lugar à metacaulinita e hematita. A partir do método de dissolução diferencial, os autores também determinaram a quantidade de metacaulinita – quantidade de espécies de aluminossilicato amorfo, de cerca de 30,2% em peso. A análise mineralógica (DRX) dos geopolímeros obtidos demonstrou que nenhuma fase cristalina recém-formada foi detectada, detectando somente hematita, quartzo e anatase, também encontrados na matéria prima calcinada, comprovando, portanto, que o aglutinante, ou seja, a metacaulinita, é de caráter amorfo. As resistências a flexão e os módulos elásticos ficaram na faixa de 3,3 a 4,5MPa e 12 a 33GPa. Para os autores (Gualtiere *et. al.*, 2015), as propriedades mecânicas eram claramente dependentes da porosidade e não da composição e concluíram que a consolidação da reação de geopolimerização está atribuída à presença de metacaulinita, possivelmente excluindo outros mecanismos de endurecimento, como a formação de cerâmica de fosfato de ferro.

Tabela 6: Composição química da laterita tal qual extraída da jazida.

Composição química	% em peso
SiO_2	43,83
Al_2O_3	24,83
Fe_2O_3	20,36
TiO_2	0,80
MgO	0,62
K_2O	0,19
CaO	0,14
P_2O_5	0,08
Na_2O	0,02
MnO	0,02
LOI	9,1

Fonte: adaptado de Gualtiere *et. al.*, 2015.

Tabela 7: Composição mineralógica da laterita tal qual extraída da jazida.

Composição mineralógica	% em peso
Caulinita	36,0 ± 0,3
Quartzo	41,3 ± 0,2
Goetita	15,8 ± 0,3
Hematita	6,2 ± 0,2
Anatásio	0,60 ± 0,07

Fonte: adaptado de Gualtiere *et. al.*, 2015.

Kaze *et. al.,* 2017, avaliaram propriedades mecânicas de um geopolímero obtido a partir de solos ferruginosos (laterita), com alto teor de ferro (composição química das lateritas obtida por FRX está apresentada na tabela 8, em alternativa ao uso do metacaulim. Conforme

descrito pelos autores (Kaze *et. al.,* 2017), o teor de ferro está na origem da corrosão e desenvolvimento de fases amorfas e desordenadas da caulinita, principal mineral da laterita. As amostras foram secas (105°C por 24hs) e moídas para obtenção de pós finos (≤90μm), calcinadas a 500, 600 e 700°C por 4h e ativadas com solução alcalina de NaOH 8M e silicato de sódio (SiO_2/Na_2O = 3,1). A solução alcalina foi adicionada aos precursores em pó, razão L/S de 0,6. As pastas viscosas foram despejadas em moldes prismáticos e os corpos de prova separados em lateritas não calcinadas (GPOD e GPEL) e calcinadas (GPOD500, 600 e 700 e GPEL500, 600 e 700). Com relação à calcinação das lateritas, as fases mineralógicas das lateritas de Odza e Eloumde apresentam picos de caulinita, quartzo, goethita, hematita, ilmenita entre outros. Os resultados mostraram que a temperatura ótima de calcinação é 500°C.

Tabela 8: Composição mineralógica da laterita tal qual extraída da jazida.

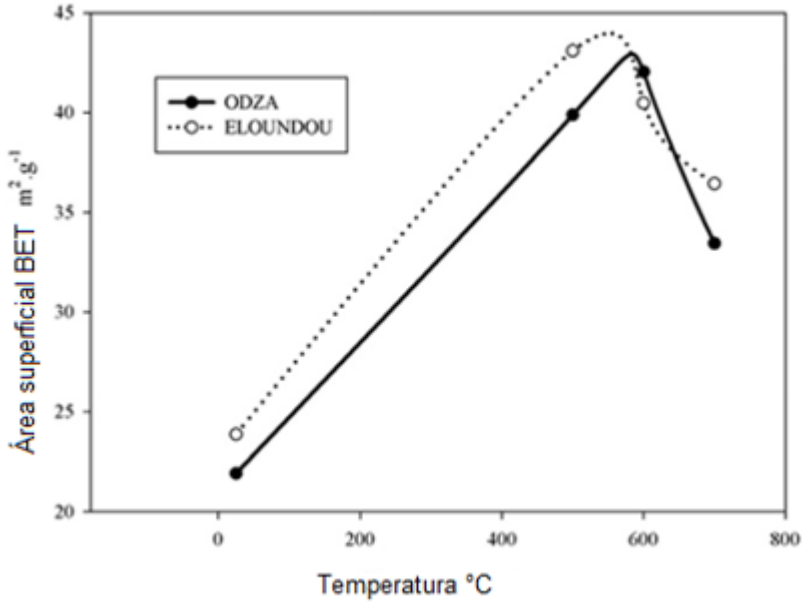
Óxidos (% em peso).	Laterita de Odza (LATOD)	Laterita de Eloumden (LATEL)
Fe_2O_3	37,5	36,9
SiO_2	25,1	27,7
Al_2O_3	23	22,4
TiO_2	0,908	0,733
V_2O_5	0,15	0,12
P_2O_5	0,148	0,17
Cr_2O_3	0,227	-

Fonte: adaptado de Kaze *et. al.*, 2017.

Utilizando as análises térmicas diferencial e termogravimétrica (TG/DTA), Kaze *et. al.*, 2017 identificaram que as principais transformações ocorrem entre 100 e 500°C: no pico endotérmico de 300°C a goethita perde água e transforma em hematita ($2FeOOH \xrightarrow{300°C} Fe_2O_3 + H_2O$) e neste intervalo caulinita é transformada em metacaulinita. Em temperaturas superiores a 500°C, não há alterações mineralógicas na laterita e sua sinterização reduz a área de superfície BET (43m^2/g Odza e 42m^2/g Eloumden) das partículas (a área de superfície BET é um parâmetro chave para avaliação da reatividade dos precursores), conforme figura 10, prejudicando a geopolimerização. Os autores observaram também que, quanto maior for a temperatura de calcinação das lateritas menor é o tempo de pega e a absorção de água do geopolímero. Para as lateritas não calcinada o tempo de pega é prolongado por causa das fases hidratadas caulinita e goethita que, em solução alcalina, são dissolvidas lentamente, influenciando negativamente na taxa de policondensação. Além disso, a lenta taxa de pega dá origem a reações de cabornatação, conforme os espectros de FTIR de geopolímeros não tratados e calcinados apontaram. Banda de absorção na região de 1.400 a 1479cm^{-1} refere-se ao alongamento de ligações C—O, devido à formação inevitável de carbonatos a partir da reação de óxido de metal alcalino com ar ambiente em detrimento de espécimes de geopolímeros de óxidos não metálicos. A banda mais forte na

região de 1015 a 980cm^{-1} corresponde a vibração de alongamento simétrico de Si—O—T onde T é igual a Fe, Al ou Si. Banda largas menores em 475/487cm^{-1} e 568/597cm^{-1} são atribuídas ao Fe—O—T onde T é igual a Al, Si e Fe. Esses ferrosialatos desenvolvidos a partir da dissolução de goethita e outros minerais de ferro em meio alcalino participam da policondensaçã da matriz global de geopolímeros (Davidovits et. al., 2013, citado por Kaze et. al., 2017). Por fim, com relação à análise das propriedades mecânicas dos geopolímeros obtidos, os autores concluíram que a calcinação de ambas as lateritas a temperaturas ≤500°C melhora as propriedades mecânicas: as maiores resistência à flexão obtidas são 5,29 e 5,88MPa aos 28 dias de cura, (3,95 e 4,56MPa para as lateritas não calcinadas) para GPOD e GPEL respectivamente. A resistência é reduzida à medida que a temperatura de calcinação aumenta, devido à sinterização de aluminossilicatos ricos em ferro e à falta de fases amorfas e desordenadas para formação de gel.

Figura 10: Efeito do aquecimento na área de superfície de amostras de lateritas de Odza e Eloumden.



Fonte: adaptado de Kaze et. al. (2017).

Kaze *et. al.*, 2018 estudaram geopolímeros confeccionados com precursores laterita de duas origens diferentes (Odza (OD) e Eloumden (EL), cidade de Yaoundé, região central de Camarões), ativados com solução alcalina (mistura de NaOH 8M com silicato de sódio (SiO_2/NaOH = 3) na proporção 1:1) e avaliaram os benefícios da adição de cinzas de casca de arroz (CCA) em 10, 20, 30 e 40% em peso, como fonte de SiO_2 para combinar todos os oligômeros residuais de Al e Fe que não reagem efetivamente nas lateritas e com isso, promover a melhoria da resistência e estabilidade dos sistemas Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-SiO_2, bem como o efeito da temperatura no processo de cura. As composições químicas dos precursores obtidas pelos autores (Kaze *et. al.*, 2018) por meio da análise de fluorescência de raios x estão

apresentados na tabela 9. A difratometria de raios x das CCA mostrou um pico típico de corcova larga na faixa entre 2θ = 15° e 35° com máximo em torno de 21°, o que implica em grande quantidade de fase amorfa da sílica das cinzas de casca de arroz. As pastas foram moldadas em temperatura ambiente e curadas em estufa à temperatura de 90°C por 24hs (a cura à temperatura ambiente também foi conduzida para comparação). A granulometria média (d_{50}) das lateritas foram 38,27µm (OD) e 34,85µm a área superficial da partícula determinada pelo método BET foi de 21,92m^2/g para OD e 23,87m^2/g para EL. Os autores (Kaze *et. al.*, 2018) concluíram que a adição de CCA (e efeito do aumento da temperatura de cura) melhorou a reatividade e a policondensação (a presença de sílica amorfa reequilibra as proporções Si/Al e Si/Fe e quando dissolvidos em solução alcalina participam ativamente da formação de polissialatos, ferrosialatos e silicatos de ferro), ou seja, uma densidade maior de ligações Si-O-Al(Fe) no geopolímero, levando a uma maior resistência e rigidez – resistência a flexão de 30 a 40MPa.

Tabela 9: Composições químicas em % peso das matérias primas.

	Óxidos								
	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	V_2O_5	P_2O_5	Cr_2O_3	K_2O	Na_2O
Laterita de Odza	37,50	25,10	23,00	0,908	0,15	0,148	0,277	-	-
Laterita de Eloumden	36,90	27,70	22,40	0,733	0,12	0,170	-	-	-
Cinzas de casca de arroz	0,196	93,89	0,584	0,033	-	0,498	-	3,045	0,083

Fonte: adaptado de Kaze *et. al.*, 2018.

Metekong *et. al.*, 2020, avaliaram o desempenho da argila laterítica calcinada como aditivo, fonte de aluminossilicato, em geopolímeros ativados por álcalis à base de cinzas vulcânicas (laterita vulcânica) e obtiveram bons resultados de resistência à compressão (entre outros). Os precursores cinzas vulcânica e laterita foram secos e moídos para granulometria ≤ 80µm. A composição química dos percursores foi determinada pelo espectrômetro de fluorescência de raios x (FRX) (tabela 10). A laterita foi calcinada a 700°C por 4 horas, conforme metodologia descrita para obtenção de metacaulim altamente reativo. Os geopolímeros foram produzidos a partir da mistura de 600g de cinzas vulcânicas e 400g de laterita calcinada, razão solução alcalina/precursor sólido fixada em 0,6, misturados continuamente por 5 minutos e despejados em moldes prismáticos e cilíndricos. Os corpos de prova foram curados por 7, 28 e 90 dias em temperatura ambiente e em estufa a 60-80%, para a medição de densidade, absorção de água, teor de água, porosidade, compactação, resistência a compressão e flexão, tração por fissura e resistência a ácidos e ciclo de umedecimento e secagem. Para as resistências à flexão e compressão à temperatura ambiente os valores foram 2,61/12,88, 3,33/19,03 e 3,52/20,48MPa para períodos de cura de 7, 28 e 90 dias respectivamente. Com o aumento da quantidade de laterita calcinada, os

valores foram 3,92/19,31 (7 dias), 4,99/19,03 (28 dias) e 5,27/20,48 (90 dias). Para amostras curadas em estufa a 60-80°C os valores ótimos de 28 dias foram 3,76/33,15 MPa e 5,64/49,72 MPa para amostras com 40% de laterita calcinada. Os autores (Metekong *et. al.*, 2020) concluíram que a lateria calcinada melhorou a reatividade das cinzas vulcânicas por causa do aumento da fase amorfa no sistema e favoreceu a extensão da rede geopolimérica e a elevação da temperatura de cura aumentou essencialmente a taxa de mecanismo geopolimérico (dissolução e policondensação) nas matrizes obtidas.

Tabela 10: Composição química das matérias prima.

Óxidos (% em peso)	**Cinzas vulcânicas**	**Laterita**
SiO_2	40,26	43,53
Al_2O_3	16,45	27,95
Fe_2O_3	12,77	12,74
SO_3	-	1,42
TiO_2	3,74	1,58
K_2O	-	0,20
MnO	0,20	0,36
P_2O_5	0,43	0,20
MgO	6,45	0,20
CaO	7,60	0,02
Na_2O	2,12	-
Cr_2O_3	0,03	-
Perda na ignição	9,21	11,68

Fonte: adaptado de Metekong *et. al.*, 2020.

Atis *et. al.*, 2015, mostraram que é possível produzir um geopolímero com resistência à compressão de 120 MPa e à tração de flexão de 15 MPa, utilizando como precursor cinzas volante com baixo teor de CaO (1,77%) e teores elevados de SiO_2 (61,81%), Al_2O_3 (19,54%) e Fe_2O_3 (7,01%), também denominada de Classe F (especificação ASTM C618). Estes autores demonstraram que à medida que a concentração do ativador alcalino, a temperatura da cura térmica e a sua duração aumentam, até um ponto ótimo, as resistências à compressão (e tensão flexural) do geopolímero também aumentam, conferindo às cinzas volante classe F, sua utilidade como material de construção para obtenção de concreto geopolimérico ou argamassa.

Cinzas volante bruta rica em ferro foram obtidas de uma termoelétrica a carvão mineral e utilizadas por Kumar *et. al.*, 2016, como precursores para síntese de um geopolímero alcalino ativado. Foram avaliadas diferentes concentrações de NaOH (6, 8, 10 e 12M) e a razão silicato de sódio e hidróxido de sódio (S/H = 0,33, 1,0 e 3,0) na resistência a compressão do geopolímero obtido. De acordo com o artigo, as maiores concentrações de óxidos de ferro estão presentes na fração fina de cinzas volante (ver tabela 11), portanto, o precursor foi segregado e posteriormente caracterizado, utilizando fluorescência de raios X (XRF), difratometria de raios X (XRD) e distribuição por tamanho de partículas, a reação de

geopolimerização foi monitorada usando calorimetria exotérmica, as pastas endurecidas resultantes foram caracterizadas utilizando MEV por canhão de emissão de campo acoplada à espectroscopia de raio X por dispersão, e suas resistências a compressão determinadas para demonstrar seu potencial como material de construção. Os resultados obtidos demonstraram que o tempo de pega e a resistência a compressão aumentaram com a concentração de NaOH (6M, 30MPa, 8M, 55MPa e 12M, 70MPa), e a relação S/H = 1,0, influenciaram diretamente na resistência, e os efeitos da presença de Fe resultou em vários efeitos positivos nas propriedades do ligante geopolimérico obtido.

Tabela 11: Composição químicas das cinzas volante bruta e fina.

Constituintes	**Cinzas volante bruta**	**Cinzas volante fina**
SiO_2	52,3	39,25
Al_2O_3	10,2	12,42
Fe_2O_3	23,42	31,10
CaO	8,20	9,28
MgO	2,15	2,89
Na_2O	0,48	0,68
K_2O	1,10	1,13
SO_3	0,60	0,78
Razão SiO_2/Al_2O_3	5,13	3,16

Fonte: adaptado de Kumar et. al., 2016.

