

APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DE SEDIMENTAÇÃO DE BARRAGEM DE INDÚSTRIA MINERADORA NA PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS¹

*Jônatas Venancio Barbosa²
Fábio Abud Mansur²
Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur³
Herman Sander Mansur⁴*

Resumo

O objetivo do trabalho foi estudar o reaproveitamento de resíduos de sedimentação de indústrias mineradoras através de desenvolvimento de um geopolímero. Após a prévia caracterização química e mineralógica do resíduo, quatro traços de geopolímeros foram preparados, diferenciando-se em seus suplementos de sílica, ativadores e meio. A caracterização dos geopolímeros foi realizada através de Difração de Raios-X e Espectroscopia de Infravermelho. Os resultados indicaram a não reatividade de todos os elementos considerados nos cálculos dos parâmetros químicos de projeto do geopolímeros. Em função deste aspecto a composição dos materiais sofreu significativas correções, gerando uma composição mais próxima do geopolímero padrão (reação completa). A partir dos resultados, verificou-se que diferentes composições e métodos de cura produziram materiais com propriedades variadas e confirmaram o potencial uso do resíduo de barragem de sedimentação na produção de geopolímeros.

Palavras-chave: Geopolímero; Sedimento de barragem; Reciclagem.

EVALUATION OF MINING WASTE FOR GEOPOLYMERS PRODUCTION

Abstract

The goal of this work was to evaluate the possibility of recycle a sand mining waste from a decantation pond for geopolymer production. After chemical and mineralogical characterization of the residue, four series of experiments were conducted with different silica supplements, activators and media. The geopolymers characterization was carried out by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy. The results have indicated that some precursor phases from mining waste remain unreacted in the alkaline media of geopolymer synthesis. Based on that, some chemical mix design variables were recalculated and the obtained values were closer to the standard geopolymer (fully reacted). The results have indicated that different mix design parameters and curing methods may result in a great variety of properties and that the mining waste under evaluation has presented a potential use in the manufacturing of the geopolymers products.

key words: Geopolymer; Mining waste; Recycling.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Universidade Federal de Minas Gerais.*

³ *Doutor, Universidade Federal de Minas Gerais.*

⁴ *Prof. Doutor, Universidade Federal de Minas Gerais.*

1 INTRODUÇÃO

A areia natural tem sido a principal fonte de agregados miúdos para a indústria da construção civil. A extração de areia em rios e baixadas chega a 320 milhões de metros cúbicos por ano.⁽¹⁾ No entanto, atualmente, verificam-se dois importantes aspectos que estão dificultando a sua exploração e elevando os seus custos. Inicialmente, têm-se os impactos ambientais e de saúde pública desta atividade. A retirada de areia do fundo de um rio implica em agressão à sua calha natural, aumentando a sua vazão e acelerando o processo de erosão de suas margens. A extração em baixadas resulta em cavas que permitem o acúmulo de água favorecendo o desenvolvimento de mosquitos vetores de doenças. O segundo aspecto diz respeito à dificuldade de obtenção de areia natural de qualidade e à proibição de extração em algumas áreas. Estes fatores estão gerando a necessidade da extração da areia em lugares mais distantes dos principais centros de consumo, elevando os gastos com o seu transporte, que correspondem a cerca de 70% do custo final da areia.⁽¹⁾

Os agregados artificiais, obtidos a partir da extração e britamento de rochas, têm sido a principal alternativa aos agregados naturais. No entanto, os rejeitos da exploração das pedreiras variam de 30% a 50% (em peso) da produção total do material extraído em resíduos finos silto-argilosos, os quais são depositados em bacias de sedimentação, quando não são descartados diretamente na rede de drenagem.⁽²⁾

Uma das alternativas possíveis para a reciclagem deste resíduo de forma inovadora é a sua utilização na produção de geopolímeros, permitindo a atuação em duas vertentes de sustentabilidade de geopolímeros: aproveitamento de resíduo de barragem de sedimentação com a reciclagem e água; obtenção de um aglomerante inorgânico sem a necessidade de processo de extração de matéria-prima e eliminando o consumo de combustível/geração de CO₂ associado ao processo de tratamento térmico de clínquerização e à moagem do clínquer para produção do cimento Portland.

