RESISTÊNCIA À ÁGUA DE GEOPOLÍMERO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO ATIVADO POR ÁCIDO FOSFÓRICO

Water resistance of phosphoric acid-activated iron ore tailings geopolymers

Janaina Aguiar Park
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais e Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Minas Gerais | Belo Horizonte e Santa Luzia, Minas Gerais | janaina.park@ifmg.edu.br

Marcio Mateus Pimenta
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais | Belo Horizonte, Minas Gerais | marciomateus@cefetmg.br

Lucas Thadeu da Silva Ramos
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais | Belo Horizonte, Minas Gerais | lucas.ramos@cefetmg.br

Augusto Cesar da Silva Bezerra
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais | Belo Horizonte, Minas Gerais | augustobezerra@cefetmg.br

Resumo

Este estudo investiga a síntese de geopolímeros à base de fosfato (GBF) a partir de rejeito de minério de ferro (RMF), visando avaliar sua resistência mecânica e durabilidade em meio úmido. Foram analisadas diferentes concentrações de ácido fosfórico (8M, 10M e 12M) e variações na relação líquido/sólido (L/S), com cura a 50°C. Os resultados indicam que concentrações mais elevadas aumentam a resistência inicial, mas podem comprometer a resistência ao longo do tempo. A resistência à água é um desafio, com reduções de até 64% após imersão, evidenciando a necessidade de otimização dos parâmetros de síntese. O estudo sugere maiores investigações na temperatura de cura e dopagem química do material precursor para melhorar a durabilidade do material. Essas descobertas contribuem para o desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis, promovendo o reaproveitamento de resíduos industriais na construção civil.

Palavras-chave: Rejeito de minério de ferro; geopolímero; ativação ácida; reaproveitamento de resíduo; ligante de baixo carbono.

ABSTRACT

This study investigates the synthesis of phosphate-based geopolymers (PBG) of iron ore tailings (IOT) to evaluate their mechanical strength and durability in humid environments. Different concentrations of phosphoric acid (8M, 10M, and 12M) and variations in the liquid-to-solid (L/S) ratio were analyzed, with curing conducted at 50°C. The results indicate that higher concentrations increase initial strength but may compromise long-term resistance. Water resistance remains a challenge, with strength reductions of up to 64% after immersion, highlighting the need to optimize synthesis parameters. The study suggests further investigations into the curing temperature and chemical doping of the precursor material to enhance the material's durability. These findings contribute to developing sustainable cementitious materials, promoting the reuse of industrial waste in civil construction.

Keywords: Iron ore tailings; geopolymer; acid activation; waste reutilization; low-carbon binder.

1 INTRODUÇÃO

Os geopolímeros são materiais inorgânicos obtidos pela reação de polimerização entre um precursor rico em alumínio e silício e um ativador químico, geralmente uma solução alcalina de hidróxido ou silicato de sódio (Provis; Bernal, 2014). Recentemente, a ativação ácida utilizando ácido fosfórico tem ganhado atenção por apresentar vantagens energéticas em relação aos métodos convencionais (Krishna *et al.,* 2021). Diferentemente das soluções alcalinas, que requerem temperaturas de síntese superiores a 1000 °C, o processo com ácido fosfórico pode ser conduzido em temperaturas inferiores a 300 °C, o que contribui para uma significativa redução no consumo energético durante a produção. Além disso, possuem alta resistência à eflorescência, estabilidade térmica e podem desenvolver alta resistência inicial quando submetidos a cura térmica em baixas temperaturas (entre 40°C e 60°C) (Wang, Alrefaei, Dai, 2019).