Amostras de rejeito de minério de ferro de três diferentes minas localizadas no quadrilátero ferrífero de Minas Gerais foram incorporados por Figueiredo *et. al.* 2021 como carga (filler) em cimentos geopolímeros mono componentes obtidos a partir da reação entre precursor metacaulim e ativadores silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Os corpos de prova produzidos, após 1, 3, 7 e 14 dias foram submetidos a testes de compressão e analisados a fim de identificar a interação entre os componentes Fe, Si e Al. Os resultados obtidos mostraram que, quantidades consideráveis de rejeito de minério de ferro incorporadas como carga promoveu um aumento na resistência a compressão – a resistência à compressão da mistura compreendida por 28% Metacaulim, 9,6% de Silicato de Sódio, 2,4% de Hidróxido de Sódio e 60% de Rejeito de Minério de Ferro quase dobrou, variando de 23,6 a 43,6 MPa, bem como sugerem que, parte do ferro presente no rejeito, mesmo na forma cristalina, o que está intrinsicamente relacionado à sua baixa reatividade, reagiu durante a geopolimerização, ocupando parte dos sítios tetraédricos Si-O-T, onde T pode ser representado por Al ou Fe.

Wagh *et. al*. (1997) desenvolveram uma cerâmica de ferro fosfato, utilizando escória da indústria de ferro e aço contendo hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) como precursor e ácido fosfórico (H_3PO_4) como ativador e observaram que a magnetita é muito mais reativa, gerando uma reação exotérmica, na presença do ácido fosfórico, e obtiveram uma pasta

reagida formando uma cerâmica densa, com superfície muito brilhante indicando ser rica em fase vítrea.

Tome *et. al.*, 2021, avaliaram a geopolimerização do rejeito de mineração puro e misturado com caulinita calcinada a fim de reduzir o déficit de aluminossilicato do rejeito. Ambos os precursores foram ativados com solução de ácido fosfórico em diferentes concentrações – 4, 6, 8, 10 e 12M. A pasta endurecida foi sintetizada e curada à temperatura ambiente e, aos 28 dias, caracterizada e testada quanto à sua resistência a compressão. A partir da análise da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), observou-se que a fase amorfa do aluminossilicato disponível no rejeito é insuficiente para reação bem como houve a dissolução de óxido de ferro em meio ácido, fato específico confirmado pelo método da difratometria de raios X (DRX). A dissolução da hematita pode ocorrer com a redução de Fe^{+3} a Fe^{+2} e esses dois íons precipitam com espécies de fosfato formando redes amorfas de fosfato de ferro. Por meio da DRX, observou-se a formação fosfato de alumínio. Em relação ao efeito da concentração de H_3PO_4, os resultados obtidos foram suficientes para correlacionar o aumento da concentração da solução ativadora com a dissolução da hematita e formação da fase cristalina de alumino fosfato. Com relação à caulinita calcinada sua incorporação favorece a proliferação de redes de geopolímeros, uma vez que a disponibilidade de aluminossilicato nesta matéria prima traz para a mistura ingredientes da policondensação e polimerização. Por fim, os autores (Tome *et. al.*, 2021) demonstraram que o aumento na concentração de ácido fosfórico, bem como na adição de caulinita calcinada, favorece o aumento da resistência a compressão da pasta obtida – 29,4 MPa para rejeito puro misturado com solução 6M e 45,4 MPa para mistura de 10% em peso de caulinita calcinada e solução 6M.

Resíduo eletrolítico de dióxido de manganês (REDM), um subproduto oriundo da fabricação de baterias de manganês de lítio, foi utilizado como precursor por Han *et. al.*, 2018, que investigaram os efeitos da concentração e quantidade de ácido fosfórico, temperatura de cura, tempo de cura, e quantidades de agregados na resistência dos geopolímeros resultantes. O material geopolímero obtido apresentou resistência de 49,8 MPa, após 28 dias de cura à temperatura ambiente e 96,3 MPa, após dois dias de cura à temperatura de 80°C. Os autores (Han *et. al.*, 2018) observaram que a magnetita é extremamente reativa na presença de H_3PO_4 e imprescindível para o mecanismo de resistência à compressão do geopolímero. Os resultados indicam que o quartzo (SiO_2) e hidrato de sulfato de alumínio ($3Al_2O_3{\cdot}4SO_3{\cdot}8H_2O$) não participam da reação química, e o geopolímero obtido é resultado da reação entre magnetita (Fe_3O_4) e ácido fosfórico. Quanto ao efeito da concentração do ativador, observaram que aumentar a concentração e reduzir a quantidade de H_3PO_4 aumentou claramente (de 45 para 85%) a resistência à compressão das amostras de

geopolímero. Tal observação é reforçada, quando os autores aumentaram a razão peso H_3PO_4/REDM de 0,7 para 1,1, a resistência a compressão diminui gradualmente 67,5 MPa para 31,8 MPa.

Com foco na valorização da lama vermelha, um rejeito industrial obtido no processo de concentração da bauxita por meio do processo denominado Bayer, Occhicone *et. al*. (2024) obtiveram novos materiais a partir da reação do ativador ácido fosfórico com Lama Vermelha e misturas de Lama Vermelha com metacaulim em percentuais de peso variáveis. Foi desenvolvido um processo de tratamento da lama vermelha utilizando ácido clorídrico que resolveu problemas reológicos e de natureza reativa, permitindo a obtenção de um geopolímero ácido ativado a partir precursor com elevados teores de Fe com valores médios de resistência a compressão de até 63 MPa.

Grandes quantidades de escória são geradas na produção de cobre e sua disposição é um desafio para indústria. Katsiki *et. al*. 2018, explorou a ativação ácida da faialita com H_3PO_4 (ácido fosfórico), levando em conta que os cimentos de fosfatos são obtidos a partir de um líquido de endurecimento e uma fase sólida, e são conhecidos por serem sistemas de reação rápida. Estes autores (Katsiki *et. al*. 2018) ainda avaliaram o tempo de cura e o tamanho de partícula da escória na estrutura final do material. Escória de faialita, H_3PO_4 (85%), fosfato de potássio (KH_2PO_4) e água destilada foram misturados, a reação foi instantânea, e os corpos de prova moldados e rompidos após 7 dias de cura a temperatura ambiente. Os autores (Katsiki *et. al*. 2018) concluíram que a resistência a compressão foi >15MPa atingindo um máximo de 19MPa, escória moída e relação líquido/sólido de 1,38 e cura à temperatura ambiente, demonstrando a importância do tamanho da partícula do precursor bem como sua influência na trabalhabilidade da mistura.

Nikolov *et. al.*, 2018, ativaram a escória de cobre (precursor) com ácido fosfórico para obtenção de um geopolímero. O cobre residual presente na escória do forno Flash e dos conversores é recuperado por meio do processo de flotação que também é responsável pela geração de faialita. A escória de faialita é um material pulverulento, com alto teor de ferro e dióxido de silício na forma de minerais, principalmente faialita e magnetita (tabela 12). O ácido fosfórico grau analítico (85%) foi utilizado como ativador, diluído com água para obtenção de solução com a concentração desejada e misturado com a escória seca. Conforme observado, a reação rápida exotérmica ocorre logo após a mistura e o material endurece em minutos. A pasta foi moldada em corpos de prova e a resistência a compressão medida aos 28 dias de cura. Os autores (Nikolov *et. al.*, 2018) observaram que o material geopolímero resultante possui resistência a compressão de 16MPa, o XRD em pó mostrou uma fase amorfa recém-formada após a geopolimerização às custas da faialita, a espectroscopia de Mössbauer

revelou que 15% do ferro oxida de Fe^{2+} para Fe^{3+} após a geopolimerização e as partículas maiores do precursor reagiram apenas na superfície e fase amorfa formada nas rachaduras.

Tabela 12: Composição química da escória de faialita determinado pelo método FRX.

Óxidos	**% em peso**
Fe_2O_3	58,42
SiO_2	29,34
Al_2O_3	4,40
CaO	2,66
ZnO	1,32
MgO	0,89
K_2O	0,71
Na_2O	0,58
CuO	0,49
PbO	0,37
TiO_2	0,30
MoO_3	0,27
SO_3	0,26

Fonte: adaptado de Nikoloy *et. al.*, 2018.

Nikolov, 2020, estudou geopolímeros baseados em escória de faialita por meio de duas rotas, quais sejam, em meio ácido, com solução de ácido fosfórico e em meio alcalino, usando silicato de sódio e hidróxido de potássio e comparou as diferenças do uso de solução ativadora ácida e alcalina. O estudo concluiu que finos de silicato de ferro da indústria de cobre (compreendia por faialita, magnetita e piroxênio) podem ser usados como precursores de geopolímero sintetizados em meios ácido e alcalino, contudo, a ativação alcalina ocorre muito lentamente à temperatura ambiente enquanto a ativação ácida ocorre muito rapidamente, a fase ligante do geopolímero ativado inclui rachaduras provavelmente formadas por gradiente térmico devido à rápida reação exotérmica enquanto a morfologia dos geopolímeros ativados por álcali foi apresentada por estrutura porosa.

Nikolov, 2020, em um outro artigo, desenvolveu um geopolímero monocomponente (sistema de geopolímero de uma parte, onde a mistura é preparada apenas com adição de água) à base de escória de faialita utilizando reagente de fosfato seco. Segundo o autor, este método de adição elimina o risco de manuseio de soluções ativadoras altamente viscosas e corrosivas. O tripolifosfato de cálcio ($Ca_5(P_3O_{10})_2$) foi utilizado como ativador de endurecimento e a faialita (58,42% de Fe_2O_3, 29,34 de SiO_2, 4,40% de Al_2O_3 e 2,66% de CaO) como precursor. A escória e diferentes quantidades de tripolifosfato de cálcio seco foram moídas juntas em um moinho de bolas, e a mistura sólida resultante foi usada para preparar pastas pelo método “apenas adicione água”. O geopolímero endurecido foi caracterizado por resistência a compressão de 25 MPa a 14 dias e o presente estudo demonstrou um uso potencial de superfosfato comercial (tripolifosfato de cálcio) como ativador seco para geopolímeros a base faialita.

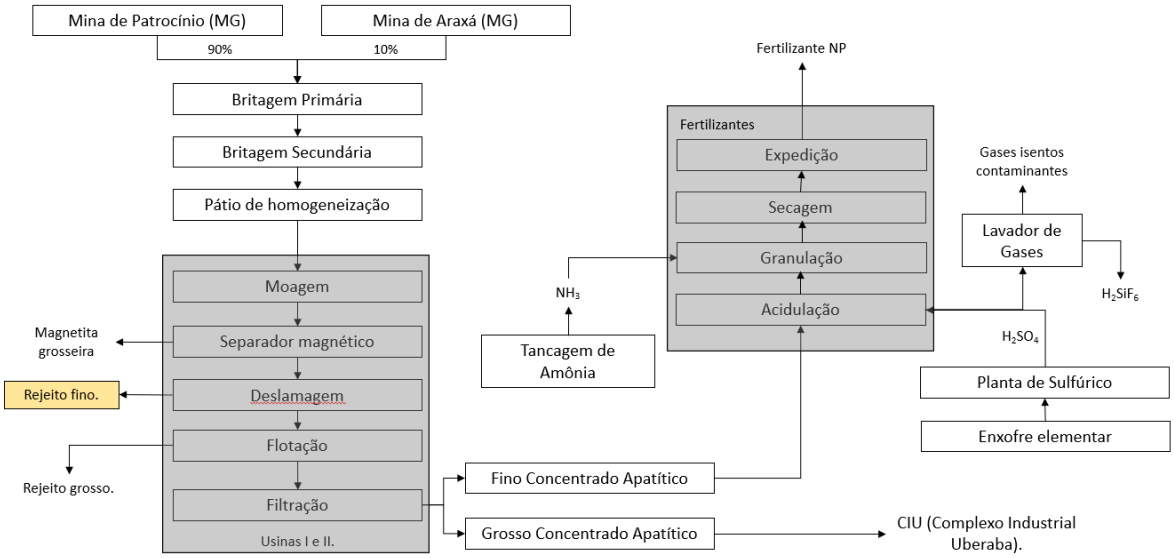
3. Materiais e métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Precursor rejeito de minério fosfático

O minério fosfático do Complexo Alcalino Carbonatítico de Salitre, cujas reservas minerais estão localizadas na região oeste do estado de Minas Gerais, nas proximidades do munícipio de Patrocínio é lavrado, transportado via férrea até o município de Araxá e, então, concentrado e solubilizado no Complexo Mineroquímico de Araxá de propriedade da multinacional fabricante de fertilizantes Mosaic. O fluxograma (figura 11) apresenta uma breve descrição do processo de concentração do minério fosfático e geração de rejeito fino, objeto deste estudo.

Figura 11: Fluxograma de processo.



Fonte: dados da pesquisa, 2024.

Em termos gerais, os fluxogramas de processo empregados nas principais plantas industriais de beneficiamento de minérios de fosfatos no Brasil envolvem operações unitárias de cominuição, separação magnética de baixa e alta intensidade, classificação para separação de circuitos de flotação em grossos e finos, deslamagem para retirada da fração abaixo de 10µm, flotação da barita e flotação da apatita em células mecânicas e colunas. A operação de deslamagem para retirada de partículas inferior a 20µm previamente a etapa de flotação é uma prática comum aplicada nas plantas de beneficiamento de minério de fosfato, tanto de origem ígnea quanto de origem sedimentar (Matiolo *et. al.*, 2017).

De acordo com Bittar, 2006, o processo de beneficiamento da rocha fosfática instalado em Araxá é composto basicamente pelas operações de moagem, pré-classificação,

classificação, separação magnética, deslamagem, condicionamento, remoagem e flotações de barita e apatita (materiais fino, grosso e remoído).

No processo de beneficiamento são gerados basicamente três tipos de rejeito, em geral, na forma de polpas, uma vez que, normalmente, são adicionadas quantidades apreciáveis de água: o magnético, denominado apenas como magnetita, as lamas e os rejeitos da flotação. A magnetita é disposta em uma barragem dedicada, instalada próxima da usina de beneficiamento. As lamas, separadas ao longo de todo o processo – etapas de ciclonagem, deslamagem ou até mesmo na flotação, pelo seu elevador teor de finos (100% abaixo da peneira #200), são depositadas no reservatório da barragem. Por fim, os rejeitos da flotação, constituídos por materiais de granulometria na faixa de areia fina/silte e não plásticos, são separados por meio de ciclonagem e utilizados como materiais de construção do maciço da barragem – parcela mais grossa e mais permeável denominada underflow; o overflow, de granulometria mais fina é lançada a montante e passa a constituir a praia de rejeitos (Bittar, 2006). O rejeito objeto desta pesquisa é proveniente das etapas de ciclonagem, deslamagem e flotação, tem elevado teor de finos e segue, por gravidade, por meio de um canal de lamas, até a barragem (figura 12) de rejeitos onde fica depositado em condições controladas até o fim da vida útil desta estrutura.

Figura 12: Imagem de satélite com as áreas ocupadas pelas barragens ativa (em verde) e desativada e em processo de descaracterização (em amarelo).

Fonte: adaptado de Google Earth Pro, data da imagem, 25/4/2024, coordenadas 19°37’19”S, 46°59’47”O, elevação 1013m.

3.1.2. Ativador ácido fosfórico

Neste estudo como ativador utilizou-se ácido fosfórico (concentração de 85% de H_3PO_4,) (tabela 13).

Tabela 13: Principais características do ácido fosfórico comercial.

Nome do produto	Ácido fosfórico, Ácido Ortofosfórico 85% (p/p).
Usos identificados	Reagente para análise.
Nº. CAS (*Chemical Abstracts Service*)	7664-38-2
Estado físico	Líquido
Cor	Incolor
Odor	Inodoro
Ponto de fusão/congelamento	21°C
Ponto de ebulição inicial	158°C (1,013hPa)
Ponto de inflamação	Não inflamável
pH	<0,5 em 100g/l (20°C)
Viscosidade cinemática	30,5mm^2/s (20°C)
Pressão de vapor	2hPa (20°C)
Densidade	1,71g/cm^3 (20°C)

Fonte: Sigma Aldrich (2022).

3.2. Métodos

3.2.1. Obtenção e tratamento do precursor

O fluxograma (figura 13) apresenta uma breve descrição das etapas que envolveram a coleta de amostras do rejeito gerado no processo de concentração do minério fosfático do Complexo Alcalino Carbonatítico de Salitre.

Figura 13 Fluxograma do processo de amostragem e localização do ponto de coleta.

Fonte: dados da pesquisa, 2024.