Geopolímero é a denominação dada para as estruturas tri-dimensionais de aluminossilicatos formadas em baixas temperaturas e em tempos relativamente curtos a partir da reação de aluminossilicatos sólidos em um meio aquoso altamente alcalino. Atualmente, uma grande variedade de denominações é utilizada para descrever estes materiais, incluindo hidrocerâmicas, cerâmicas álcali-ligadas, cimentos álcali-ativados. No entanto, o termo considerado mais abrangente e apropriado é “polímero inorgânico”.⁽³⁾

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é apresentar resultados do reaproveitamento do resíduo através de desenvolvimento de um geopolímero. Diferentes utilizações poderão ser viabilizadas em função das características/propriedades dos materiais produzidos, incluindo cimento geopolimérico e argamassas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais que estão sendo utilizados neste estudo estão descritos a seguir.

- Resíduo de barragem de sedimentação cuja composição química e mineralógica está mostrada nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Composição química em óxidos equivalentes obtida através de EDS.

Oxido Equivalente	Percentual em Peso (%)
Al ₂ O ₃	26,4
SiO ₂	57,6
K ₂ O	4,8

Tabela 2. Composição mineralógica do resíduo.

Mineral	Percentual em Peso (%)
Caulinita	(50 ± 2)
Feldspato	(15 ± 2)
Muscovita	(18 ± 4)
Quartzo	(16 ± 4)

- Suplemento de sílica:
 - Solução de silicato de sódio (27% SiO₂; 13-14% NaOH; 60% H₂O)
 - Sílica Ativa (SiO₂ > 85%)
- Ativadores alcalinos:
 - Solução de silicato de sódio (27% SiO₂; 13-14% NaOH; 60% H₂O)
 - KOH (KOH > 90%)
 - CaO (CaO > 98%)

Foram inicialmente dosados quatro traços mostrados qualitativamente na Tabela 3. Para este proporcionamento foi considerado que todos as unidades SiO₂ e Al₂O₃ que compunham os materiais seriam capazes de participar da polimerização do material, independente da fase mineral a que pertenciam.

Tabela 3. Materiais utilizados nos diferentes sistemas preparados.

Identificação do Geopolímero	Sólido	Suplemento de sílica	Ativadores	Meio
Geo 1	Resíduo	Silicato de sódio	KOH, CaO e silicato de sódio	Água e solução de silicato de sódio
Geo 2	Resíduo	Sílica ativa	KOH e CaO	Água
Geo 3	Resíduo	-	KOH e CaO	Água
Geo 4	Resíduo	-	KOH	Água

Em função das proporções dos materiais utilizados e das considerações acima, foram calculadas as razões molares entre os óxidos de interesse.

Tabela 4. Composição molar dos traços dosados.

Razão Molar	Geo1	Geo2	Geo3	Geo4
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,30	6,60	3,70	3,70
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0,34	0,34	0,41	0,41
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	12,61	10,11	10,11	10,11

Os diferentes traços foram preparados conforme mostrado na Figura 1. Nestes fluxogramas observa-se o tipo de moldagem e cura adotado para o material. Foi selecionada a moldagem pelo simples processo de verter o material no molde seguida de cura na temperatura ambiente e a 60°C por dois dias.