Os geopolímeros à base de fosfato (GBF) apresentam potencial para aplicações estruturais, mas ainda demandam estudos adicionais para elucidar aspectos relacionados à sua produção e durabilidade (Park; Pimenta; Bezerra, 2024). Embora metacaulim e cinzas volantes sejam os precursores mais usados nas pesquisas sobre GBF, seu reaproveitamento consolidado pela indústria cimenteira evidencia a necessidade de buscar alternativas mais disponíveis (Kriven *et al.,* 2024). Nesse contexto, o RMF surge como uma opção promissora devido à sua alta disponibilidade – na ordem de centenas de milhões de toneladas por ano em países como Austrália, Brasil, China e Índia (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2024) – e aos impactos ambientais e sociais associados ao seu armazenamento (Saldanha *et al.,* 2023). Além disso, sua composição rica em silício e alumínio o torna candidato viável para a reação de geopolimerização.

Estudos sobre GBF tendo RMF como precursor são escassos. Um estudo relatou que a cura a 60°C proporcionou maior resistência à compressão, enquanto a 80°C levou à perda de resistência ao longo do tempo (Carvalho et al., 2023). Além disso, a resistência à água é um requisito importante para aplicações na construção civil, tendo sido observadas reduções significativas na resistência à compressão do GBF após imersão em água, observado em geopolímeros à base de metacaulim (Bewa *et al.,* 2018), cinzas volantes (Pu et al., 2022) e cinzas vulcânicas (Ndjock *et al.,* 2021). No entanto, não foram encontrados estudos específicos sobre a resistência à água de GBF formulados a partir de RMF.

Diante desse cenário, este estudo avaliou o desempenho mecânico e a durabilidade de GBF produzido a partir de RMF, considerando variações na relação líquido/sólido (L/S) e na concentração da solução ácida. Os resultados fornecem diretrizes para o desenvolvimento de materiais cimentícios alternativos, produzidos a partir de resíduos industriais e com desempenho adequado para aplicação na construção civil.

2 METODOLOGIA

Foram utilizados RMF como precursor fonte de aluminosilicatos e a ácido ortofosfórico comercial diluído em água como ativador. O RMF foi coletado dos espessadores, em mina da empresa Vallourec, calcinado a 750°C e moído em moinho de bolas de aço por 2 horas. A composição química (**Tabela 1**) e a granulometria (**Figura 1**) do RMF foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X em energia dispersiva e granulometria por difração a laser, respectivamente. O ácido foi produzido pela Êxodo Científica, com concentração de 85% e densidade de 1,66 g/cm^3. A solução ativadora foi preparada diluindo o ácido com água para obter concentrações de ácido fosfórico de 8, 10 e 12 mol/L (M). Essas concentrações foram determinadas de acordo com os valores médios praticados na literatura *(Bewa et al., 2019, 2022; Boum et al.,* 2022; Carvalho *et al.,* 2023).

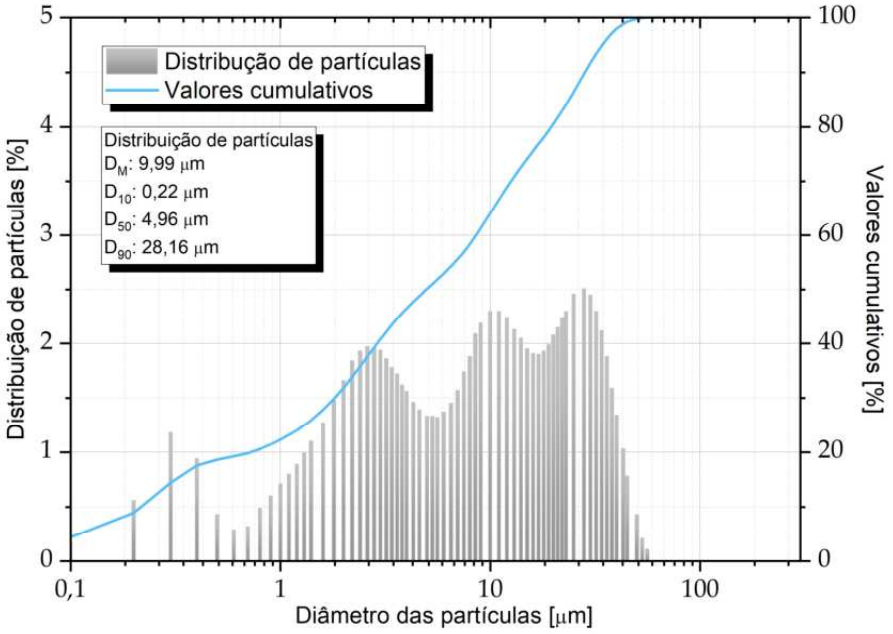
Tabela 1: Composição química do RMF.