A amostragem do rejeito foi realizada por meio de coletas diárias durante 10 dias em um ponto fixo no canal de lamas, a fim de formar uma amostra com quantidade suficiente para

caracterizar o material bem como para realizar a ativação, e moldar corpos de provas haja vista o baixo teor de sólidos que a lama destinada à barragem apresenta após deixar o processo de concentração do minério fosfático.

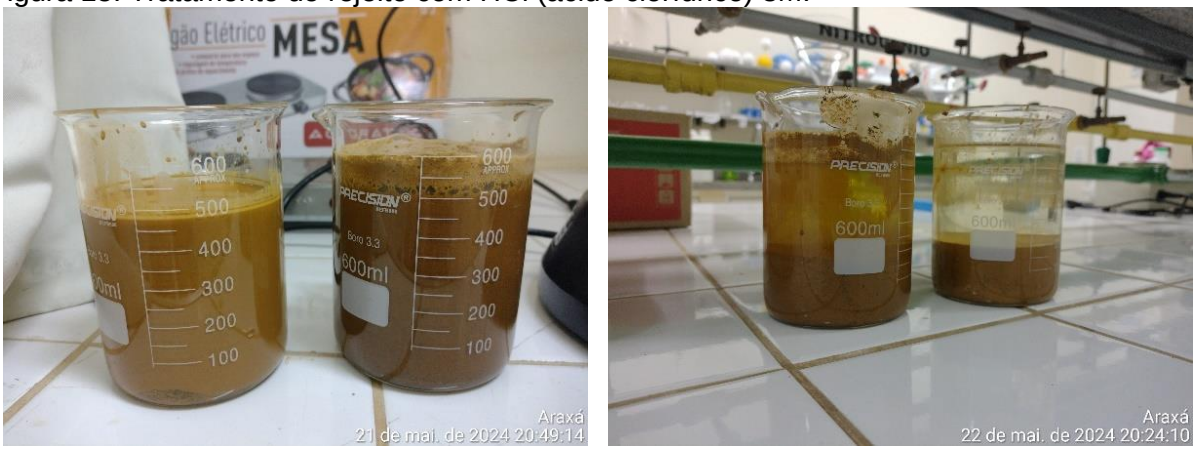
A umidade livre, foi separada do rejeito à medida que os sólidos sedimentavam (figura 14 A), sendo removida cuidadosamente até obter uma pasta concentrada para posterior armazenamento e manejo. As amostras foram misturadas e transportadas até o laboratório de materiais da construção civil do CEFET de Araxá, Minas Gerais, onde foram secas em estufa de ventilação FANEM, modelo 515 a 70 +/- 5°C (figura 14 B), destorroadas (figura 14 C), embaladas (figura 14 D) e pesadas.

Figura 14: Preparação do precursor – A: rejeito sedimentado, B: secagem e preparação, C: destorroamento, D: embalagem.

Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Com vistas a eliminar a presença de carbonatos, uma vez que os carbonatos, na presença de um ácido forte, pode gerar gás e tornar o meio poroso, o rejeito foi tratado por método adaptado por Occhicone *et. al.* (2024), onde o rejeito foi lavado por 3 ciclos de decantação de 24hs e remoção do sobrenadante contaminado com HCl 3M (figura 15), seguido de secagem em estufa por 24hs a 100°C.

Figura 15: Tratamento do rejeito com HCl (ácido clorídrico) 3M.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Antes da mistura do rejeito com ácido fosfórico as embalagens foram abertas e o material peneirado em uma peneira 200 MESH (75µm) (figura 16) para desagregar o material.

Figura 16: Peneira 200 MESH (75µm) e rejeito peneirado.

Fonte: Evandro Jr. 2024.

3.2.2. Caracterização do precursor

O rejeito seco e destorroado foi encaminhado para o laboratório de caracterização de materiais do CEFET de Belo Horizonte, para determinação da sua granulometria a laser,

espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção gasosa de nitrogênio (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A distribuição granulométrica do rejeito é uma importante análise para avaliar o tamanho médio das partículas. Partículas grosseiras tendem a ser menos reativas enquanto partículas pequenas aumenta a disponibilidade de sítios ativos, contribuindo para uma maior reatividade do precursor. Esta análise foi conduzida utilizando o analisador de tamanho de partículas CILAS 1090, executada com obscuração de 11% e 60 segundos de dispersão por ultrassom.

Ainda com relação à caracterização da partícula, características como porosidade, tamanho e distribuição dos poros, área superficial e massa específica, são informações que podem influenciar nos fenômenos que regem as reações a nível macroscópico. O método de adsorção de BET (Brunauer, Emmett e Taller) é o procedimento mais utilizado para a determinação da área específica total de uma partícula. Amostra de rejeito foi analisado no equipamento NOVA 2200, da *Quantachrome Novawin* sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP), com prévio tratamento térmico a 150°C, por 12 horas.

A composição química do rejeito foi obtida a partir da análise por fluorescência de raios X (FRX). A análise de fluorescência é uma técnica quantitativa, largamente utilizada para identificação dos elementos que constituem uma amostra de um minério ou de um rejeito. Esta análise foi realizada no equipamento SHIMADZU EDX 720, em atmosfera a vácuo, colimador de 10mm.

Difração de raios X (DRX) foi realizada no equipamento SHIMADZU XRD-7000; as variáveis de análise foram, ângulo 2θ de 10° a 80°, passo 0,02 e tempo de análise pontual igual a 3 segundos. A identificação dos picos de DRX foi realizada por meio de software MATCH! – *Phase Analisys using Powder Diffraction*, da empresa Crystal Impact, utilizando o banco de dados cristalográfico aberto COD

As micrografias foram realizadas com microscópio eletrônico de varredura – MEV, Hitachi TM-3000.

3.3.3. Reação de ativação ácida

Foram preparadas misturas de ácido fosfórico grau analítico 85% e o rejeito destorroado (tabela 14). Os materiais foram homogeneizados manualmente e vertidos em moldes cilíndricos de PVC respeitando com dimensões de 50mm de altura e 25mm de diâmetro. Após moldagem, os corpos de prova foram colocados por 24hs em estufa a 100°C para estimular o processo de cura da reação. Após a cura, os corpos de prova foram retirados

de seus moldes e acondicionados em sacos plásticos com fecho, até o momento dos ensaios nas pastas.

Tabela 14: traços avaliados.

Experimento	Experimento 1	Experimento 2
Rejeito (precursor)	40	40
H_3PO_4 85% (ativador)	40	20
Água destilada (H_2O)	20	10
Ativador/Precursor	1	0,5
Ativador/Água	0,5	0,25

Fonte: dados do trabalho (2024).

3.3.4. Avaliação da geopolimerização

3.3.4.1. Determinação da resistência a compressão

A resistência a compressão foi avaliada nos corpos de prova após cura térmica, adaptando o método de ensaio da ABNT, NBR 7125 – resistência a compressão do cimento Portland, para as seguintes idades: 3, 7, 14 e 28 dias. O ensaio foi realizado utilizando uma prensa EMIC DL 30000 que destina-se à realização e ensaios de tração, compressão, flexão e dobramento envolvendo forças de até 30000kgf (300kN).

3.3.4.2. Microestrutura e grupos funcionais presentes

Difrações de raios X (DRX) foram executadas no equipamento XRD-7000 da Shimadzu as variáveis da análise foram 2θ de 10° a 80°, passo de 0,02° e tempo de análise pontual de 3 segundos. A identificação dos picos de DRX foi realizada por meio do software Match 3, da empresa Crystal Impact, com a utilização do banco de dados cristalográfico aberto COD, revisão 211633, de 25 de outubro de 2018.

A espectrofotometria de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige 21.

As micrografias foram obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM-3000, que utiliza detector de elétrons retroespalhados.

3.3.4.3. Análise térmicas

Uma amostra de 9,4g de geopolímero com 7 dias de cura a temperatura ambiente foi submetida à análise térmica. Para realização da análise, o material foi exposto a uma temperatura que variou de 25°C (temperatura inicial) a 600°C (temperatura final) e uma rampa

de aquecimento de 10°C/minAs análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento DTA – 60 H Shimadzu.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do rejeito

4.1.1. Caracterização química:

A tabela 15 apresenta a composição química quantitativa do rejeito gerado no beneficiamento do minério fosfático realizado no complexo Mineroquímico de Araxá (CMA), obtida a partir da análise por fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 15: Composição química do rejeito de fosfato.

Composição Química.	**% em peso.**
Fe_2O_3	43,54
SiO_2	15,78
CaO	12,15
P_2O_5	8,83
TiO_2	6,65
Al_2O_3	4,62
BaO	3,42
MnO	1,69
SrO	0,96
NbO	0,89
ZrO_2	0,57
K_2O	0,29
SO_3	0,26
ZnO	0,11
ThO_2	0,10
Y_2O_3	0,07
CuO	0,06

Fonte: dados da pesquisa (2024).

O resultado de FRX obtido em laboratório da amostra de rejeito objeto deste estudo apresentou uma elevada concentração de ferro e baixa concentração de aluminossilicatos, diferentemente dos precursores tradicionais e largamente utilizados para produção de geopolímeros.

A tabela 16 apresenta um breve compilado de informações sobre a composição química dos principais precursores álcali ativados, rejeitos e resíduos gerados em atividades distintas. É possível assim comparar a composição química dos precursores utilizados na literatura e a composição química do rejeito aqui utilizado.

Tabela 16: Composição química de precursores diversos.

Autor/Ano/Precursor	Composição Química (FRX, % em peso)						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	K_2O
Somma et.al./2011/CV*	31,2	18,9	16,5	20,8	-	-	-
Vargas et.al./2011/CV**	63,09	24,02	6,85	1,15	1,77	0,81	1,75
Atis et. al./2015/CV**	61,81	19,54	7,01	1,77	-	-	-
Moukanna et.al./2018/CV**	48,8	32,8	6,10	4,40	-	1,5	-
Teng et.al./2022/CV**	56,30	28,00	6,86	3,89	-	-	-
Lothenbach/2007/EAF P	35,50	12,15	1,01	41,45	-	8,34	-
Lothenbach/2007/EAF G	34,80	10,70	0,92	42,50	-	7,70	-
Lothenbach/2007/EAF S	37,98	7,93	0,44	39,11	-	11,45	-
Teng et.al./2022/EAF	21,30	2,30	8,08	63,59	-	-	-
Pouhet et.al./2015/MC	67,10	26,80	2,56	1,12	0,01	0,11	0,12
Moukanna et.al./2018/MC	51,8	34,2	0,5	0,10	-	0,10	-
Occhicone et.al./2024/MC	50,9	46,1	-	-	-	-	-
Moukanna et.al./2018/RP	22,8	2,5	0,9	34,2	-	4,1	-
Moukanna et.al./2019/RP	23,5	3,56	1,52	31,1	0,54	4,17	0,45
Figueiredo et.al./2021/RF 1	84,66	0,77	13,75	0,03	-	-	-
Figueiredo et.al./2021/RF 1	82,97	0,30	15,88	0,01	-	-	-
Figueiredo et.al./2021/RF 1	81,64	0,73	16,45	0,02	-	-	-
Occhicone et.al./2024/LV	14,8	22,9	42,9	5,2	7,8	0,9	-
Occhicone et.al./2024/LV_{pt}	5,7	19,3	66,1	-	-	-	-
Occhicone et.al./2024/LV_{800}	15,8	22,9	41,5	5,1	8,8	0,4	-
Han et.al./2018/REDM	10,36	4,28	8,74		-	-	-
Nikolov et. al./2018/FB.	29,34	4,40	58,42	2,66	0,58	0,89	0,71

Fonte: dados da pesquisa (2024).
*CV – Cinzas volante (alto teor de cálcio).
**CV – Cinzas volante classe F (baixo teor de cálcio).
EAF – Escória de alto forno.
LV – Lama vermelha.
LV_{pt} – Lama vermelha pré tratada com HCl.
LV_{800} – Lama vermelha calcinada a 800°C.
MC – Metacaulim.
RP – Rejeito mineração fosfato.
RF – Rejeito mineração de ferro.
REDM – Resíduo eletrolítico de dióxido de manganês.
FB – Faialita Bruta, escória de fundição de cobre.

Pode-se observar que os precursores álcali ativados mais comuns e cuja química dos geopolímeros foi desenvolvida – cinzas volante, escória de alto forno e metacaulim, que os óxidos de Si e Al (aluminossilicato), importantes formadores de rede em solução alcalina, participam com 50% em peso de suas composições – exceção observada nas cinzas volantes classe F e do metacaulim que apresentam baixo teor de cálcio. Observa-se também que nestes casos, o teor de Fe é baixo e quase insignificante.

Quando o rejeito gerado na concentração do minério apatítico alcalino carbonatítico de Salitre, e objeto deste estudo, é comparado com os precursores comuns à ativação alcalina, observamos que a presença de Fe é mais significativa em relação os teores de Si e

Al. Essa discrepância na composição química, em especial o baixo teor de Al, sugere a ativação em meio ácido. Davidovits & Davidovits. (2020), mencionaram que a presença de Fe era indesejada e utilizada para justificar baixas resistências a compressão alcançadas pelos corpos de prova em meio alcalino.

A tabela 17 compila dados de publicações que avaliaram precursores ricos em Fe^{3+} com os tipos de ativadores usados. Em seguida, foram avaliadas as razões SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/Fe_2O_3 e Al_2O_3/ Fe_2O_3 a fim de se estabelecer uma correlação entre estas razões e os ativadores utilizados, uma vez que boa parte dos trabalhos investigando a laterita utilizaram NaOH e Na_2SiO_3 como ativadores.

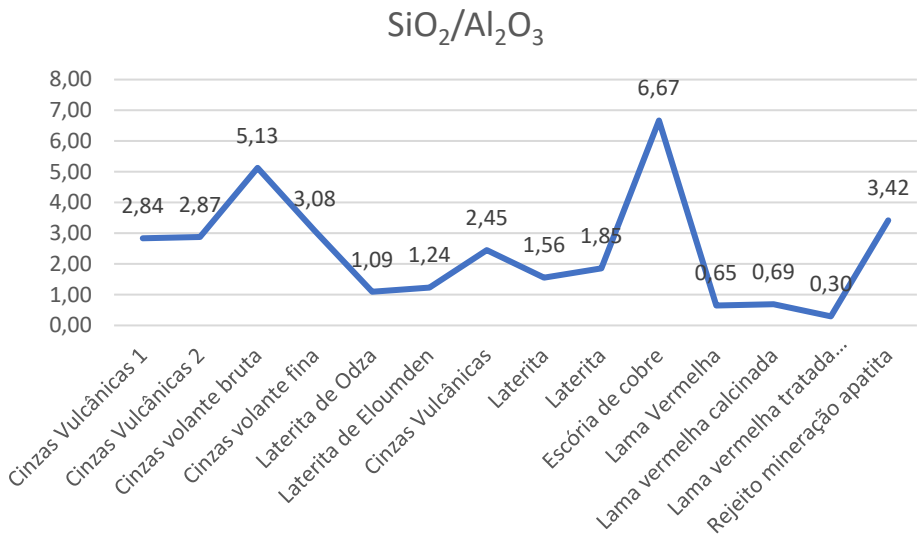
Tabela 17: Precursores ricos em ferro e tipo de ativação.

Fonte	Ano	Material	Composição química (% em peso)				Relação entre óxidos			Tipo de ativação
			SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/Fe_2O_3	Al_2O_3/Fe_2O_3	
Lemougna *et al.*	2013	Cinzas Vulcânicas 1	43,4	15,3	12,5	11,1	2,84	3,47	1,22	Alcalina
Lemougna *et al.*	2013	Cinzas Vulcânicas 2	43,4	15,1	13,8	11,2	2,87	3,14	1,09	Alcalina
Kumar *et al.*	2016	Cinzas volante bruta	52,3	10,2	23,42	8,2	5,13	2,23	0,44	Alcalina
Kumar *et al.*	2016	Cinzas volante fina	38,25	12,42	31,1	9,28	3,08	1,23	0,40	Alcalina
Kaze *et al.*	2017	Laterita de Odza	25,1	23	37,5		1,09	0,67	0,61	Alcalina
Kaze *et al.*	2017	Laterita de Eloumden	27,7	22,4	36,9		1,24	0,75	0,61	Alcalina
Metekong *et al.*	2020	Cinzas Vulcânicas	40,26	16,45	12,77		2,45	3,15	1,29	Alcalina
Metekong *et al.*	2020	Laterita	43,53	27,95	12,74	7,6	1,56	3,42	2,19	Alcalina
Djobo *et al.*	2019	Laterita	33,18	17,89	35,33	0,09	1,85	0,94	0,51	Alcalina
Nikoloy *et al.*	2018	Escória de cobre	29,34	4,4	58,42	2,66	6,67	0,50	0,08	Ácida
Occhicone	2024	Lama Vermelha	14,8	22,9	42,9	5,2	0,65	0,34	0,53	Ácida
Occhicone	2024	Lama vermelha calcinada	15,8	22,9	41,5	5,1	0,69	0,38	0,55	Ácida
Occhicone	2024	Lama vermelha tratada com HCl	5,7	19,3	66,1		0,30	0,09	0,29	Ácida
Este trabalho	2024	Rejeito mineração apatita	15,78	4,62	43,54	12,15	3,42	0,36	0,11	Ácida

Fonte: dados da pesquisa (2024).