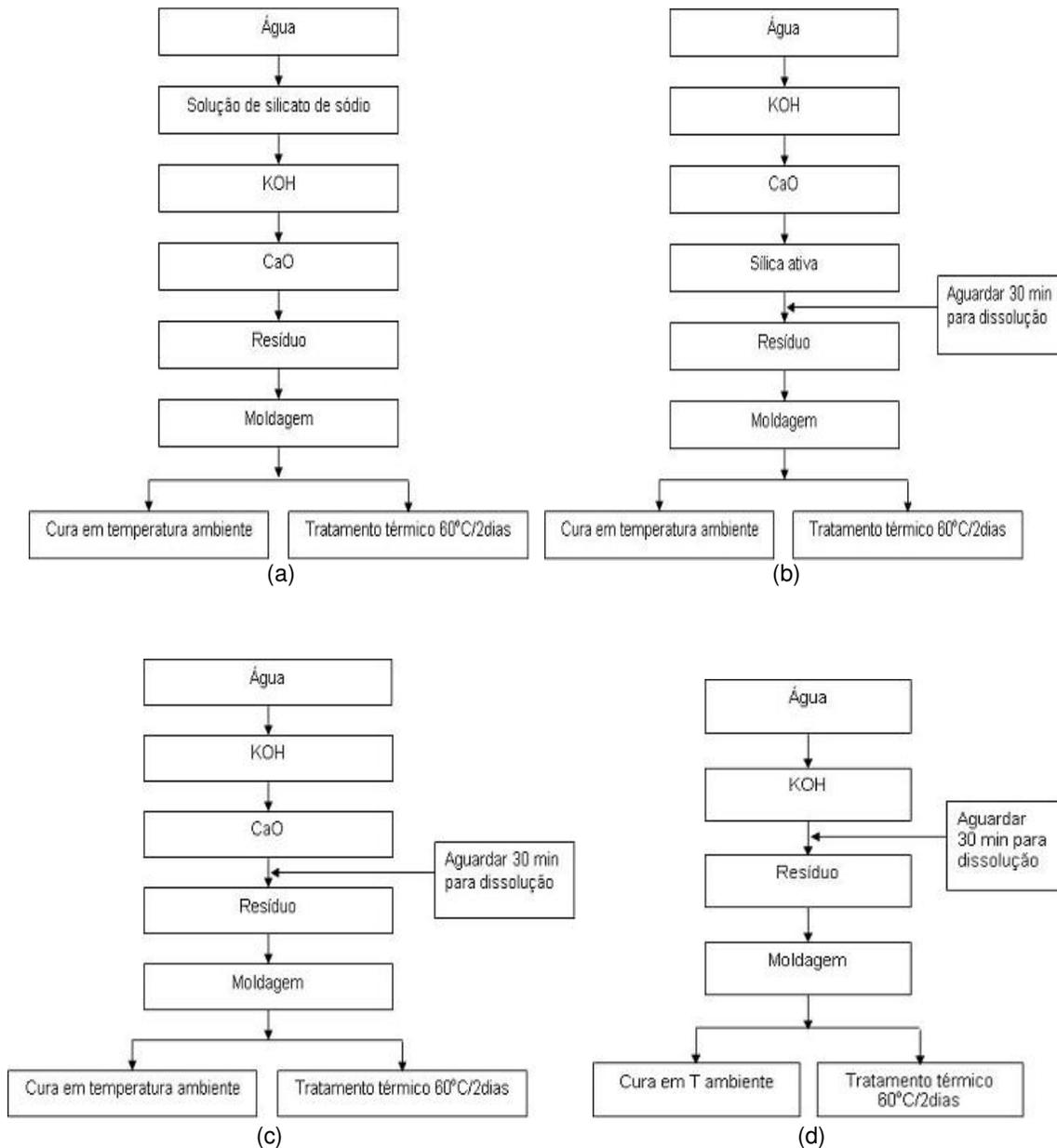


Figura 1. Fluxogramas para o preparo dos diferentes traços: (a) Geo1, (b) Geo2, (c) Geo3 e (d) Geo4.

Após o término do preparo dos quatro traços, as amostras foram então caracterizadas usando os seguintes métodos: Difração de Raios-X (XRD) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).

A Difração de Raios-X objetivou a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais. Foi utilizado um difratômetro PW 1710, da Philips, que utiliza a radiação $K\alpha - Cu$ com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. A avaliação foi realizada na faixa de 2θ compreendido entre 3° e 60° , com passo de $0,02^\circ$. Para realização desta análise, as amostras foram cominuídas até que 100% fossem passantes na malha de 200 mesh.

A Espectroscopia na Região do Infravermelho objetivou identificar as ligações químicas e fases presentes nos geopolímeros produzidos. Os espectros de FTIR foram obtidos através do equipamento Spectrum 1000, da Perkin Elmer. Em função da característica dos materiais foi utilizada a técnica de reflectância difusa com KBr como dispersante. Para a obtenção dos espectros foram realizadas 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 400 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e intervalo de 1 cm^{-1} . Para a análise, as amostras cominuídas (100% passante na malha de 200 mesh) e misturadas com KBr, na proporção de 1:100 (amostra: KBr).