Material	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O3	MnO	P_2O_5	CaO	K_2O	MgO	TiO_2	Outros	Perda ao fogo
RMF	69,40	18,60	5,39	0,71	0,36	0,11	0,45	0,32	0,23	1,67	2,76

A relação L/S, razão entre a massa de solução ativadora (líquido) e a massa de precursor (sólido), foi determinada em testes preliminares realizados em corpos de prova de pastas com três relações L/S distintas. A metodologia de mistura da pasta foi similar à NBR 7215 (ABNT, 2025). Os corpos de prova foram compactados com auxílio de uma barra de nylon, em 4 camadas com 30 golpes cada. Foram utilizadas formas cúbicas de polipropileno com 40 mm de aresta, escolhidas devido à sua inércia química, evitando reações com o ácido. Após compactação e arrasamento, os corpos de prova foram tamponados com vidro e submetidos a cura térmica em estufa a 50° ± 5°C. A definição da temperatura de cura baseou-se em estudos encontrados na literatura (Lin *et al.,* 2021; Bewa *et al.,* 2019). Após 24h, as amostras foram desmoldadas e

retornaram para a estufa por mais 6 dias. Concluído esse período, realizou-se o ensaio de resistência à compressão, adotando-se a relação L/S da pasta que apresentou maior resistência aos 7 dias.

Figura 1: Granulometria do RMF.



Em seguida, novos corpos de prova foram preparados utilizando essa relação L/S definida, mantendo-se o processo de moldagem e cura. A resistência à compressão foi avaliada aos 7 e 28 dias, com quatro corpos de prova por amostra, empregando máquina de ensaios universal da marca Emic, modelo DL30000N, com taxa de carregamento de (0,25 ± 0,05) MPa/s, conforme ABNT (2019). Além disso, a resistência à água foi analisada por meio do ensaio de compressão aos 28 dias, após a imersão das amostras em água por 24 horas.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

A **Figura 2** apresenta o resultado da resistência à compressão aos 7 dias para as diferentes relações L/S. Percebe-se que todas as amostras tiveram resultados melhores para a menor relação L/S. Esse desempenho não era previsto no momento da moldagem, uma vez que a mistura mais seca demonstrava falta de coesão entre as partículas, exibindo aspecto de material desagregado. No entanto, observou-se que as amostras com maior relação L/S apresentaram expansão na face não confinada do molde, ou seja, no topo do corpo de prova (**Figura 3**), o que pode ser um dos motivos da redução da resistência à compressão. A significativa diferença de resistência à compressão indica a forte influência da relação L/S (Bewa *et al.,* 2022). Essa diminuição no valor da resistência à compressão pode ser devido ao excesso de fosfato (PO_4). O teor de PO_4 aumenta com o aumento da relação L/S, resultando em pH baixo, o que reduz a taxa de dissolução de alumínio e afeta a resistência à compressão do produto (Djobo; Stephan; Elimbi, 2020; Wagh; Jeong, 2003). Também pode estar relacionado ao aumento da quantidade de água não reagida na reação de polimerização, gerando vazios após sua evaporação (Mathivet *et al.,* 2021). Estudos adicionais com maior quantidade de corpos de prova precisam ser realizados para determinar a relação L/S ideal e compreender melhor as causas do impacto desse parâmetro na formação do geopolímero.