Quando analisa-se a razão SiO_2/Al_2O_3 (figura 17), verifica-se que os menores valores (abaixo de 1), com exceção da escória de cobre, utilizaram o ativador H_3PO_4, ou seja, ácido ativação. A razão SiO_2/Al_2O_3 para escoria de cobre (SiO_2/Al_2O_3 = 6,67) e rejeito da concentração de minério apatítico (SiO_2/Al_2O_3 = 3,42) fogem à regra porque o teor de Al_2O_3 é extremamente baixo quando comparado com todos os precursores ricos em Fe_2O_3 (4,4% de Al_2O_3 para escória de cobre e 4,62% de Al_2O_3 para o rejeito apatítico).

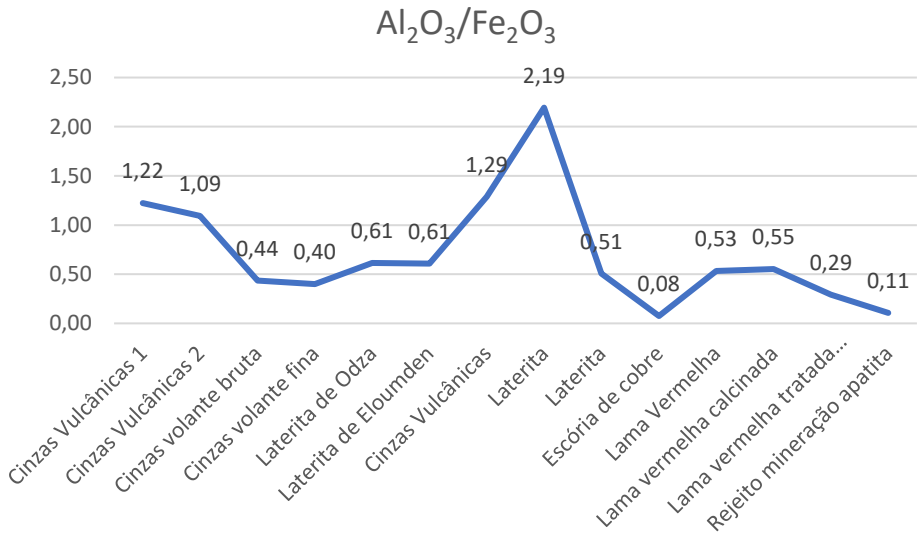
Figura 17: Relação entre a razão SiO_2/Al_2O_3 e ativadores usados.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

Ao analisar a razão Al_2O_3/Fe_2O_3 observa-se que os resultados não são suficientes para justificar a escolha do ativador (figura 18). Alguns precursores ativados com soluções alcalinas apresentaram razão Al_2O_3/Fe_2O_3 menor do que alguns precursores ricos em ferro em ativados H_3PO_4. Porém para a escória de cobre e para o rejeito apatítico, está razão é ainda mais baixa (0,08 para escória de cobre e 0,11 para o rejeito apatítico), destacando os baixos teores de alumina nestes dois precursores ativados com ácido.

Figura 18: Relação entre a razão Al_2O_3/Fe_2O_3 e ativadores usados.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

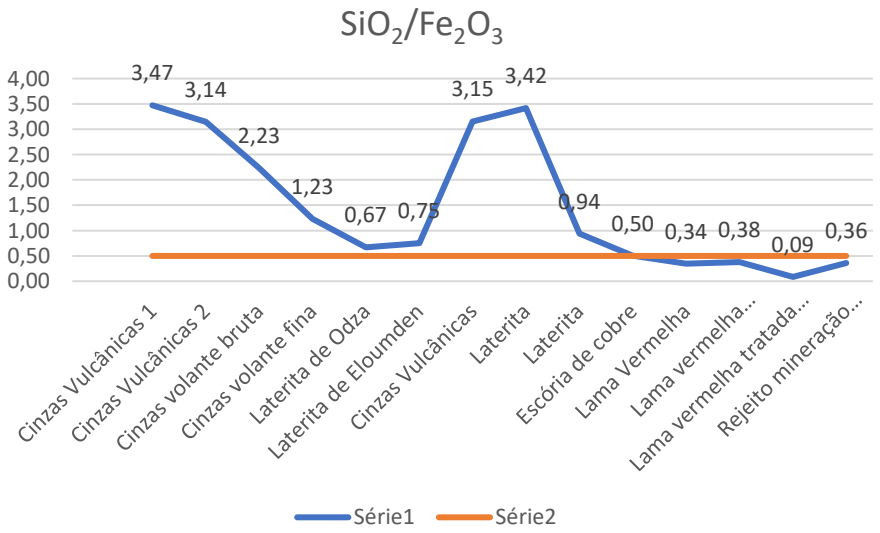
De acordo com Davidovits & Davidovits. (2020) na estrutura ferro sialato (Fe-O-Si-O-Al-O), o Fe^{3+} é equivalente a Al^{3+} na rede de aluminossilicato. Guryunova *et. al.*, 2023, em seu

trabalho de revisão menciona que a presença de ferro em meios alcalinos faz com que parte do Al seja substituída por Fe, resultando em gel de ferroaluminossilicato.

Rejeitos da mineração de ferro apresentaram teores mais elevados de Fe e grande presença Si, conforme apontada por Figueiredo *et. al.* (2021). Porém estes autores utilizaram este rejeito como filler e metacaulim comercial como principal precursor, submetendo estas matérias primas à ativação alcalina com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3). Os autores sugerem que parte do ferro dos rejeitos reagiu durante a geopolimerização, ocupando parte dos sítios tetraédricos Si—O—T e que o geopolímero produzido pode incorporar grandes quantidades de rejeito como filler.

Por fim quando compara-se a razão SiO_2/Fe_2O_3 com o uso de ativadores ácidos, observa-se uma correlação mais próxima (figura 19). Razões SiO_2/Fe_2O_3 menores ou iguais a 0,5, foram ativados com ácido fosfórico. As lateritas avaliadas por Kaze *et. al.*, 2017 e 2018 e por Djobo *et. al.*, 2019, apresentaram teores de Fe_2O_3 bem próximos dos teores de SiO_2 e foram ativados com solução alcalina, mesmo tipo de ativação observada para os precursores tradicionais de aluminossilicato. Já os precursores ativados com H_3PO_4 apresentaram teores de ferro bem mais alto que os teores de SiO_2.

Figura 19: Relação entre a razão SiO2/Fe2O3 e ativadores usados.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

Matrizes ricas em óxido de ferro são extremamente reativas na presença do ácido fosfórico. De acordo com Tome et.al., 2021, o rejeito de minério de ferro é um exemplo de precursor sólido que reage mais em meio ácido do que em meio básico; uma rápida reação com o ácido fosfórico reage com a magnetita (Fe_2O_3) para formar fases amorfas, ou seja, $Fe(H_2PO_4)_2$, $Fe(H_2PO_4)_3$, $FeHPO_4$ e $Fe_2(HPO4)_3$.

Wagh *et. al.*, 2003, demonstraram que a magnetita (Fe_3O_4), uma combinação de FeO e Fe_2O_3, ao reagir com solução de ácido fosfórico, forma uma matriz cerâmica quimicamente ligada ao fosfato.

Ainda em relação a presença de Fe nos rejeitos da mineração de ferro pode se observar que a % em peso é inferior à quantidade obtida na caracterização do rejeito objeto deste estudo. Contudo, quando compara-se com os resultados obtidos por Occhicone *et. al.* (2024), observamos que a Lama Vermelha, rejeito oriundo do processo de concentração denominado Bayer utilizado para concentrar a bauxita, apresentou composição similar ao rejeito fosfático proveniente da unidade da Araxá. Estes autores obtiveram valores médios de resistência a compressão de até 63 MPa utilizando lama vermelha pré-tratada com HCl como precursor e ácido fosfórico como ativador, confirmando que os átomos de Fe entram na rede do geopolímero formando novas ligações do tipo Fe—O—P.

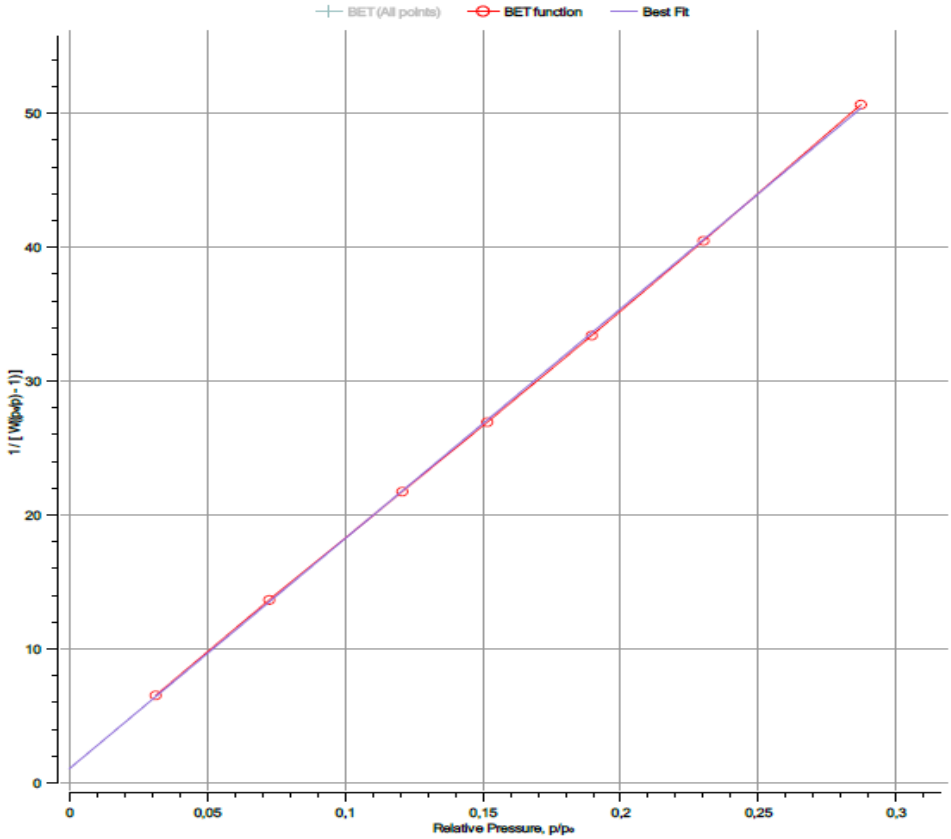
Por fim, importante mencionar que Nikolov *et. al.*, obtiveram bons resultados de resistência a compressão, reagindo escória de fundição de cobre cujas as análises de fluorescência e difração de raios-x mostrou uma quantidade significativa de ferro (58,42% de Fe_2O_3, 29,34% de SiO_2, 4,40% de Al_2O_3, 2,66% de CaO, 1,32% de ZnO, 0,89% de MgO, 0,71% de K_2O, 0,58% de Na_2O, 0,49% de CuO, 0,37% de PbO, 0,30% de TiO_2, 0,27% de MoO_3 e 0,26% de SO_3), apresentada pelos minerais faialita e magnetita, com ácido fosfórico 85%.

Assim, o rejeito aqui avaliado, apesar de baixos teores de Al e Si possui potencial para ser utilizado como precursor geopolimérico, sobretudo se utilizado como ativador ácido fosfórico. Espera-se que os altos teores de Fe em conjunto com o P do ativador integrem a rede geopolimérica do material.

4.1.2. Área Específica Superficial

A área específica do rejeito foi de 20,16m^2/g. A figura 20 apresenta a curva de adsorção e dessorção gasosa do precursor objeto do estudo.

Figura 20: Adsorção e dessorção gasosa do rejeito.



Fonte: dados da pesquisa, 2024.

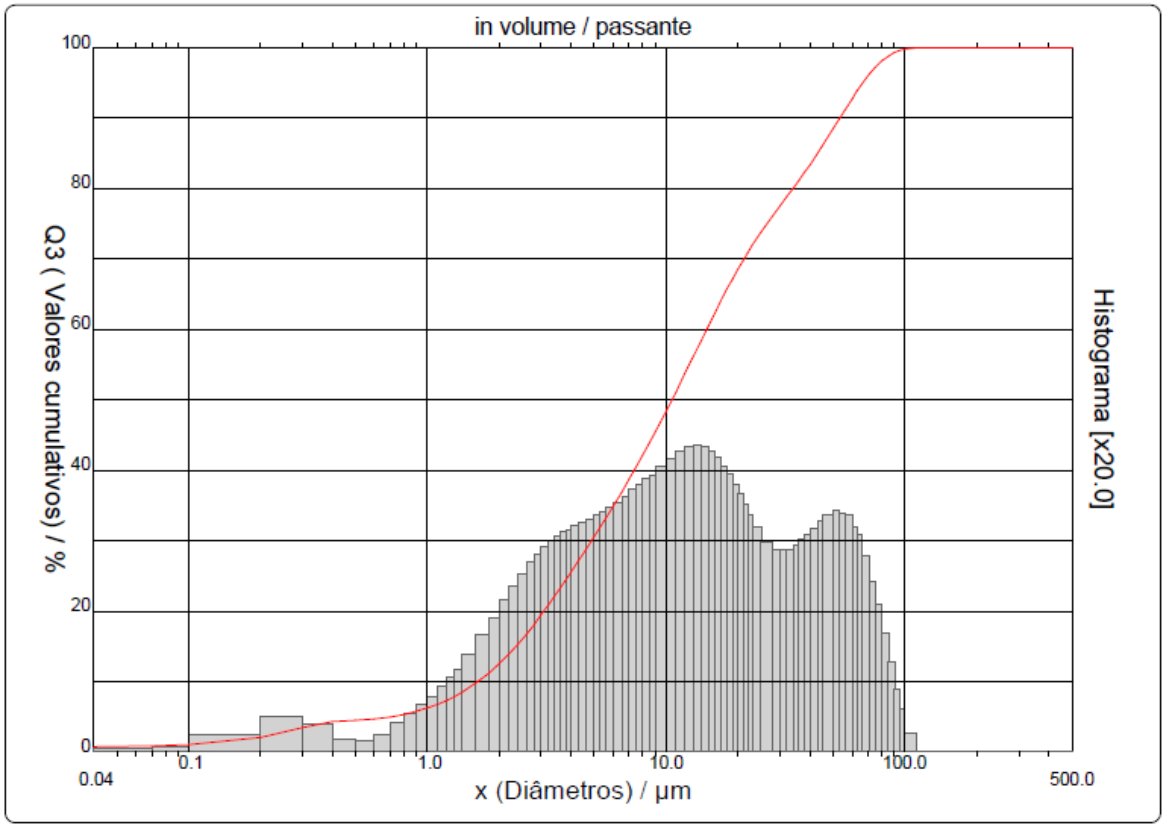
Kaze *et al.* 2017, analisaram a reatividade do precursor laterita utilizando o método BET e concluíram que a área da superfície das partículas é de fato um parâmetro chave para a avaliação da reatividade de precursores sólidos de geopolímeros, bem como sua ativação alcalina. Wei *et al.* (2017) trabalharam a ativação do rejeito da mineração de vanádio e observaram que quanto maior a área específica do sólido, maior são os sítios ativos disponíveis para reação e, portanto, melhores são os resultados do material produzido: a resistência máxima de 25MPa, obtido a partir do rejeito mecanicamente ativado (área específica de 17,15m^2/g), superou a resistência do geopolímero obtido a partir do rejeito bruto (8,7MPa).