3 RESULTADOS

A comparação dos sistemas curados em temperatura ambiente com os que foram submetidos à cura em temperatura de $60^{\circ}\text{C}/2$ dias mostrou uma melhor característica de secagem e de coesão. Baseado nesta característica, bem como na necessidade de secagem em estufa das amostras para realização dos ensaios de caracterização, a condição de cura em estufa foi selecionada para a caracterização dos materiais produzidos nos diferentes traços. Esta maior resistência inicial dos materiais curados em temperaturas da ordem de 40°C a 80°C é usualmente verificada na literatura, estando associada à secagem acelerada do material.⁽⁴⁾

Os difratogramas obtidos para os materiais Geo1, Geo2, Geo3 e Geo4 estão mostrados na Figura 2. Em todas estas figuras foram plotados em conjunto o padrão de difração do geopolímero produzido juntamente com o do resíduo utilizado como matéria-prima.

Para quantificação da extensão da reação de geopolimerização foram calculados dois parâmetros mostrados na Tabela 5. O primeiro parâmetro mediu a quantidade de fases amorfas e cristalinas nos materiais produzidos, utilizando a área associada a cada uma destas fases no difratograma e o programa Origin 7.1 para a determinação destas áreas. O segundo determinou a razão entre picos associados à caulinita e ao quartzo, permitindo verificar a extensão do consumo deste componente argiloso do sedimento. Neste caso, foram escolhidos os picos em 2θ iguais a $12,2^{\circ}$ e $26,6^{\circ}$, associados à caulinita e ao quartzo respectivamente.

Tabela 5. Medida da extensão da geopolimerização

Material	1º Parâmetro		2º Parâmetro
	% Amorfo	%Cristalino	$I_{12,2^{\circ}} / I_{26,6^{\circ}}$
Resíduo	38%	62%	0,32
Geo1	56%	44%	0,09
Geo2	70%	30%	0,11
Geo3	27%	73%	0,31
Geo4	38%	62%	0,22

