



Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH

C. G. S. Severo¹, B. S Lira², D. L. Costa¹, R. R. Menezes³, G. A. Neves³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

²Unidade Acadêmica de Engenharia Civil – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

³Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

(Recebido em 28/06/2013; revisado em 02/07/2013; aceito em 05/07/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

A indústria da construção civil está entre os setores mais impactantes ao meio ambiente com danos provenientes desde a exploração de matérias primas até a geração de resíduos. A re-incorporação de resíduos industriais nesse setor traz uma alternativa de minimização dos impactos ambientais causados. Assim, este trabalho tem por objetivo o reaproveitamento de resíduos minerais para o desenvolvimento de sistemas geopoliméricos para aplicação na construção civil. O material desenvolvido é composto por resíduos do beneficiamento do caulim e resíduo de granito. Foi utilizado NaOH como ativador alcalino do sistema com proporção atômica 2Si:1Al:1Na. Um dos resíduo do beneficiamento do caulim calcinado a 650°C por 2 horas, atuando como agente precursor do geopolímero no material produzido. Os corpos de prova foram curados por 72h à temperatura ambiente e 72h em estufa à 100°C. Em seguida, foi realizada a caracterização do material através de análise química, difração de raios X, porosimetria por intrusão de mercúrio e resistência mecânica á compressão. Com base nos resultados foi constatado a eficácia da ativação alcalina na produção de corpos cerâmicos e que os melhores resultados mecânicos estão associados a uma maior quantidade de resíduo de caulim calcinado.

Palavras-chave: Ativação alcalina; resíduo de granito; resíduos de caulim; geopolímero.

Abstract:

Building industry is one of the most environmental damage of the commercial sector, due to the exploitation of raw materials and waste production. The incorporation of industrial waste in this sector brings an alternative to minimize these environmental impacts. Thus, this work aims the recycling of mineral waste to the production of geopolymeric systems for applications in the construction industry. The material developed is composed of wastes from the kaolin processing and granite sawing process. NaOH was used as alkaline activator in the ration 2Si:1Al:1Na. One of the kaolin wastes was fired at 650oC for 2 hours, acting as raw material for the production of geopolymer. The test specimens were cured at room temperature for 72h and at 100°C for 72h. Then, the material was characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, porosimetry of mercury intrusion and mechanical resistance to compression. Based on the results it was found the effectiveness of the alkaline activation in the production of ceramic bodies and that the best mechanical results are associated with the higher amount of fired kaolin waste..

Keywords: Alkaline activation; granite waste; kaolim processing waste; geopolymer.

1. Introdução

Os resíduos provenientes da indústria do beneficiamento de minerais quando não recebem o correto tratamento tem causado sérios problemas ambientais que vão desde a poluição do solo, ar e água até a desertificação. A reciclagem desses resíduos tem sido visto como uma alternativa de redução dessa problemática e ainda a valoração econômica desse material.

O aproveitamento dos rejeitos através de estudos capazes de detectar suas potencialidades e viabilizar sua seleção preliminar é encarado hoje como atividade complementar ao sistema produtivo, podendo contribuir para a diversificação dos produtos, diminuição dos custos finais, além de resultar em “novas” matérias-primas para uma série de setores industriais [1].

Nesse sentido, a tecnologia de ativação para a produção de geopolímeros vem se destacando como uma excelente alternativa a reciclagem de resíduos industriais, notadamente

*Email: cibelleguimaraes@yahoo.com.br (C. G. S. Severo)

cinzas volantes, escórias metalúrgicas e resíduos com elevado teor de metais pesado [2-5]. Nesses estudos os resíduos atuam tanto na forma de precursores do material geopolimérico como na de “carga”, sendo, esse último caso muito usado quando se deseja estabilizar o resíduo e imobilizar seus metais pesados.

Geopolímeros são materiais cimentícios que exibem excelentes propriedades de resistência à compressão, fluência, ataque ácido e pequena retração de cura [3,4], o que vêm despertando o interesse da comunidade científica, em virtude do grande potencial de aplicações que apresenta.

Neste contexto, a produção de argamassas geopoliméricas incorporando resíduos industriais vem se destacando nos últimos anos como uma maneira de produzir materiais para a construção civil com menores custos [6], mas também como uma excelente alternativa para o reaproveitamento de resíduos de forma economicamente viável.