Ao comparar-se o resultado da área específica de 20,16m^2/g do rejeito da mineração de fosfato com a área específica do rejeito da mineração de vanádio mecanicamente ativado de 17,15m^2/g, (Wei *et al.*, 2017), pode-se concluir, que o rejeito objeto deste estudo – rejeito da mineração de fosfato, tem área específica significativa e disponível para reação.

4.1.3. Análise granulométrica do rejeito

A figura 21 apresenta a distribuição granulométrica do rejeito objeto deste estudo. É observada uma distribuição continua e bem graduada. Essa distribuição tem potencial de contribuir com um bom empacotamento da pasta a ser produzida.

Figura 21: Distribuição granulométrica do rejeito do minério fosfático produzido em Araxá (MG).



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

De acordo com os parâmetros estatísticos obtidos a partir da análise granulométrica, o precursor rejeito oriundo da mineração fosfática de Araxá é compreendido por uma fração mais fina da amostra (D10) com diâmetro de 1,63µm, 50% da amostra (D50) apresentou diâmetro de 10,58µm e 90% da distribuição granulométrica (D90), possui diâmetro abaixo de 53,39µm (tabela 18). É importante destacar que o diâmetro médio da partícula foi de 19,19µm.

Tabela 18: Distribuição granulométrica do rejeito oriundo da concentração do minério fosfático de Araxá.

	Tamanho (µm)
D10	1,63
D50	10,58
D90	53,39

Fonte: Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), CEFET-MG, Belo Horizonte (2024).

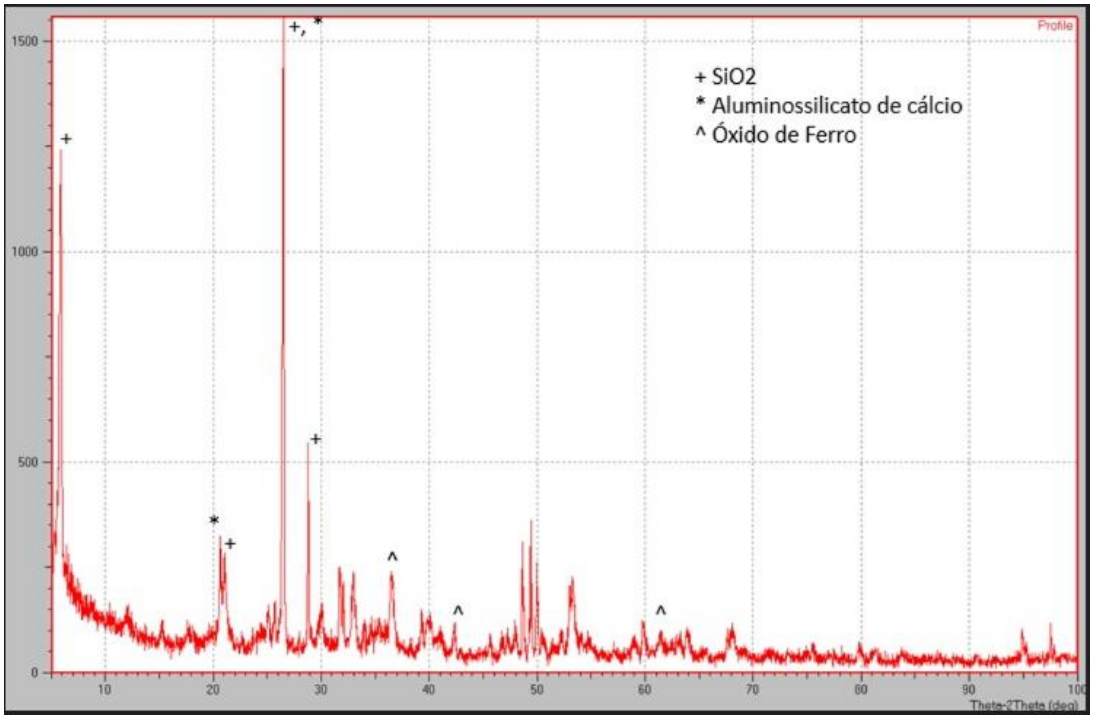
Lins e Adamian (2000), quando abordaram o tratamento de finos na mineração, utilizando o processo de flotação, definiram como partículas fina, aquelas que apresentam diâmetro menor que 100µm, superfinos (pré-coloidais) menor que 20µm e ultrafinos (quase

coloidais) menor quer 10μm. Levando em conta a classificação proposta e o diâmetro médio obtido pela análise granulométrica do rejeito objeto deste estudo (19,19μm), pode-se classificar este precursor quanto ao tamanho como superfino.

4.1.4. Fases presentes

O difratograma do precursor é apresentado na figura 22.

Figura 22: Espectro obtido por DRX para o precursor rejeito do minério concentração do minério fosfático em Araxá.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

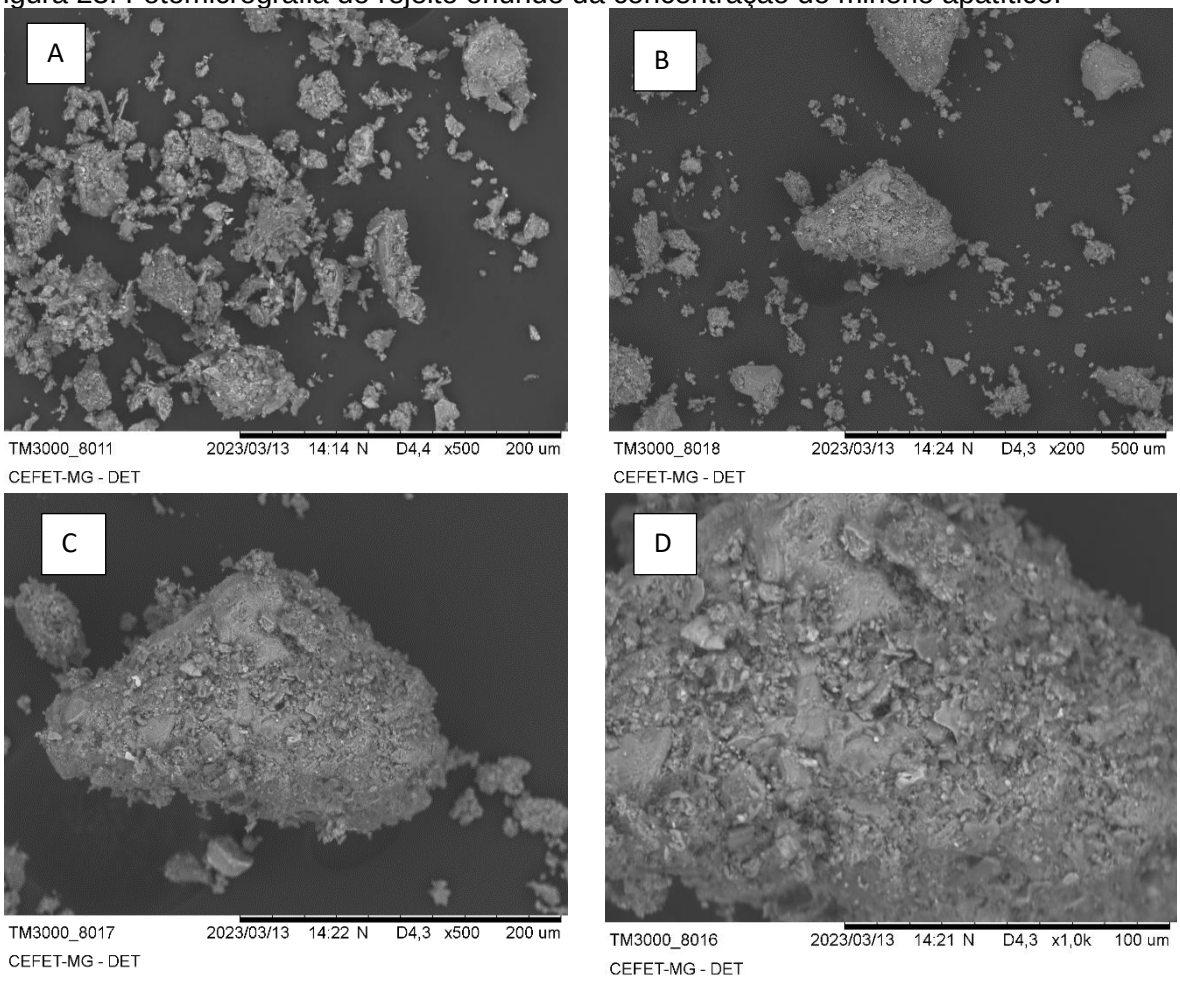
Os picos de óxido de ferro aparecem nos intervalos de 2θ (ângulo de difração) entre 35° e 40°, 40° a 45° e 60° a 65°. Han *et al.* (2018) observaram que a presença de magnetita (Fe_2O_3), um mineral do grupo dos óxidos de ferro, foi imprescindível para o mecanismo de resistência a compressão do geopolímero obtido a partir da ativação ácida com H_3PO_4. Tome *et al.* (2021), destaca que a reatividade do rejeito do minério de ferro é mais rápida na presença de H_3PO_4 do que em meio básico por causa da presença de magnetita. Conforme mencionado na revisão bibliográfica (item 2.2), o rejeito está diretamente atrelado ao minério explorado. Neste sentido, a magnetita está presente em toda petrografia que representa o Complexo Carbonatito de Salitre, jazida explorada para produção do minério apatítico que é concentrado no Complexo Mineroquímico de Araxá onde o rejeito objeto deste estudo foi amostrado. Borges *et al.*, 2008, ao caracterizar a parcela magnética do minério fosfático de Tapira, concluí que as fases minerais portadoras de ferro estão distribuídas como 69% de

magnetita, 23% de hematita e 6% de ilmenita. Neste sentido, é plausível concluir que o espectro obtido por DRX para o precursor rejeito do minério concentração do minério que apresentou diversos picos de ferro é compreendido por grande parcela de magnetita.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 23A, B, C e D são fotomicrografias do rejeito objeto deste estudo, em ampliações de x500, x200, x500 e x1000 respectivamente. Pode-se observar nas fotomicrografias uma área superficial bastante irregular, o que promove muitos sítios para uma eventual ativação ácida. O formato das partículas é irregular com tamanho de partícula condizente ao observado na análise granulométrica e relação entre comprimento, espessura e largura na mesma ordem de grandeza.

Figura 23: Fotomicrografia do rejeito oriundo da concentração do minério apatítico.



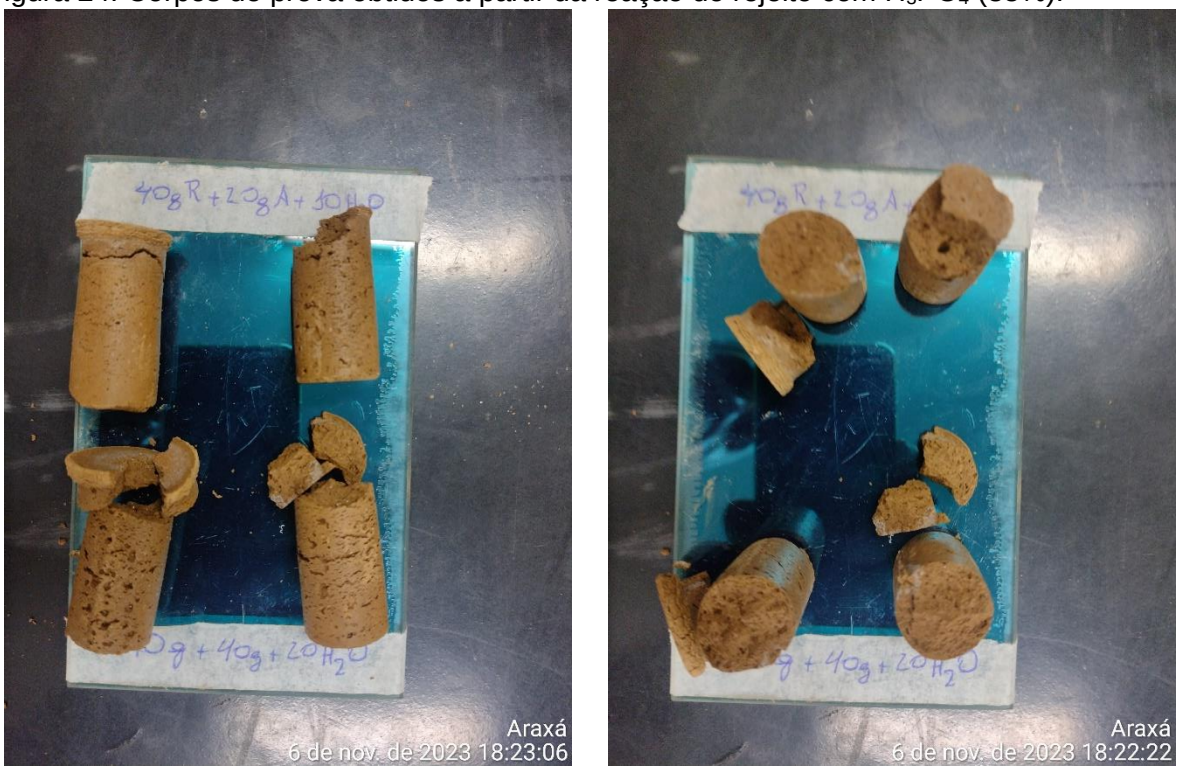
Fonte: dados do projeto, 2024.

4.2. Características físico-química da pasta

4.2.1. Ensaios preliminares

Os primeiros corpos de prova produzidos (precursor/ativador 1:0,5) ao serem desmoldados apresentaram inúmeros poros (figura 24), enfraquecendo os corpos de prova perante o ensaio de resistência a compressão. Os poros são uma preocupação legítima para usos onde há demanda por resistência a compressão, uma vez que o aumento da presença de poros tem relação direta com a diminuição da resistência a compressão (Le Ping *et al.,* 2010). No entanto, materiais porosos podem ser utilizados para outras aplicações, tais como materiais refratários, peneiras moleculares entre outros.

Figura 24: Corpos de prova obtidos a partir da reação do rejeito com H_3PO_4 (85%).



Fonte: dados do trabalho (2024).

Occhicone *et al.* (2024) misturaram lama vermelha com ácido fosfórico e produziram corpos de prova porosos. Eles observaram uma rápida reação entre os reagentes e uma alteração significativa na trabalhabilidade da mistura: a neutralização do NaOH, a dissolução de carbonatos e a reação de cálcio com fosfato, diminuiu a trabalhabilidade da mistura como provocou a liberação de CO_2 a partir da reação do H_3PO_4 com os carbonatos, afetando a densidade do material, criando uma estrutura macroporosa e limitando sua resistência mecânica e sua resistência à água. Assim, a fim de melhorar a resistência do geopolímero, propuseram tratamento da lama vermelha utilizando HCl 3M que não só removeu as espécies carbonáticas, minimizando a produção de CO_2 durante a ativação ácida como também permitiu a remoção de algumas fases cristalinas do precursor.

Alteração significativa na trabalhabilidade foi observado durante a mistura de H_3PO_4 (85%) com o rejeito apatítico objeto desta dissertação: mudança brusca na reologia da mistura e aquecimento da pasta à medida que a mistura endurecia, sendo esta, uma das dificuldades em moldar os corpos de prova era o endurecimento da mistura, impedindo o preenchimento completo dos moldes.

Diante do exposto e observando que segundo o FRX o precursor aqui avaliado possui 12,15% de óxido de cálcio, que pode se apresentar em formato de carbonato, o rejeito objeto deste estudo foi submetido a tratamento conforme método descrito por Occhicone *et al.* (2024). O objetivo foi avaliar se este método de tratamento seria capaz de eliminar ou diminuir expressivamente a porosidade observada preliminarmente, partindo do pressuposto que os poros gerados na pasta resultante da reação do rejeito gerado na concentração do minério apatítico alcalino carbonatítico de Salitre estão associados à reação entre o ácido fosfórico 85% e carbonatos possivelmente presentes no respectivo rejeito.