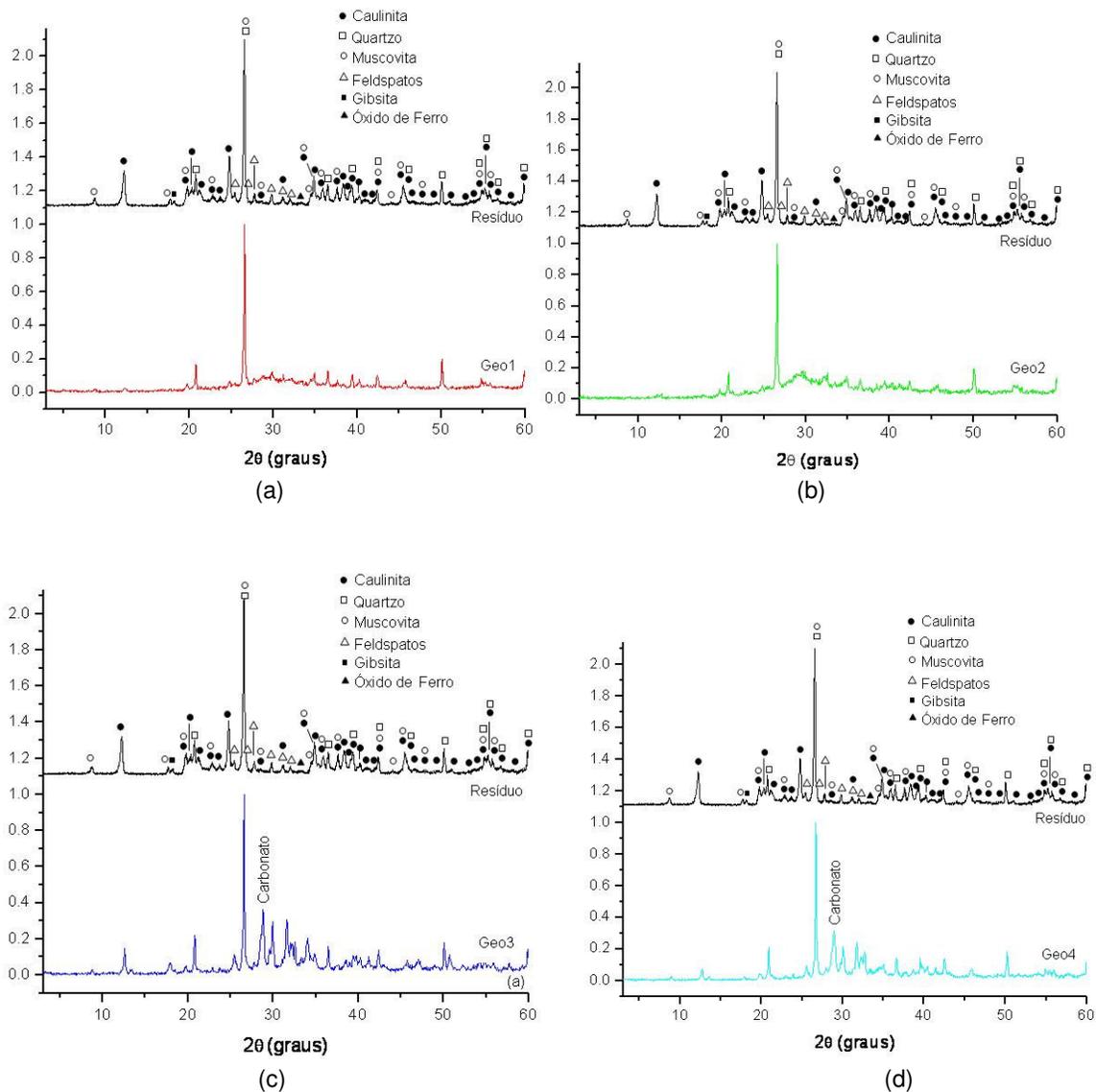


Figura 2. Difrátogramas obtidos em comparação com o resíduo para (a) Geo1, (b) Geo2, (c) Geo3 e (d) Geo4.

Os espectros de infravermelho para os sistemas em estudo estão mostrados na Figuras 3. Em todos os espectros os geopolímeros são mostrados juntamente com o espectro do resíduo.