Os dados da literatura evidenciam um enorme potencial tecnológico de incorporação dos resíduos minerais em argamassas geopoliméricas, o que, aliado ao elevadíssimo volume de resíduos gerados com o beneficiamento de rochas ornamentais e do caulim, destacam a enorme potencialidade tecnológica de usar os geopolímeros para o reaproveitamento/reciclagem desses resíduos minerais.

A indústria da mineração e beneficiamento de caulim produz milhares de toneladas de caulim, enquanto a indústria de mineração e beneficiamento de granitos é uma das áreas negócio mais promissoras do setor mineral. Entretanto, essas indústrias também produzem elevadas quantidades de resíduos. Os resíduos provenientes do beneficiamento do caulim apresentam frações granulométricas, dependendo da fase do processo de beneficiamento. Na primeira etapa do beneficiamento gera-se um resíduo grosseiro, contendo quartzo, mica, calcita, outras impurezas e também caulinita, enquanto que em etapas posteriores da purificação gera-se um resíduo mais fino, composto essencialmente por quartzo e mica finamente divididos e elevadas frações de caulinita [8].

Nesse sentido este trabalho tem por objetivo o reaproveitamento de resíduos do beneficiamento do caulim e da serragem do granito minerais para o desenvolvimento de corpos geopoliméricos com aplicações na construção civil.

2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados resíduos da indústria do beneficiamento do caulim e resíduo da serragem do granito (RG) proveniente da indústria Caulisa SA Juazeirinho, PB e GRANFUGI/AS, Campina Grande-PB, respectivamente.

O resíduo do beneficiamento de caulim é proveniente de duas etapas, o resíduo de fração grossa, gerado na primeira etapa do beneficiamento, denominado nessa pesquisa por fração grossa (RCG); e um resíduo mais fino, proveniente da etapa de purificação do caulim, denominado nesta pesquisa por fração fina (RCF). Os resíduos foram secos e moídos/desaglomerados em moinho de bolas. O RCG apresentou tamanhos de partículas inferiores a 1,2mm e superiores a 74µm e o RCF e o RG apresentaram granulometrias inferiores a 74µm e superiores a 45µm.

O ativador alcalino utilizado no processo foi o hidróxido de sódio (NaOH), como dispersante foi utilizado poliácido de amônio (NH₄OH) (Miracema Noudex).

A fração fina do resíduo do beneficiamento do caulim (RCFC) foi calcinado a 650°C por 120 minutos e utilizado como agente precursor para a produção do geopolímero.

Foram formuladas três composições, denominadas A, B e C, com teores variados de resíduos, conforme Tabela 1, e em seguida, determinado a quantidade de água necessária de acordo com o índice de consistência padrão descrito na NBR 13276 (ABNT, 2005) [9]. Os materiais foram misturados mecanicamente, adicionando-se água e ativador de modo a produzir formulações com a seguinte fração molar 2Si:1Al:1Na. Essa relação molar levou em consideração apenas o silício oriundo do RCFC.

Tabela 1. Composições utilizadas

| Amostras | RCFC ^a (%) | RCG ^b (%) | RG ^c (%) | Água ^d (%) |
|----------|-----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| A | 17 | 17 | 66 | 32,5 |
| B | 17 | 66 | 17 | 35 |
| C | 66 | 17 | 17 | 32,5 |

^aRCFC, resíduo de caulim fino calcinado, ^bRCG, resíduo de caulim grosso, ^cRG, resíduo de granito, ^dPorcentagem de água utilizada em relação a massa da mistura

Foram moldados corpos de prova manualmente em moldes cilíndricos com dimensões 2,5 x 5 cm (diâmetro x altura). Os moldes foram cobertos com um filme plástico. Após moldagem as amostras foram submetidas a uma cura em temperatura de 60°C em estufa por um período de 3 dias. Ao fim do período de cura, as amostras foram submetida ao ensaio mecânico de compressão simples (AG-10 100KN, Shimadzu). O ensaio de resistência à compressão foi realizado á uma taxa de 5 N/ s e se observou a tensão de ruptura de cada corpo-de-prova.

Após cura os corpos foram submetidos a caracterização por fluorescência de raios X (EDX 720, Shimadzu), difração de raios X (XRD 6000, Shimadzu) (radiação CuK α , tensão de 40kV, corrente de 30 mA), porosimetria por intrusão de mercúrio (Micromeritics, Auto Pore 9400, Micromeritics)

3. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nas análises químicas da amostras estudadas encontram-se na Tabela 2. Como pode ser observado todas as composições apresentam altos teores de SiO₂ e Al₂O₃ decorrente dos materiais alumino silicatos utilizados na composição.