No entanto, os corpos de prova obtidos apresentaram poros visíveis (figura 25), e o resultado publicado por Occhicone *et al.* (2024) não foi repetido. Indicando a inviabilidade de prosseguir com o tratamento uma vez que ele não foi efetivo para diminuir a porosidade visível. Além disso, o tratamento diminui a viabilidade de uso do rejeito como precursor para obtenção de um geopolímero, uma vez que demandaria mais uma etapa antes da geopolimerização. Duas hipóteses foram levantadas diante da situação: o método não foi devidamente replicado (1) ou a origem dos poros na pasta obtida a partir do rejeito da concentração do minério apatítico não está associado à presença de carbonatos (2).

Figura 25: Corpos de prova moldados a 100°C durante 24hs.

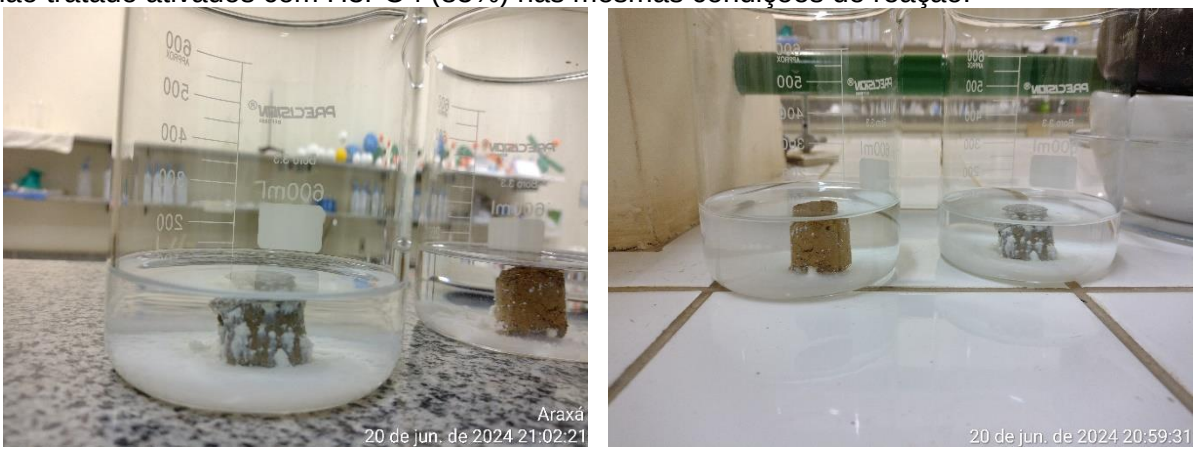
Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

Quanto a traço precursor/ativador de 1:1 foi observado que a pasta resultante possuía aspecto final dos corpos de prova foi satisfatório. Com porosidade visível reduzida e resistência a compressão entre 1,2 a 4,6MPa. Assim, o outro traço foi descontinuado.

4.2.2. Caracterização física

Quanto à absorção de água (figura 26) observou-se que o corpo de prova moldado com rejeito tratado absorveu 0,6521g de água (8,49% em relação ao peso inicial), o corpo de prova moldado com rejeito não tratado absorveu 0,0547g (0,39% em relação ao peso inicial). Os resultados mostraram que o corpo de prova moldado com rejeito tratado absorveu mais água que o corpo de prova moldado com rejeito não tratado.

Figura 26: Teste de absorção de água com corpos de prova moldados com rejeito tratado e não tratado ativados com H3PO4 (85%) nas mesmas condições de reação.



Fonte: Evandro Jr. 2024.

Os resultados mostraram que o corpo de prova moldado com rejeito tratado, absorveu mais água que o corpo de prova moldado com rejeito não tratado. Além de mostrar que não precisava tratar o rejeito para eliminar o aparecimento de poros e reduzir sua resistência a compressão, tratar o rejeito com HCl 3M para aumentar a porosidade do material entra em conflito com a premissa inicial de avaliar o potencial do rejeito tal qual ele está disponível na indústria da mineração. Esta premissa inicial, tem por objetivo aumentar a viabilidade de uso do rejeito como precursor para obtenção de um geopolímero, desde que o produto final, alcance bons resultados de resistência a compressão.

Outra observação feita em relação ao teste de absorção de água foi a dissolução de reagente de ativação – H_3PO_4. Os corpos de prova tratado com HCl apresentaram maior dissolução quando comparados visualmente com os corpos de prova não tratado. De acordo com Gualtiere *et al.*, 2015, a imersão de corpos de prova em água antes da realização de

testes mecânicos, ajuda a evitar resultados enganosos devido à geopolimerização parcial. Estes autores citaram Silva *et al.*, 2012, que observaram diminuição significativa na força mecânica após imersão em água, quando estudaram o comportamento de lama de rejeito da mineração de tungstênio: os resultados foram explicados pela lixiviação de hidróxido de sódio não combinado que, consequentemente enfraqueceu a estrutura. Assim, o material esbranquiçado observado na superfície em especial da amostra tratada com HCl é possivelmente produto da lixiviação de fases presentes no material.

4.2.3. Ensaios de resistência a compressão

A tabela 19 e figura 27 apresentam os resultados obtidos quanto a resistencia a compressão dos corpos de prova moldados com traço 1:1 (precursor:ativador). As maiores resistências a compressão ocorreram em idades de cura diferentes: 9,95MPa aos 14 dias, 9,53MPa aos 28 dias e 9,37MPa aos 7 dias. Esses resultados, considerando o desvio padrão indicam que aos 7 dias o material já havia atingido sua resistência a compressão máximo no período avaliado, diferindo significativamente de concretos de cimento Portland ordinários que normalmente atingem resistência máxima após os 28 dias.

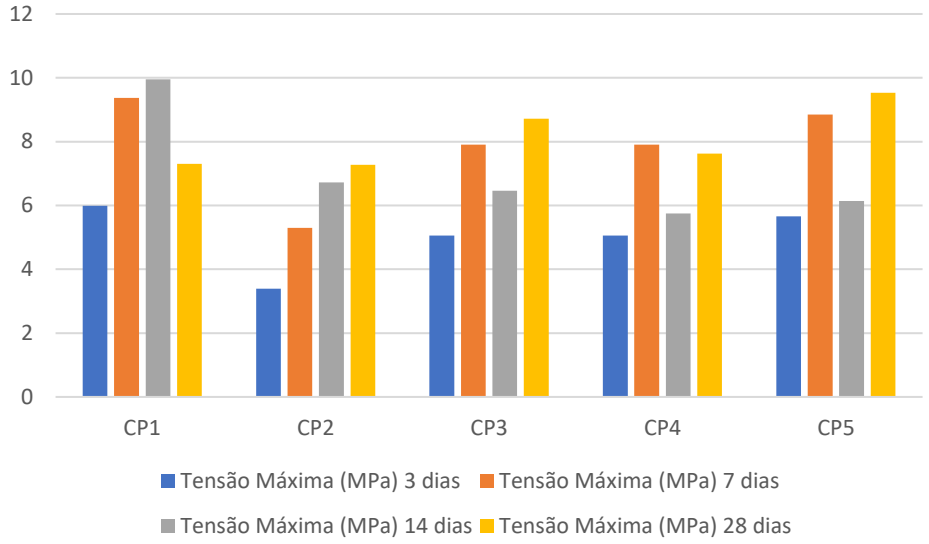
Tabela 19: Resultado dos ensaios de resistência a compressão.

Corpo de Prova	Tensão Máxima (MPa)			
	3 dias	7 dias	14 dias	28 dias
CP1	5,99	9,37	9,95	7,3
CP2	3,39	5,3	6,72	7,27
CP3	5,06	7,91	6,46	8,72
CP4	5,06	7,91	5,75	7,62
CP5	5,66	8,85	6,14	9,53
Nº. corpos de prova	5	5	5	5
Média	5,032	7,868	7,004	8,088
Mediana	5,06	7,91	6,46	7,62
Desvio Padrão	1,001	1,567	1,686	0,998
Coeficiente Variação (%)	19,897	19,913	24,076	12,345
Mínimo	3,39	5,3	5,75	7,27
Máximo	5,99	9,37	9,95	9,53

Fonte: dados da pesquisa (2024).

O gráfico a seguir apresenta a evolução do processo de cura.

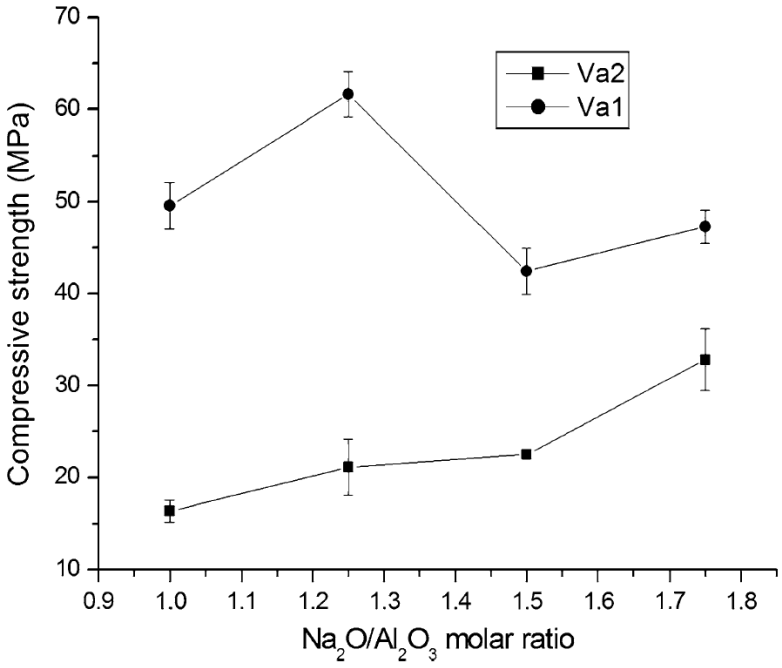
Figura 27: Tensão máxima em diferentes períodos de cura.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

Lemougna *et al.* (2013) avaliou a resistência a compressão de geopolímeros obtidos a partir de cinzas vulcânicas (12,5 e 13,8% de Fe_2O_3) em ativador alcalino e encontraram resistência a compresssão maiores que as aqui obtidas. A figura 28 apresenta os resultados alcançados por (Lemougna *et al.*, 2013). As menores resistência aqui encontradas podem ter relação com estado químico e mineralógico do ferro que afeta diretamente a resistência mecânica (Lemougna *et al.*, 2013), uma vez que outro fator que impacta na geopolimerização o resíduo aqui avaliado possuía características mais favoráveis que o material utilizado por Lemougna *et al.* (2013).

Figura 28: Efeito da composição molar nas resistências à compressão das cinzas ativadas por álcalis.



Fonte: Lemougna *et. al.*, 2013.

Outro ponto que pode ter levado as resistencias a comrpessão aqui observadas, é o teor majoritariamente cristalino do rejeito, já que materiais com alto teor de fases amorfas de sílica tem potencial de melhor a extensão da geopolimerização (Kaze *et al.*, 2018).

Kaze *et. al.* (2018), Gualtiere *et. al.* (2015) e Lemougna *et. al.* (2013) utilizaram precursores com teores maiores de ferro quando comparados aos precursores tradicionais – metacaulim, cinzas volante e escória de alto forno. Porém é importante destacar que o teor de ferro e uso de precursores tal qual são encontrados, ou seja, sem tratamento, são as únicas semelhanças dos precursores avaliados pelos autores supracitados, com o rejeito oriundo da concentração do minério apatítico alcalino carbonatítico de Salitre, pois, além do teor de Fe do rejeito ser maior (tabela 20), o teor de alumina é muito baixo e estes precursores foram ativados com solução alcalina.

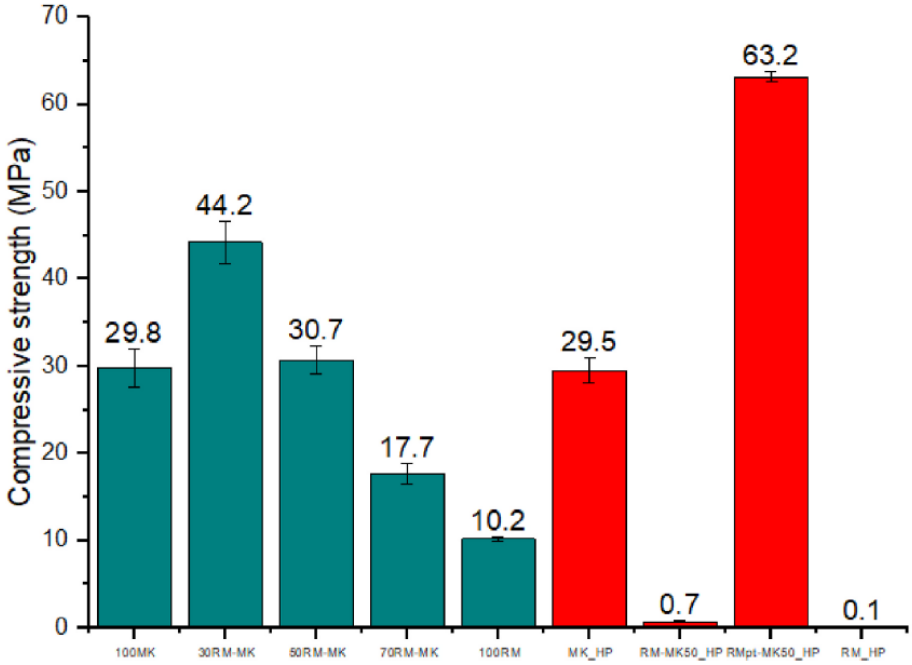
Tabela 20: Principais óxidos presentes em precursores ricos em ferro.

Amostra	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**
Cinzas Vulcânicas 1 (Va1)	43,4	15,3	12,5
Cinzas Vulcânicas 2 (Va2)	43,4	15,1	13,8
Laterita de Odza (LATOD)	25,1	23	37,5
Laterita de Eloumden (LATEL)	27,7	22,4	36,9
Laterita de Togo	43,83	24,83	20,36
Rejeito apatítico	15,78	4,62	43,54

Fonte: dados da pesquisa 2024.

Occhicone *et al.* 2024 avaliaram várias misturas de lama vermelha, rejeito proveniente da digestão cáustica da bauxita durante a produção de óxido de alumínio primário, e metacaulim nas propriedades mecânicas de geopolímeros obtidos a partir da ativação ácida com H_3PO_4 10 M (85% em peso) e alcalina com solução de silicato de sódio e hidróxido de sodio. Os resultados das propriedades mecânicas associadas às misturas avaliadas estão apresentados na figura 29, onde é possível notar o traço 100RM com despenho semelhante ao aqui observado e os traços RM-MK50 e RM_HP com desempenho significantemente inferiores ao aqui observado.

Figura 29: Valores de resistência à compressão em MPa para amostras de geopolímero cúbico alcalino (em azul) e ativado por ácido (em vermelho).



Fonte: Occhicone *et al.*, 2024

Em relação fases cristalinas, Occhicone *et. al.* (2024) identificaram a hematita, gibbsita, quartzo, calcita e sodalita. Para a lama vermelha tratada com HCl 3M, sodalita e calcita foram removidas pelo tratamento ácido, sobrando hematita, gibbsita e quartzo. Para amostra calcinada a 800°C, a sodalita transforma-se em nefelina e calcita e gibbsita desaparecem. Quanto aos resultados de resistência dos materiais ativados em solução alcalina, a adição de lama vermelha causa um aumento na porcentagem de material não reagido, reduzindo os valores médios de compressão. Por outro lado, a adição de 30% em peso de lama vermelha ao metacaulim, aumentou a resistência 30 para 44MPa e, segundo estes autores, este comportamento pode estar associado à presença de fases cristalinas reduzindo o fenômeno de retração característico dos sistemas geopoliméricos à base de metacaulim.

Quanto à ativação ácida, Occhicone *et. al.* (2024) obtiveram a maior resistência mecânica (63,2%) para a mistura de 50% de metacaulim com 50% de lama vermelha tratada com HCl 3M. Já o geopolímero de lama vermelha sem tratatamento e sem adição de metacaulim falharam no teste, rompendo nos estágios iniciais de compressão – 0,5 a 1,5MPa para todas as espécies. Segundo estes autores, as amostras de lama vermelha não tratada reagiram rápido com o H_3PO_4 10M com fortes reações exotérmicas – neutralização do NaOH, dissolução de carbonatos e reação de cálcio com fosfato, diminuindo a trabalhabilidade da mistura e resultando em uma estrutura porosa devida a liberação de CO_2 causada pela dissolução dos carbonatos. Por fim estes autores confirmaram por meio de uma interpretação

qualitativa dos padrões de difração de raio-x, que a ativação ácida da lama vermelha – tratada e calcinada, levou à solubilização quase completa das principais fases de hidróxido, como sodalita e gibbsita e à solubilização parcial da hematita, a formação da fase ferro-hidrogenofosfato para a amostra de lama vermelha calcinada a 800°C e a presença de hematita e anatase na formação hidratada de fosfato de ferro juntamente com um evidente halo amorfo de ferro-sílicoalumino-fosfato para a lama tratada com HCl 3M.