A **Figura 4** apresenta os resultados de resistência à compressão aos 7 e 28 dias. Aos 7 dias, a resistência aumenta com a concentração de ácido, atingindo 26 MPa para 8M, 31 MPa para 10M e 40 MPa para 12M. Esses valores foram superiores aos reportados por Carvalho et al. (2023), com resistência média de 17 MPa aos 7 dias para RMF ativado com solução de ácido fosfórico de 10M e relação L/S de 0,3, utilizando RMF moído por 3h e queimado a 600°C. Aos 28 dias, há tendência de redução, à exceção de 10M que manteve a resistência próxima a 32 MPa. Para 8M, a resistência reduziu cerca de 16%, atingindo 22 MPa aos 28 dias, enquanto para 12M a redução foi cerca de 19%, resultando em 33 MPa aos 28 dias. Carvalho *et al.* (2023) também relataram uma redução de 41% na resistência para GBF de RMF curado a 80°C, enquanto a cura a 60°C preservou a resistência mecânica entre 7 e 28 dias. Elevadas temperaturas podem estar associadas à maior encolhimento e transformação da microestrutura do geopolímero (Guo *et al.,* 2021; Liew *et al.,* 2016;

Rovnaník, 2010; Zhang *et al.,* 2021). A diminuição da resistência ao longo do tempo sugere a ocorrência de reações deletérias no material, que podem comprometer sua estabilidade mecânica.

Figura 2: Resistência à compressão aos 7 dias para diferentes relações L/S.

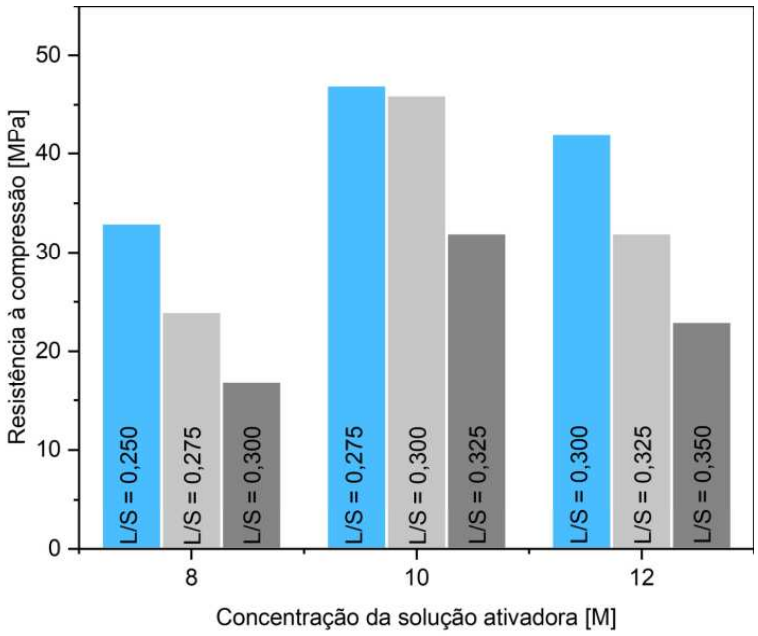
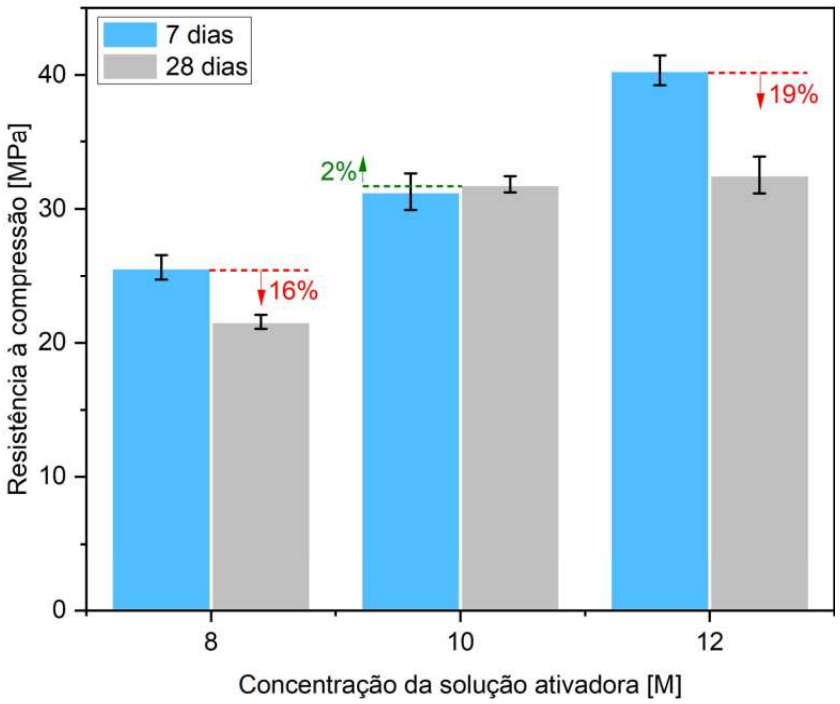