As presenças de Fe₂O₃ e CaO estão provavelmente relacionadas aos constituintes do resíduo de granito, assim como a adição de granalha e óxido de cálcio como lubrificante e abrasivo no processo de corte/serragem do granito [8]. A amostra A apresentou a maior quantidade desses constituintes por conter a maior quantidade de RG. O sódio presente é decorrente do ativador alcalino utilizado na reação, pode-se observar a maior proporção de Na₂O presente na Amostra C, devido apresentar a maior quantidade do precursor (RCFC) e consequentemente mais ativador.

Tabela 2. Composições Químicas das amostras

| | Amostra A (%) | Amostra B (%) | Amostra C (%) |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| SiO ₂ | 46,4 | 51,0 | 46,4 |
| Al ₂ O ₃ | 26,5 | 36,8 | 38,1 |
| Na ₂ O | 4,2 | 2,4 | 9,0 |
| CaO | 4,6 | 1,3 | 1,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 9,1 | 2,6 | 2,3 |
| K ₂ O | 3,4 | 3,5 | 1,5 |
| MgO | 2,6 | 1,5 | 1,1 |
| Outros | 3,3 | 0,9 | 0,6 |

Os padrões de difração de raios X das composições estudadas podem ser observado na Figura 1, é pertinente a presença da mica e quartzo presentes no resíduos de caulim, a caulinita encontra é proveniente do RCG, e o feldspato do RG. esses resultados justificam o alto teor de alumina e sílica observados na análise química e ferro presente no RG respectivamente (Tabela 2).

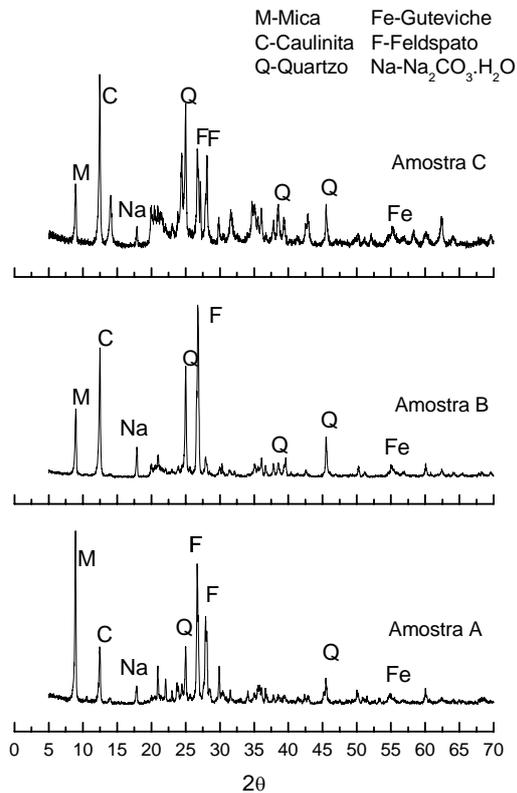


Figura 1. Difratoograma das amostras estudadas

Os resultados da difração por raios X evidenciam que as fases cristalinas presentes nos precursores se mantiveram após o processo de ativação alcalina, mas também destacam que novas fases surgiram, relacionadas a carbonatação do sódio presente nas amostras, o que é indicativo do desenvolvimento de efluorescência ou sub-efluorescências nessas composições.

A Figura 2 apresenta as curvas obtidas com a porosimetria de intrusão de mercúrio. Com base na Figura 2a pode-se observar que as amostras A, B e C, apresentaram concentração de tamanhos de poros (diâmetro equivalente) em 0,69 μm, 0,64 μm e 0,21 μm respectivamente. Este comportamento indica que a amostra C apresenta uma estrutura com menor tamanho de poros. A Figura 2b apresenta as curvas de volume cumulativo de intrusão do mercúrio para as amostras A, B e C, e confirma os resultados observados na Figura 2a, observando-se uma diminuição no tamanho dos poros da amostra C, enquanto as amostras A e B apresentaram praticamente a mesma distribuição de tamanhos de poros. Esses resultados podem estar associados a um maior desenvolvimento de material cimentante, que preencheu os poros ou ao fato da amostra C apresentar uma maior fração de material mais fino, que atuou como “filler” na microestrutura dos corpos produzidos.