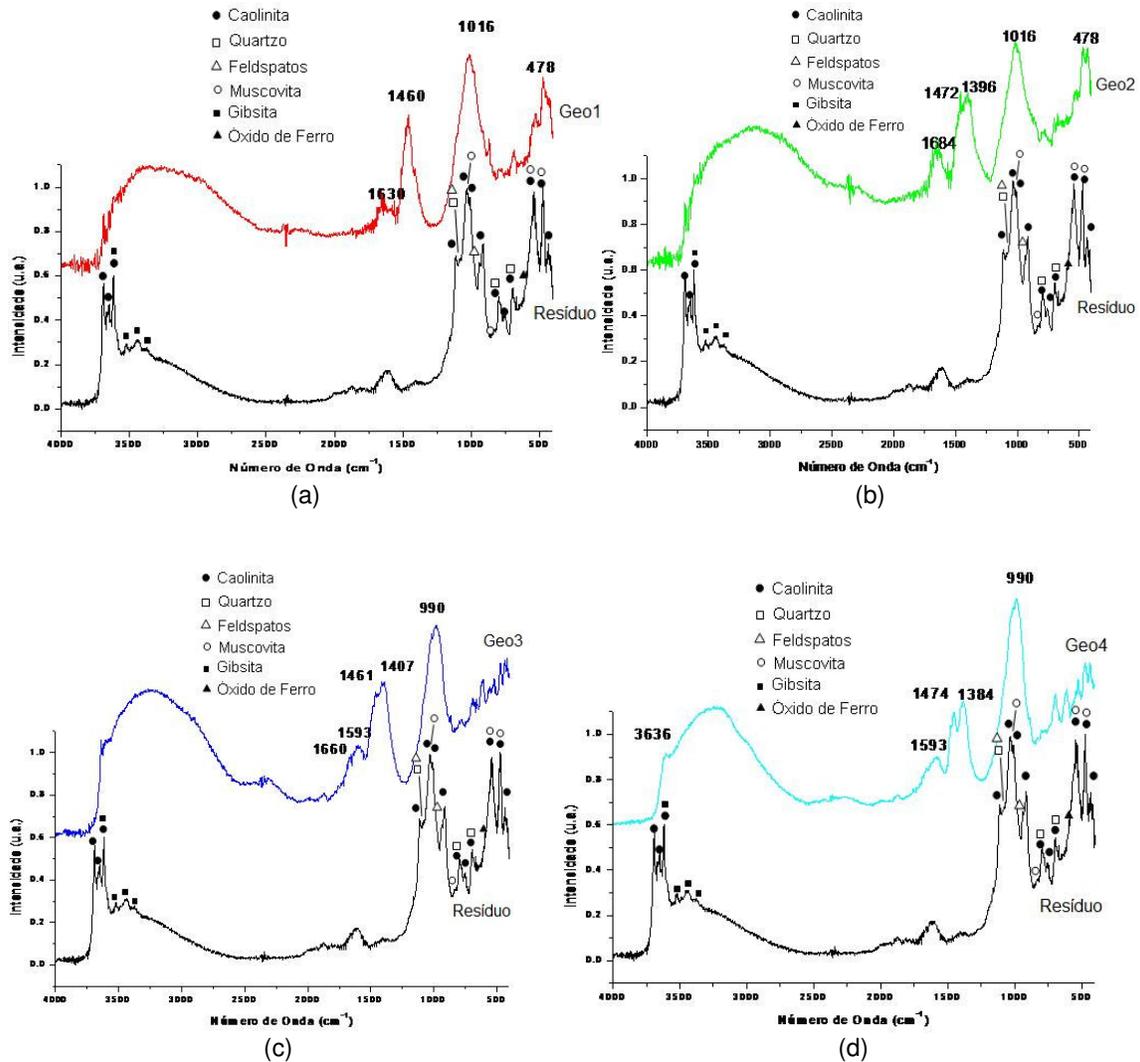


Figura 3. Espectros de infravermelho para (a) Geo1, (b) Geo2, (c) Geo3 e (d) Geo4.

4 DISCUSSÃO

Nos difratogramas obtidos para os geopolímeros Geo1 e Geo2 (Figuras 2a e 2b), observa-se um comportamento similar para os dois geopolímeros, com intenso desaparecimento de fases cristalinas e com simultânea formação de matriz amorfa centrada em 2θ aproximadamente 29° . Esta formação de um halo amorfo nesta região é característica da formação da rede polimérica após a reação de geopolimerização. Nos precursores amorfos (silicato de sódio e sílica ativa) esta região amorfa está centrada em 2θ da ordem de 22° (Figura 4) e após a reação observa-se o deslocamento verificado para 2θ entre 28° e 30° .⁽⁵⁾

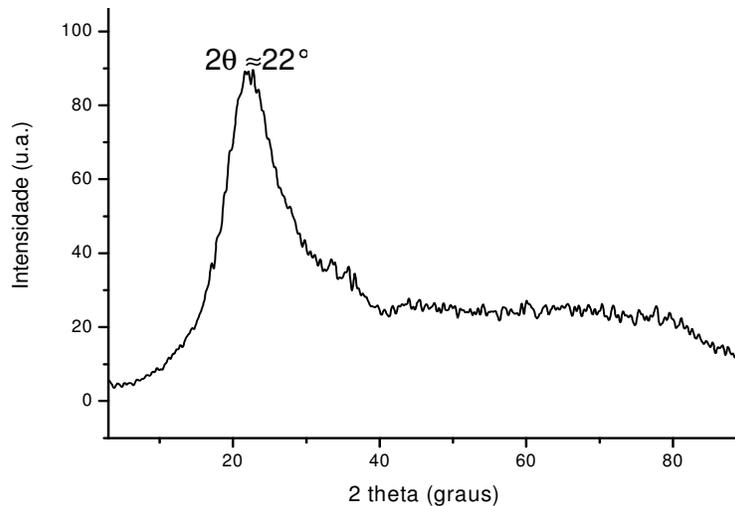


Figura 4. Padrão de difração amorfo da sílica ativa com pico centrado em 2θ da ordem de 22° .