Figura 3: Expansão apresentada em corpo de prova.

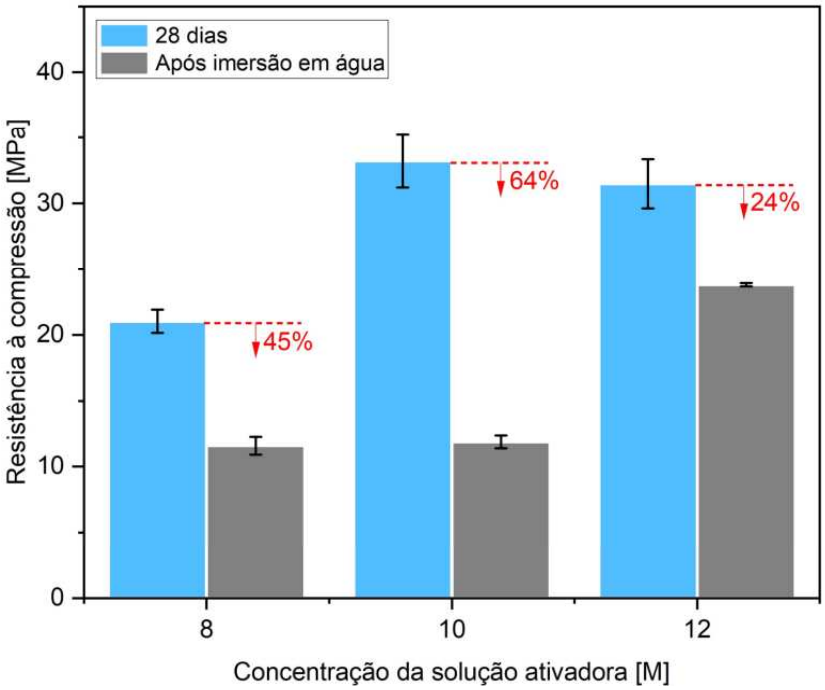


Figura 4: Resistência à compressão aos 7 e 28 dias.



A **Figura 5** apresenta os resultados de resistência à compressão aos 28 dias para amostras em condição ambiente e após 24h de imersão em água. Como esperado, a imersão reduziu a resistência, variando de 24% a 64%, faixa de valores compatível ao reportado em outros estudos na literatura (Bewa *et al.,* 2018; Celerier et *al.,* 2018; Jouin *et al.,* 2021; Pu *et al.,* 2022). A maior redução foi para a amostra 10M, atingindo redução de 64%. Esse resultado foi inesperado, uma vez que a amostra 10M havia sido a única a não apresentar redução de resistência entre 7 e 28 dias sem imersão. Além disso, esse resultado diverge do reportado por Pu *et al.* (2022), no qual GBF de cinzas volantes apresentaram primeiro aumento e depois redução da resistência à água com aumento da concentração de ácido fosfórico.