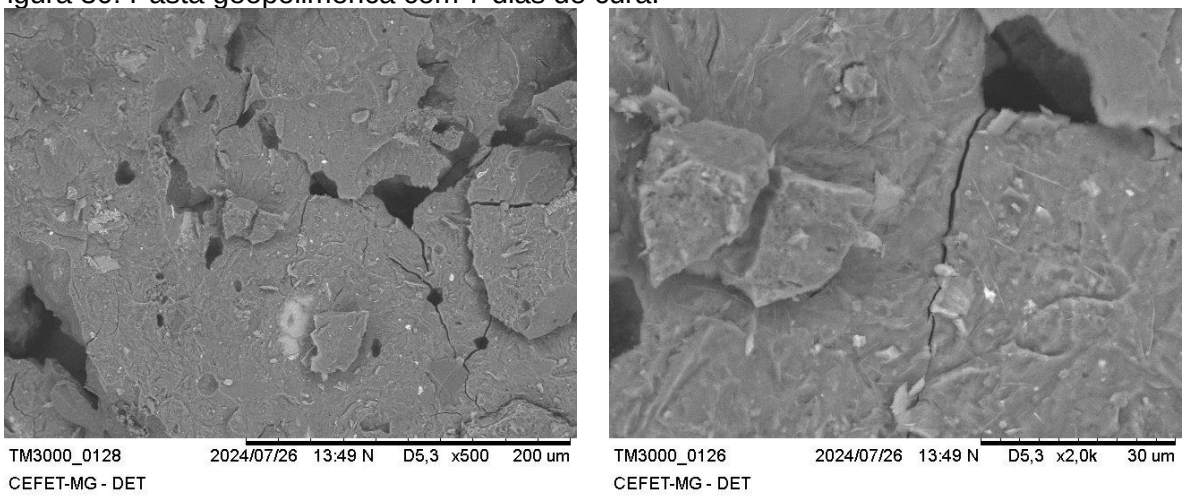
Comparando os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos por Occhicone *et al* (2024) é possível inferir que apesar do teor alto de ferro e o uso de H_3PO_4 85% como ativador serem características comum entre os estudos, as fases de Fe presentes em ambos os rejeitos, influenciaram nos resultados obtidos: enquanto no rejeito apatítico observamos a presença de magnetita, na lama vermelha a hematita é a fase presente. Wagh *et. al.*, 1997, durante o desenvolvimento de uma cerâmica ferro fosfato utilizando escória de aciaria, contendo hematita e magnetita, observaram que a magnetita é muito mais reativa que a hematita na presença de ácido fosfórico. Han *et. al.*, 2018, Katsiki *et. al.*, 2018 e Nikolov *et. al.*, 2018 e 2020, também relataram alta reatividade da magnetita na presença de H_3PO_4, uma vez que ambos observaram uma rápida reação exotérmica e endurecimento repentino da mistura.

Portanto, os resultados obtidos podem estar relacionados à composição química, fases presentes e às características físicas do rejeito – tamanho e área superficial da partícula, bem como com a presença de magnetita na composição química do rejeito.

4.2.4. Microestrutura

A figura 30 apresenta a microestrutura da pasta com traço 1:1 (precursor: ativador) com idade de 7 dias. É possível notar uma microestrutura homogênea, com superfícies endurecidas e uniformes em grande parte da estrutura, contudo observa-se também microfissuras e poros irregulares.

Figura 30: Pasta geopolimérica com 7 dias de cura.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

As fissuras e poros irregulares observados nas fotomicrografias da pasta obtida neste estudo podem ter relação direta com as condições impostas pela mistura entre o rejeito da mineração de fosfato e ácido fosfórico (H_3PO_4) 85%: logo após misturar os dois componentes, a reologia da mistura evoluía rapidamente de uma baixa viscosidade para uma pasta dura e pouco maleável, dificultando muito o processo de moldagem dos corpos de prova. Além disso, era observado uma reação exotérmica com significativa liberação de calor. Outra possível explicação para os poros é levantada por Nikolov, 2020, que observou a presença de poros esféricos nas pastas produzidas a partir de faialita reagida com H_3PO_4 85%, provocados pelo arraste do ar durante a mistura.

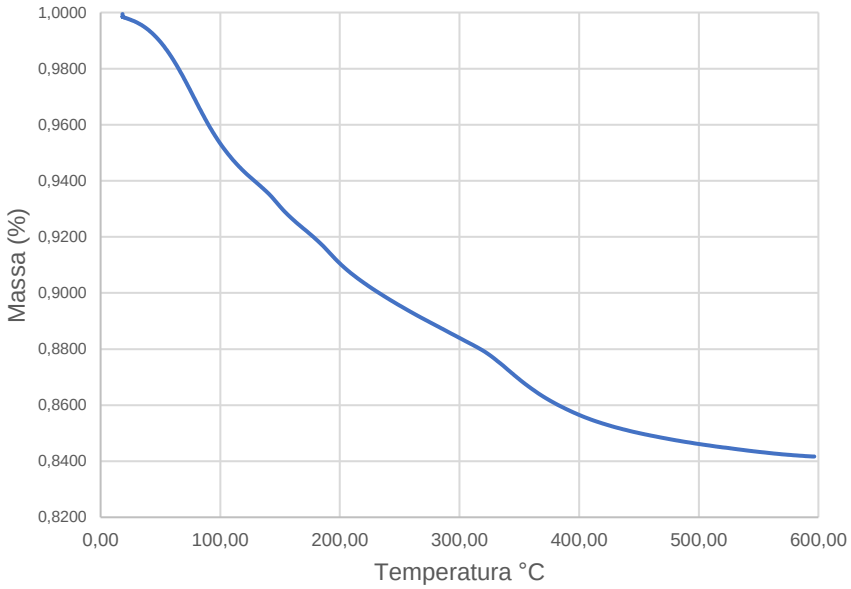
Outra explicação das fissuras pode estar associada à presença de íons Fe, que contribui para a redução da razão molar Si/Al, disponibilizando oligômeros de Al e Fe fracamente ligados à matriz. De fato, nos geopolímeros, Si4+ e Al3+ são os formadores de rede e a heterogeneidade e as microfissuras vieram da falta de equilíbrio estequiométrico desses íons (Kaze *et al.,* 2018). O rejeito apatítico apresentou teor significativo de Fe (43,54% de Fe_2O_3) e baixo teor de alumina (4,62% de Al_2O_3).

As fissuras observadas aqui também foram observadas por Kaze *et al.*, 2018 que trabalharam com geopolímeros produzidos a partir de lateritas de origens diferentes (37,5 e 36,9% de Fe_2O_3, 25,1 e 27,7% de SiO_2 e 23 e 22,4% de Al_2O_3) ativadas em meio alcalino e notaram a presença de rachaduras, poros grandes e irregulares e má distribuição de grãos na matriz. Esta observação fica mais evidente quando estes autores analisaram a microestrutura do geopolímero obtido a partir da adição de 30-40% de cinzas de casca de arroz. Estes autores observaram nas micrografias uma estrutura mais homogênea e coerente, as fases de ferro são distribuídas homogeneamente na matriz, além de uma distribuição homogênea de microporos e uma densificação dos interporos na matriz.

4.2.5. Análises Térmicas diferencial-termogravimétrica (ATD/TG)

Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na forma de um gráfico de dispersão (figura 31), onde a temperatura está registrada no eixo X e a massa em %, representada no eixo Y (figura xyz).

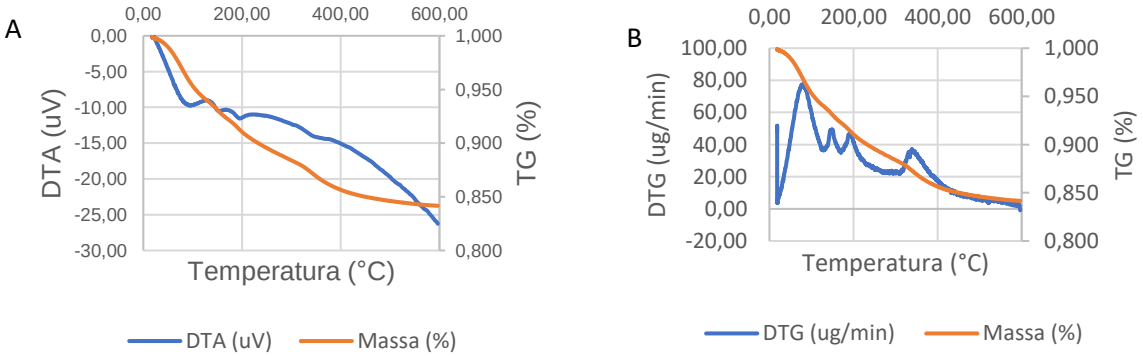
Figura 31: Análise termogravimétrica geopolimero 7 dias cura a temperatura ambiente.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

A figura 32 apresenta os resultados da análise termogravimétrica do geopolímero obtido a partir de 7 dias cura após elaboração da pasta – rejeito e H_3PO_4 (85%). No intervalo de 18 a 600°C, houve uma perda total de 16% da massa.

Figura 32: Curvas – A: DTA e TG e B: DTG e TG.



Fonte: dados da pesquisa (2024).

A partir da figura 32, observa-se que no intervalo de 0 a 100°C temos uma perda de 5% de massa. Nesta região observa-se um primeiro pico endotérmico. Essa perda pode estar relacionada a perda de água livre do material. Entre 100 e 200°C, observa-se dois picos

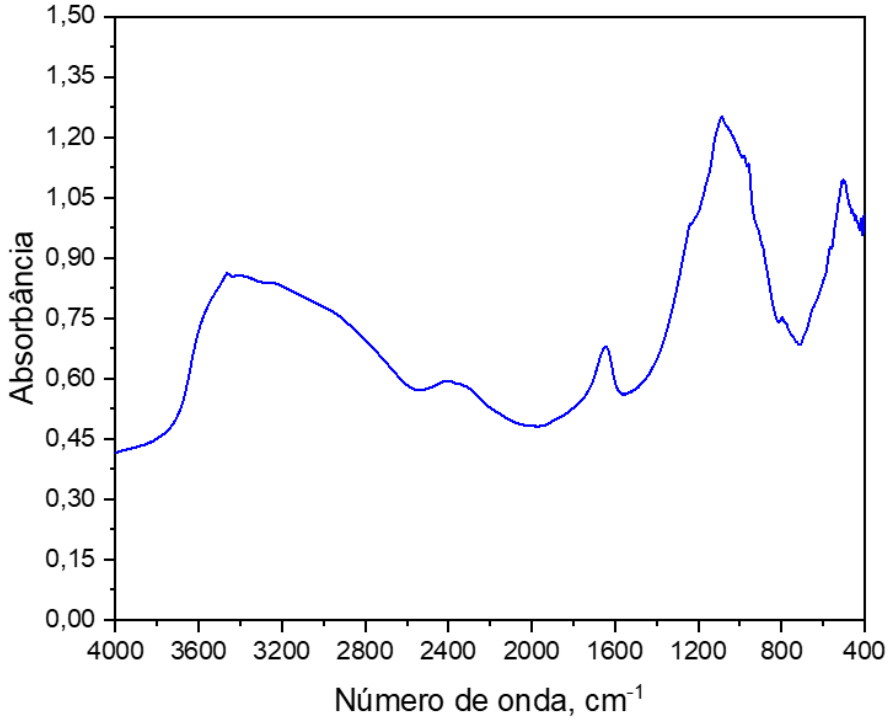
endotérmicos e dois exotérmicos, e uma perda total de massa em torno de 9%. Entre 200 e 300°C, observa-se uma perda total de 11,6% e um pico alongado endotérmico. De 300 a 600°C a intensidade da perda de massa é reduzida, assim como a curva de DTA descende em uma curva assimétrica. O que mostra uma estabilização do material, o que diante da relativa baixa perda de massa pode indicar um potencial do material para trabalhar em altas temperaturas.

Nikolov *et al.*, 2018, observaram que a desidratação da amostra de geopolímero produzido a partir da escória de cobre ativada com ácido fosfórico acontece até 420°C, com perda total de peso da ordem de 7,53% e reações exotérmicas graduais após o fim do processo de hidratação provavelmente estão associadas à oxidação dos minerais de ferro. Resultados semelhantes aos aqui observados.

4.2.6. FTIR

A figura 33 apresenta as bandas de absorção no infravermelho obtidas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier de uma amostra de geopolímero obtido a partir ácido ativação de rejeito da concentração de minério apatítico após 7 dias de cura. O espectro indica a formação de uma rede geopolimérica da qual o Fe faz parte.

Figura 33: Espectro de FTIR para amostra de geopolímero.



Fonte: dados da pesquisa, 2024.

De acordo com Katsiki *et. al.*, 2017, nos espectros coletados de uma amostra de geopolímero obtido da ativação ácida de escória de cobre, a banda larga entre 3700 e 2500cm^{-1}, está relacionado a vibrações de alongamento de água adsorvida e, em 1650cm^{-1}, vibrações de flexão de água adsorvida, na região de 1255 a 800cm^{-1}, refere-se a vibrações de Si—O de produtos recém-formados, banda em 1045cm^{-1} e ombro em 1200cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações P—O.

Nikolov *et. al.*, 2018, observaram no geopolímero obtido a partir da ácido ativação da escória de cobre com H_3PO_4 (85%), que a faixa entre 940 a 870cm^{-1} pode estar associada ao alongamento assimétrico de Si—O na olivina, a magnetita (F_2O_3) pode ser detectada pelo pico de alongamento de Fe—O próximo a 560cm^{-1} e pode sobrepor a vibrações de flexão Si—O, a banda centrada em 1052cm^{-1} pode ser devido a presença de piroxênios que caem na faixa de estiramento Si—O—Si e vibrações de flexão e estiramento em bandas de 1640cm^{-1} a 3400cm^{-1} são provocadas pela presença da quantidade de moléculas de água.

5. Conclusões

O uso de rejeito gerado na concentração do minério apatítico alcalino carbonatítico de Salitre como precursor de reação de geopolimerização pode ser uma boa opção para minimizar sua disposição em barragem. É importante mencionar que o rejeito em questão não é um precursor comum, um aluminossilicato tradicional.

O resultado da fluorescência de raios x (FRX) comprovou que o rejeito apatítico não é um precursor comum; seu alto teor de ferro (43,54%) e baixos teores de sílica (15,78%) e alumina (4,62%) difere da composição de precursores comum e largamente explorados pela ciência dos geopolímeros. Além disso, sua composição química condiciona a seleção do ativador mais adequado para a reação de geopolimerização. Por outro lado, os resultados das análises de difração de raios x (DRX), análise granulométrica, área superficial especifica por meio do método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiram concluir que o rejeito apresenta boas condições para o avanço da reação de geopolimerização.

Durante a revisão bibliográfica, foi possível identificar inúmeros trabalhos dedicados a investigar o uso de precursores ricos em ferro. A laterita é um exemplo de precursor rico em ferro, e amplamente estudado para viabilizar seu uso na obtenção de geopolímeros. Contudo, os melhores resultados obtidos pelas publicações consultadas foram associados ao tratamento do precursor – calcinação, ou à adição de algum outro precursor que ocupe lacunas presentes nas lateritas. Já as escórias de cobre apresentaram composição química semelhante ao rejeito objeto deste estudo e as publicações consultadas obtiveram bons resultados misturando somente o ativador e o precursor.

Além da presença de magnetita em ambos os resíduos -rejeito apatítico e escória de cobre (faialita), as reatividades apresentadas e a mudança repentina na viscosidade da mistura, quando ativados com H_3PO_4 deram forte indício de a correta definição da rota de geopolimerização, ou seja, a ácido ativação. Assim como os precursores ricos em ferro estão sendo investigados os geopolímeros a base de fósfatados tem chamado atenção da comunidade científica.