Para os geopolímeros Geo3 e Geo4 (Figura 2c e 2d) os difratogramas refletem uma menor reatividade, com uma manutenção de grande parte dos picos associados às fases cristalinas. Identifica-se a formação de um halo amorfo na região de 28° e 30° , mas com intensidade bastante inferior à verificada para os Geo1 e Geo2 indicando uma menor extensão da reação geopolimérica nestes materiais. Observa-se, ainda, o aparecimento de picos na faixa dos carbonatos ($2\theta \approx 29^\circ$), usualmente oriundos da carbonatação dos álcalis utilizados como ativadores.⁽⁶⁾

Em todos os difratogramas, observa-se que os picos associados às fases quartzo, muscovita e feldspato aparecem tanto no padrão dos geopolímeros como no do sedimento da barragem, indicando menor reatividade destes compostos, que passam a atuar basicamente como material de reforço, podendo apresentar alguma reação geopolimérica superficial.^(3,6,7) No que diz respeito aos picos relativos à caulinita, verifica-se para os Geo1 e Geo2 o quase completo desaparecimento desta fase, enquanto que para os Geo3 e Geo4, estes picos apresentam-se bastante intensos.

Os resultados relativos às medidas de extensão da geopolimerização claramente refletem as considerações feitas anteriormente com a maior reatividade dos materiais Geo1 e Geo2. Deve-se observar que a manutenção ou aumento da cristalinidade verificada para os Geo3 e Geo4 está associada com a formação de carbonatos alcalinos cristalinos.

Os espectros na região do infravermelho obtidos novamente revelam similaridades entre os espectros dentro de dois grupos: Geo1/Geo2 e Geo3/Geo4. Em todos os gráficos, apesar da sobreposição, pode-se, ainda, observar a presença das vibrações associadas à caulinita, mostrando que em nenhum dos casos ela foi completamente consumida nas reações.

Importantes características dos espectros do geopolímero estão anotadas a seguir:⁽⁸⁾

- presença de água na estrutura do material resulta no pico alargado na região de $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ (estiramento OH) e na vibração na região em torno de 1650 cm^{-1} (dobramento H-O-H);
- a interrupção da estrutura cristalina com ligações Si-O-Al no mineral caulinita (810 cm^{-1}) resulta no geopolímero em uma série de picos de menor intensidade na região de $400-800\text{ cm}^{-1}$;

- a presença de carbonatação nas amostras resulta no aparecimento de picos na região de 1410 a 1470 cm^{-1} ;
- os picos verificados em 1016 cm^{-1} (Geo1 e Geo2) e em 990 cm^{-1} (Geo3 e Geo4) estão associados à formação de ligações Si-O-Si e Si-O-Al (estiramento assimétrico da rede polimerizada). O maior número de onda observado para os Geo1 e Geo2 é consequência de um maior grau de polimerização destas estruturas para estas amostras. O pico na região de 440 a 480 cm^{-1} é relativo ao dobramento nas ligações Si-O-Si;

Os padrões de difração e espectros de FTIR mostram que o quartzo, o feldspato e a muscovita praticamente não contribuíram com unidades SiO_2 e Al_2O_3 para a formação do geopolímero. Em função deste aspecto, a Tabela 4 de composição molar dos traços deve ser corrigida (Tabela 6) considerando esta situação observada. É interessante observar que apesar da caulinita estar sendo considerada na sua totalidade, os resultados mostraram que ela não reagiu completamente, resultando em ligeira variação do valor real em relação ao valor indicado.

Tabela 6. Valores de composição molar dos traços corrigida.

Razão Molar	Geo1		Geo2		Geo3		Geo4	
	Total	Corr.	Total	Corr.	Total	Corr.	Total	Corr.
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6,3	5,5	6,6	5,9	3,7	2,0	3,7	2,0
$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,3	0,5	0,3	0,5	0,4	1,0	0,4	1,0
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	12,6	12,6	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1

A correção dos valores, claramente demonstra a razão para a obtenção de maior extensão de reação para os sistemas Geo1 e Geo2. Estes dois traços apresentaram composição mais próxima dos valores recomendados para a reação completa^(7,8,9) (Tabela 7), podendo, ainda, serem ajustados para melhor adequação.

Tabela 7. Composição “padrão” do geopolímero.

Principais relação de óxidos	Razão Molar
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,3-4,0
$(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,3
$\text{H}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$	11

A análise desta tabela também justifica a verificação de intensa carbonatação nas amostras Geo3 e Geo4. Claramente identifica-se que existe um excesso de Na e K além do necessário para promover o balanço de carga devido à substituição do Si pelo alumínio na estrutura tetraédrica do geopolímero, conforme mostrado no modelo tridimensional,⁽⁸⁾ na Figura 5.