Figura 5: Resistência à compressão aos 28 dias após imersão em água.



Os achados deste estudo indicam que a otimização dos parâmetros de síntese, como o teor de ácido e a temperatura de cura, devem considerar não apenas a resistência mecânica inicial, mas também a durabilidade do material em ambientes úmidos, visto que esses fatores nem sempre apresentam correlação direta. A melhoria da resistência à água foi reportada por meio de tratamento térmico a 200°C (Jouin *et al.,* 2021) e alterando as proporções molares para Al/P (alumínio/fosforo) = 1 ou 4 e Si/Al (silício/alumínio) ≤ 1 (Celerier *et al.,* 2018). Nesse estudo, a relação Al/P variou de 0,45 a 0,72 e Si/Al = 2,93. Esses valores poderiam aproximar dessa recomendação por meio da composição do RMF com outro precursor rico em alumínio, como por exemplo, o metacaulim. Além disso, o tempo e a temperatura de cura também precisam ser investigados, pois influenciam diretamente a formação da estrutura do geopolímero, afetando a taxa de reação e a estabilidade das ligações químicas (Djobo *et al.,* 2022).

A necessidade de ativação térmica e mecânica do RMF não inviabilizam sua aplicação, já que cimento Portland também necessita destes tratamentos, com temperaturas substancialmente superiores (na ordem de 1450°C), além da liberação de CO_2 adicional advinda da descarbonatação do clínquer (Wang; Alrefaei; Dai, 2019). No entanto, o preço e disponibilidade do ácido fosfórico, assim como a necessidade de cura térmica são fatores desfavoráveis para os GBF (Katsiki, 2019). Além disso, a necessidade de manuseio de ácido e cura térmica exige um controle mais rigoroso no processo de fabricação, tornando esse produto mais adequado para nichos específicos da construção civil, como em pré-fabricados.

4 CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que a resistência à compressão do GBF produzido exclusivamente a partir de resíduos como precursor, no caso o RMF, é influenciada por parâmetros como a concentração do ativador ácido e a relação L/S. Os resultados destacam a viabilidade de transformar um passivo ambiental abundante em um material cimentício alternativo, contribuindo para a sustentabilidade na construção civil. Observou-se que:

- Relações L/S mais elevadas promoveram expansão do geopolímero e consequente redução da resistência mecânica;
- Concentrações mais elevadas de ácido fosfórico resultaram em maior resistência inicial, porém com tendência à redução ao longo do tempo;
- A temperatura de cura a 50°C mostrou-se eficaz para promover a resistência mecânica inicial, minimizando a ocorrência de trincas associadas a temperaturas mais elevadas;
- A estabilidade em meio aquoso permanece um desafio, com reduções significativas de resistência após a imersão, sem correlação direta entre a resistência mecânica e a resistência à água.

A baixa resistência à água dos GBF pode comprometer sua viabilidade em aplicações estruturais. Estudos futuros devem explorar a influência do tempo e da temperatura de cura e a incorporação de precursores ricos em alumínio, como o metacaulim, a fim de ajustar a razão Al/P e aprimorar a estabilidade em água do GBF.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) por seu apoio para participação no evento e com infraestrutura de equipamentos [Convênio: PCE-00405-24, APQ-01425-22 e RED-00191-23], e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo de produtividade em pesquisa [Convênio: PQ 316846/2023-6], bem como à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 3ª edição, 13 p, 21 mar. 2025.