Corpos de prova foram produzidos utilizando as pastas obtidas a partir da ativação ácida com ácido fosfórico 85% e o rejeito peneirado. Apesar da mudança brusca da reologia, foi possível moldar os corpos de prova e submete-los aos ensaios de resistência a compressão.

A partir da análise das bandas de absorção no infravermelho obtidas por FTIR e comparadas com os trabalhos de precursor semelhante, é possível identificar a ocorrência do processo de geopolimerização: banda entre 3700 e 2500 cm^{-1} relacionado a vibrações de alongamento de água adsorvida, banda entre 1255 e 800 cm^{-1} atribuídas à vibrações de Si—O, banda de 1045cm^{-1} associada a vibrações P—O e magnetita detectada pelo pico de alongamento de Fe—O próximo a 560cm^{-1}. A análise térmicas simultâneas (TG/DTA/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível caracterizar a rede geopolimérica e identificar resultados semelhantes aos artigos avaliados durante a revisão bibliográfica.

O desempenho mecânico foi satisfatório pois obteve-se resultado de 9,37MPa aos 7 dias, representando sua resistência máxima no período avaliado, diferindo significativamente de concretos de cimento Portland ordinários que normalmente atingem resistência máxima após os 28 dias.

6. Sugestão para trabalhos futuros

Avaliar a introdução de fontes de sílica mais reativas, como as cinzas de casca de arroz e outros resíduos disponíveis na região – resíduos da indústria de peças cerâmicas instalada no município de Araxá, cinzas de caldeiras movidas a biomassa instaladas na região e adjuvantes de filtração a base de terra diatomácea utilizadas em processos de filtração contínua em indústrias de alimentos – cervejarias e moagens de milho, que possam melhorar a resistência a compressão.

Avaliar o uso de ácido fluossilícico (H_2SiF_6), um subproduto da indústria de fertilizantes, como ativador em conjunto com o ácido fosfórico (H_3PO_4); assim como observa-se o uso de silicato de sódio em conjunto com hidróxido de sódio nas ativações alcalinas de

aluminossilicatos tradicionais, o ácido fluossilícico pode ser utilizado para beneficiar as reações de policondensação do rejeito.

Por fim, sugere-se avaliar o uso do rejeito calcinado para verificar se o desempenho dos corpos de prova em relação à sua capacidade de resistência a compressão é melhorado. Inúmeros são os trabalhos – por exemplo, Gualtiere *et al.*, 2015, Kaze *et. al*, 2018, Occhicone *et al.*, 2024, que sugerem o amorfismo de moléculas quando estas são submetidas ao processo de calcinação.

7. Referências

A. A. Borges, J. A. Medeiros da Luz, E. E. Ferreira, Caracterização da parcela magnética de minério fosfato de carbonatito, REM, Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 62(4): 511 – 516, out. dez. 2000.

A. Katsiki, A Peys, Y. Pontikes, H. Rahier, Activation of fayalite slag towards inorganic polymers, 5th international slag valorisation symposium, Brussels, Belgium, 2017.

A. Nikolov, Alkali and acid activated geopolymers based on iron silicate fines by product from copper industry, International scientific journal machines, technologies, materials, 2020.

A. Nikolov, Novel one-part ferro phosphate geopolymer cement, Review of the Bulgarian Geology Society, vol. 81, part 3, 2020, p. 43-45.

A. Nikolov, R. Titorenkova, N. Velinov, Z. Delcheva, Characterization of a novel geopolymer based on acid-activated fayalite slag from local copper industry, Bulgariam chemical communications, volume 50, special issue (pp. 54-61), 2018.

A. Occhicone, S. G. Graziuso, E. De Gregorio, F. Montagnaro, L. Ricciotti, O. Tarallo, G. Roviello, C. Ferone, Synthesis and characterization of new acid-activated red mud-metakaolin geopolymers and comparison with their alkaline counterparts, Journal of Cleaner Production 435 (2024).

A. Palomo, M. W. Grutzek, M. T. Blanco, Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cement and Concrete Research, 29 (1999) 1323-1329.

A. Palomo, S. Alonso, Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio, Materials Letters 47 (2001) 55-62.

A. S. Wagh, S. Y. Jeong, D. Singh, A. S. Aloy, T. I., Kolytcheva, E. N. Kovarskaya, Y. Macheret, Iron-phosphate-based chemically bonded phosphate ceramics for mixed stabilization, Argonnne National Laboratory, University of Chicago, Waste Management Annual Meeting, March 2-6, 1997.

A. Sathonsaowaphak, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa, Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 44–50

A. Silva Vargas, D. C. C. Dal Molin, A. C. F. Vilela, F. J. Silva, B. Pavão, H. Veit, the effects of Na_2O/SiO_2 molar ratio, curing temperature and age of compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers, Cement & Concrete Composites 33 (2011) 653-660.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 7215 de dezembro de 1996: cimento Portland – determinação da resistência a compressão.

B. Bai, F. Bai, Q. Nie, X. Jia, a high-strength red mud-fly ash geopolymer and the implications of curing temperature, Powder Technology, 416 (2023) 116242.

B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, supplementary cementitious materials, cement and concrete research 41 (2011) 1244 – 1256.

B. Wei, Y. Zhang, S. Bao, Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation, Construction and building materials 145 (2017) 236-242.

C.D. Atis, E.B. Görur, O. Karahan, C. Bilim, S. Ilkentapar, E. Luga, Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and hear curing duration, Construction and Building Materials 96 (2015) 673 – 678.

Cláudio E. T. Parente, Adan S. Lino, Gabriel O. Carvalho, Ana C. Pizzochero, Claudio E. Azevedo-Silva, Matheus O. Freitas, Cláudia Teixeira, Rodrigo L. Moura, Virgílio José M. Ferreira Filho, Olaf Malm, First year after the Brumadinho tailings dam collapse: spatial and seasonal variation of trace elements in sediments, fishes and macrophytes from the Paraopeba River, Brazil, Environmental Research, 2000.

D. Kossof, W. E. Dubbin, M. Alfredsson, S. J. Edwards, M. G. Macklin, K. A. Hudson-Edwards, Mine tailing dams: characteristics failure environmental impacts and remediations, Applied geochemistry 51 (2014) 229-245.

D. Lumbroso, M. Davison, R. Body, G. Petkovsek, Modelling the Brumadinho tailings dam failure, the subsequent loss of life and how it could have been reduced, Natural Hazards and Earth System Science, 21, 21-37, 2021.

D. Uliana, H. Kahn, A. B. Braz, Caracterização tecnológica dos tipos de minério de fosfato do Complexo Alcalino de Salitre, MG -Área Fosfértil, REM, Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, 62(4): 511 – 516, out. dez. 2009.

E. S. Rocha Barbosa, J. A. Brod, P. F. Oliveira Cordeiro, T. C. Junqueira Brod, Variações composicionais de olivinas do complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, MG, Revista Brasileira de Geociência, 2012.

E. S. Rocha Barbosa, J. A. Brod, T. C. Junqueira Brod, E. L. Dantas, P. F. Oliveira Cordeiro, C. S. Gomide, Bebedourite from its type area (Salitre I Complex): a key petrogenic series in

the late cretaceous Alto Paranaíba kamafugite-carbonatite-phoscorite association, Central Brasil, Lithos 144-145 (2012) 56-72.
em Engenharia Civil, área de concentração: Geotecnia, Ouro Preto, Agosto de 2006.
F. Thompson, B. C. Oliveira, M. C. Cordeiro, B. P. Masi, T. P. Rangel, P. Paz, T. Freitas, G, Lopes, B. S. Silva, A. Cabral, M. Soares, D. Lacerda, C. S. Vergilio, M. L. Ferreira, C. L. Silva, C. Thompson, C. E. Rezende, Severe impacts of the Brumadinho dam (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River, Sciece of the total environment 2019.
Ficha de Informação de Segurança do Produto Químico (FISPQ), SUPELCO, Versão 8.2, data de revisão 04/08/2022, data de impressão, 11/02/2024, Sigma Aldrich (www.sigmaaldrich.com).
G.W. Fernandes, F. F. Goulart, B. D. Ranieri, M. S. Coelho, K. Dales, N. Boesche, M. Bustamante, F. A. Carvalho, D. C. Carvalho, R. Dirzo, S. Fernandes, P. M. Galetti Jr. V. E. Garcian Millan, C. Mielke, J. L. Ramirez, A. Neves, C. Rogass, S. P. Ribeiro, A. Scariot, B. S. Filho, Deep into the mud ecological and socio-economic impacts of the dam breach in Mariana, Brazil, Brazilian Journal of Nature Conservation, 14 (2016) 35-45.
Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM, Setor Mineral, 07/02/23, site visitado em 15/04/23. (https://ibram.org.br/publicacoes/);
J. A. Brod, S. A. Gibson, R. N. Thompson, T. C. Junqueira Brod, H. J. Seer, L. C. Moraes, G. R. Boaventura, The kamafugite-carbonatite association in the Alto Paranaiba Igneous Province (APIP) southeastern Brazil, Revista Brasileira de Geociências, 30(3) 408-412, setembro de 2000.
J. Davidovits, Geopolymers, inorganic polymeric new materials, Journal of thermal analysis, vol. 37 (1991) 1633 – 1656.
J. Davidovits, R. Davidovits, Ferro-sialate geopolymers, Tecnhical papers #27, Geopolymers Institute Library, 2020.
J. Davidovits, What is a geopolymer? Introduction. Geopolymer Institute, https://www.geopolymer.org/ (acesso em 12/09/24)
J. L. Provis, S. A. Bernal, Geopolymers and related alkali-activated materials, Review in advance, 23 january 2014.
J. V. S. Metekong, C. R. Kaze, J. G. Deutou, P. Venyite, A. Nana, E. Kamseu, U. C. Melo, T. T. Tatietse, Evaluation of performances of volcanic-ash-laterite based blended geopolymer concretes: mechanical properties and durability, Journal of Building Engineering, 2021;
J.L. Provis and J. S. J. Van Deventer, Introduction to geopolymers, University of Melbourne, Australia,
K. Goryunova, Y. Gahramanli, V. Muradkhanli, P. Nadirov, Phosphate-activated geopolymers: advantages and application, Royal society of chemistry, 2023, 13, 30329.

K. Somna, C. Jaturapitakkul, P. Kajitvichyanukul, P. Chindaprasirt, NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature, Fuel 90 (2011) 2118 – 2124.

L. H. S. Rotta, E. Alcântara, E. Park, R. G. Negri, Y. N. Lin, N. Bernardo, T. S. G. Mendes, C. R. S. Filho, The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil, International Journal Applied Earth Observatory Geoinformation 90 (2020) 102119.

L. Le-ping, C. Xue-min, Q. Shu-heng, Y. Jun-li, Z. Lin, Preparation of phosphoric acid-based porous geopolymers, Applied Clay Science 50 (2010) 600 – 603.

L. Rossi, L. M. Lima, Y. Sun, F. Dehn, J. L. Provis, G. Ye, G. Schutter, Future perspectives for alkali-activated materials: from existing standards to structural applications, RILEM Technical Letters 2022 7:159 – 177.

M. Armstrong, R. Petter, C. Petter, Why have so many tailings dams failed in recent years?, Resources Policy 63 (2019) 101412.

M. He, Z. Yang, N. Li, X. Zhu, B. Fu, Z. Ou, Strenght microstructure, CO_2 emission and economic analyses of low concentration phosphoric acid-activated fly ash geopolymer, Construction and building materials, 374 (2023).

M. L. Gualtiere, M. Romagnoli, S. Pollastri, A. F. Gualiere, Inorganic polymers from laterite using activation with phosphoric acid and alkaline sodium silicate solution: mechanical and microstructural properties, Cement and Concrete Research, 67 (2015) 259-270.

M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti, effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphate-based geopolymers, Journal of non-crystallne solids 511 (2019) 62-67.

Ng Hui-Teng, Heah Cheng-Young, Liew Yun Ming, Mohd Mustafa Al Bakri Abdullah, Phakkhanannan Pakawanit, Ridho Bayuaji, Ng Yong-Sing, Khairunnisa Binti Zulkifly, Ooi Wan-En, Hang Yong Jie, Ong Shee-Ween, Comparasion of thermal performance between fly ash geopolymer and fly ash-ladle furnace slag geopolymer, Journal of Non-Crystalline Solids, 585 (2022) 121-127.

P. N. Lemougna, K. J. D. MacKenzie, G. N. L. Jamenson, H. Rahier, U. F. Chinje Melo, The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study, Journal of Materials Science, 2013.

R. A. M. Figueiredo, A. B. M. Silveira, E. L. P. Melo, G. Q. G. Costa, P. R. G. Brandão, M. T. P. Aguilar, A. B. Henriques, D. B. Mazzinghy, Mechanical and chemical analysis o one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil, Journal of materials research and technology 2021:14, 2650-2657.

R. B. Guilhermo, A. Z. Navarro, C. C. Montibeller, T. L. Güttzlaf, Magnetita (magnetite), Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Óxidos, Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”, 2017.

R. C. Kaze, L. M. Beleuk à Moungam, M. Cannio, R. Rosa, E. Kamseu, U. C. Melo, C. Leonelli, Microstructure and engineering properties of Fe_2O_3(FeO)—Al_2O_3—SiO_2 based geopolymer composities, Journal of Cleanner and Production, 2018.

R. C. Kaze, L. M. Beleuk à Moungam, M. L. Fonkwe Djouka, A. Nana, E. Kamseu, U. F. Chinje Melo, C. Leonelli, The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolmerization, Applied Clay Science, 2017.

R. Dabbebi, S. Baklouti, J.L. Barroso de Aguiar, F. Pacheco-Torgal, B. Samet, investigations of geopolymeric mixture based on phosphate washing waste, Science and technology of materials 30 (2018) 1 – 5.

R. J. Bittar, Caracterização tecnológica de rejeitos de fosfato e análises de estabilidade da barragem de rejeitos B5 da Bunge Fertilizantes S/A, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre

R. Pouhet, M. Cyr, Alkali-silica reaction in metakaolin-based geopolymer mortar, materials and structures (2015) 48:571-583.

S. Kumar, J. N. Yankwa Jobo, A. Kumar, S. Kumar, Geopolymerization behaviour of fine iron-rich fraction of brown fly ash, Journal of Building Engineering, 2016.

S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Acid based geopolimerization kinetics: effect of clay paricle size, Applied Clay Science, 2016.

S. Moukannaa, A. Nazari, A. Bagheri, M. Loutou, J.G. Sanjayan, R. Hakkou, Alkaline fused phosphate mine tailings for geopolymer mortar synthesis: thermal stability, mechanical and microstructural proporties, Journal of non-crystalline solids 511 (2019) 76-85.

S. Moukannaa, M. Loutou, M. Benzaazoua, L. Vitola, J. Alami, R. Hakkou, recycling phosphate mine tailings for the production of geopolymers, journal of cleaner production, 185 (2018) 891-903.

S. Tome, C. N. Bewa, A. Nana, J. G. D. Nemaleu, M. A. Etoh, H. K. Tchakouté, S. Kumar, J. Etame, Strucutural and physico-mechanical investigation of mine tailing-calcined kaolinite based phosphate geopolymer binder, Springer nature BV, 2021.

V. Hatje, R. M. A. Pedreira, C. E. Rezende, C. A. França Schettini, G. C. Souza, D. C. Marin, P. C. Hackspacher, The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide, Nature Scientific Reports, 06 september 2017.

Y. Han, X. Cui, X. Lv, K. Wang, preparation and characterization of geopolymer based on a phosphoric-acid-activated eletrolytic manganese dioxide residue, Journal of cleanner production 2018.

Y. Luna-Galiano, C. Leiva, R. Villegas, F. Arroyo, L. Vilches, C. Fernández-Pereira, Carbon fiber waste incorporation in blast furnace slag geopolymer-composites, Materials Letters 233 (2018) 1-3.

YS. Wang, J. L. Provis, JG Dai, Role of soluble aluminum species in the activating solution for synthesis of sílico-aluminophosphate geopolymers, cement and concrete composites, 2018.

YS. Wang, Y. Alrefai, JG. Dai, Influence of coal fly ash on the early performance enhacement and formation mechanisms of sílico-aluminophosphate geopolymer, Cement and concrete research, 127 (2020).