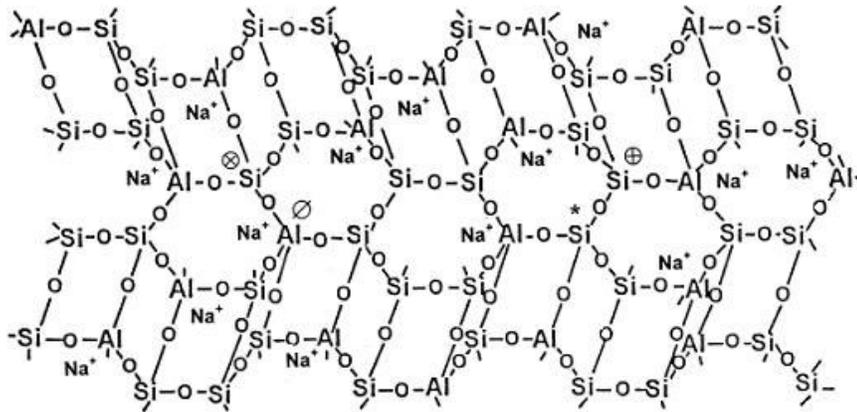


Figura 5. Estrutura tridimensional proposta para modelagem do poli(sialato) sódico, onde ⊗: sítio SiQ (3Al); *: sítio SiQ (2Al); ⊕: sítio SiQ (1Al); ∅: sítio AlQ(4Si).⁽⁸⁾

Baseado nos resultados, um resultado bastante importante deste estudo foi a possibilidade da reação geopolimérica sem a necessidade de tratamento térmico inicial no resíduo para conversão da caulinita em metacaulinita. Esta reação, associada à destruição do reticulado cristalino da argila, ocorre em temperatura da ordem de 500°C-700 °C, o que leva normalmente ao tratamento do material a 700°C por um tempo da ordem de 1 hora a 6 horas.⁽¹⁰⁾

5 CONCLUSÃO

O resíduo da barragem de sedimentação confirmou o seu uso potencial como matéria-prima para a obtenção de materiais baseados na estrutura do geopolímero. A partir da verificação do potencial de uso do resíduo sem qualquer tratamento térmico inicial em reações de geopolimerização, as características desejadas para os materiais poderão ser obtidas através da variação dos parâmetros de processo e composição.

Agradecimentos

Trabalho realizado com auxílio da FAPEMIG, CNPq e Capes.

REFERÊNCIAS

- 1 ALMEIDA, S. L. M. Aproveitamento de rejeitos de pedreiras de Santo Antônio de Pádua – RJ para a produção de brita e areia. Tese de Doutorado. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, 2001.
- 2 FRAZÃO, E. B. Panorama da produção e aproveitamento de agregados para construção. Disponível em: <http://www.cetec.br/agregados/plano_agregados> Acesso em: 30 de agosto de 2008.
- 3 DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: the current state of art. *Journal of Materials Science*, v. 42, p.2917-2933, 2007.
- 4 PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J. P. & JALALI, S. Investigations on mix design of tungsten mine waste geopolimetric binder. *Construction and Building Materials*, v. 22, p.1939-1949, 2008.

- 5 KRIVEN, W. M.; BELL, J. & GORDON, M. Geopolymer Refractories for the Glass Manufacturing Industry. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v. 25, p.57-79, 2004.
- 6 KOMNITSAS, K. & ZAHARAKI, D. Geopolymerization: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, v. 20, p.1261-1277, 2007.
- 7 KRIVEN, W. M.; BELL, J. & GORDON, M. Microstructure and Microchemistry of Fully-Reacted Geopolymers and Geopolymer Matrix Composites. *Ceramic Transactions*, v. 153, p.227-250, 2003.
- 8 BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D. & THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, v.2, p.309–317, 2000.
- 9 KHALE, D. & CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors affecting influencing its development: a review. *Journal of Materials Science*, v.42, p.729-746, 2007.
- 10 CIOFFI, R.; MAFFUCCI, L. & SANTORO, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinite residue. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 40, p.27-38, 2003.