BEWA, C. N. et al. Water resistance and thermal behavior of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 3, p. 271–283, 3 jul. 2018. DOI: 10.1080/21870764.2018.1507660

BEWA, C. N. et al. Influence of the curing temperature on the properties of poly(phospho-ferro-siloxo) networks from laterite. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, 1 ago. 2019. DOI: 10.1007/s42452-019-0975-5

BEWA, C. N. et al. Reaction kinetics and microstructural characteristics of iron-rich-laterite-based phosphate binder. **Construction and Building Materials**, v. 320, p. 126302, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126302

BOUM, R. B. E. et al. Thermal behavior of acidic and alkali activated laterite based geopolymer: a comparative study. **Geosystem Engineering**, v. 25, n. 5–6, p. 225–238, 2022. DOI: 10.1080/12269328.2022.2157895

CARVALHO, A. R. et al. Proposition of geopolymers obtained through the acid activation of iron ore tailings with phosphoric acid. **Construction and Building Materials**, v. 403, 3 nov. 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133078

CELERIER, H. et al. Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 493–501, 15 nov. 2018. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.005

DJOBO, J. N. Y. et al. The role of curing temperature and reactive aluminum species on characteristics of phosphate geopolymer. **RSC Advances**, v. 12, n. 46, p. 29653–29665, 17 out. 2022. DOI: 10.1039/d2ra04562a

DJOBO, J. N. Y.; STEPHAN, D.; ELIMBI, A. Setting and hardening behavior of volcanic ash phosphate cement. **Journal of Building Engineering**, v. 31, 1 set. 2020. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101427

GUO, H. et al. Realization of high-percentage addition of fly ash in the materials for the preparation of geopolymer derived from acid-activated metakaolin. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, 20 fev. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125430

JOUIN, J. et al. Study of the formation of acid-based geopolymer networks and their resistance to water by time/temperature treatments. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 10, p. 5445–5456, out. 2021. DOI: 10.1111/jace.17929

KATSIKI, A. Aluminosilicate phosphate cements–a critical review. **Advances in Applied Ceramics**. 118:5, 274-286, DOI: 10.1080/17436753.2019.1572339

KRIVEN, W. M. et al. Why geopolymers and alkali-activated materials are key components of a sustainable world: A perspective contribution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 107, n. 8, p. 5159–5177, 1 ago. 2024. DOI: 10.1111/jace.19828

LIEW, Y. M. et al. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**. Elsevier Ltd, 1 out. 2016. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.08.002

LIN, H. et al. Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 144, 1 jun. 2021. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106425

MATHIVET, V. et al. Control of the alumino-silico-phosphate geopolymers properties and structures by the phosphorus concentration. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123867, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123867

NDJOCK, B. I. et al. Phosphoric acid activation of volcanic ashes: Influence of the molar ratio R = (MgO + CaO) / P2O5 on reactivity of volcanic ash and strength of obtained cementitious material. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101879, 2021. DOI: 10.1016/j.jobe.2020.101879

PARK, J. A.; PIMENTA, M. M.; BEZERRA, A. C. DA S. Acid Activation in Low-Carbon Binders: A Systematic Literature Review. **Buildings**. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), jan. 2024. DOI: 10.3390/buildings14010083

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research,** v. 44, n. 1, p. 299–327, 1 jul. 2014. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113515

PU, S. et al. Water resistance of fly ash phosphoric acid-based geopolymer**. Developments in the Built Environment**, v. 12, 1 dez. 2022. DOI: 10.1016/j.dibe.2022.100093

ROVNANÍK, P. Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 7, p. 1176–1183, jul. 2010. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.12.023

SALDANHA, R. B. et al. Potential use of iron ore tailings for binder production: A life cycle assessment. **Construction and Building Materials**, v. 365, 15 fev. 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130008

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2024.** U.S. Geological Survey, 212 p., jan. 2024. DOI: 10.5066/P144BA54

WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838–1844, 2003. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03569.x

WANG, Y.-S.; ALREFAEI, Y.; DAI, J.-G. Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review. **Frontiers in Materials**, v. 6, n. 106, 2019. DOI: 10.3389/fmats.2019.00106

ZHANG, B. et al. Effect of curing conditions on the microstructure and mechanical performance of geopolymers derived from nanosized tubular halloysite. **Construction and Building Materials**, v. 268, 25 jan. 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121186