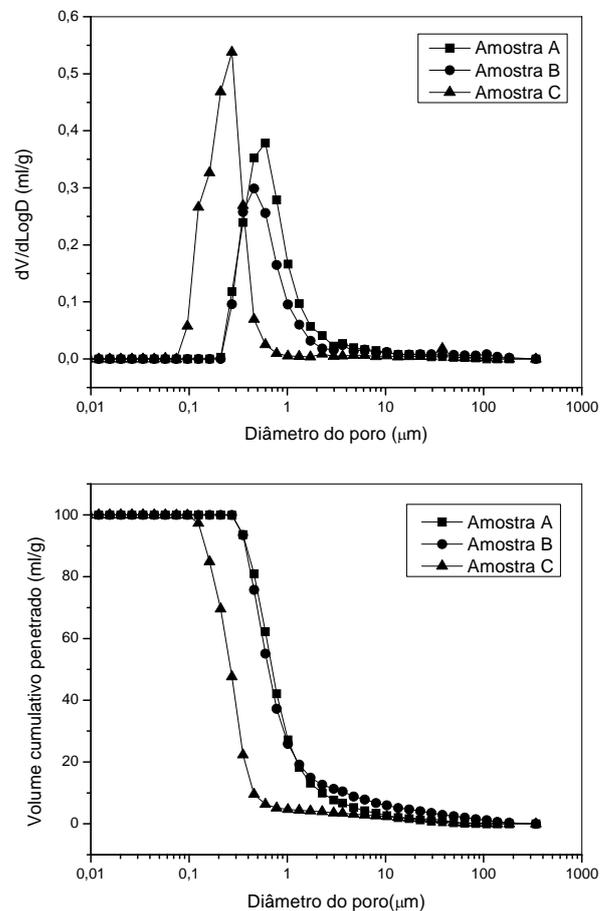


Figura 2. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio, a) curvas logarítmicas diferenciais e b) volume cumulativo de intrusão de mercúrio

A Tabela 2 apresenta os valores de resistência a compressão das amostras analisadas. Pode-se observar que amostra C apresentou valor de resistência significativamente superior aos das amostras A e B. Este comportamento esta

relacionada a sua microestrutura mais densa com menor tamanho de poros.

Tabela 2. Valores obtidos no ensaio de compressão simples

| | Amostra A | Amostra B | Amostra C |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| Resistência (MPa) | 1,85 | 1,08 | 3,14 |

Segundo a norma ABNT NBR 15812-1 [10], com relação à resistência à compressão, a argamassa deve atender ao valor mínimo de 1,5 MPa e máximo limitado à $0,7 \cdot f_{bk}$, referida à área líquida do bloco para alvenaria estrutural, onde f_{bk} trata-se da resistência característica dos blocos de alvenaria estrutural que segundo a ABNT NBR 15270-2 [11], deve ter um valor mínimo de 3MPa, para a resistência mínima características dos blocos a resistência mecânica máxima seria $0,7 \times 3,0\text{MPa}$ resultando em uma resistência máxima de argamassa de 2,1 MPa, quando esses blocos assumirem resistência maior o valor máximo da argamassa será maior.

Assim, pode-se observar que a amostra A e C apresentaram resistência maior que a mínima podendo ser utilizadas como argamassas para alvenaria de vedação. A amostra C apresenta valor maior que o máximo limitado podendo ser aplicada para argamassa estrutural. Enquanto que a amostra B não atingiu o limite mínimo de resistência à compressão simples.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que é possível a produção de corpos geopoliméricos utilizando resíduos do beneficiamento do caulim e do granito, que uma maior quantidade de RCFC favorece o desenvolvimento de maior resistência mecânica, com o desenvolvimento de microestruturas mais densas e com menor tamanho de poros.

Referências

- [1] Menezes, R. R., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Lira, H. L., Ferreira, H. C., Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 25, p 1149-1158, 2005.
- [2] Khale, D., Chaudhary, R., Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J Mater Sci*, v. 42, p.729-746, 2007
- [3] Komnitsas, K., Zaharaki, D., Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*, v. 20, p. 1261–1277, 2007.
- [4] Duxson, P, Fernandez-Jiménez, A., Provis, J. L, Lukey, G. C., Palomo, A., Van Deventer, J. S. J., Geopolymer technology: the current state of the art, *J Mater Sci*, v.42, p. 2917–2933, 2007.
- [5] Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J., Jalali, S., Alkali-activated binders: A review Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products, *Construction and Building Materials*, v. 22 p. 1305–1314, 2008.
- [6] Temuujin, J., Van Riessen, A., Mackenzie, K. J. D., Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars, *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 1906–1910, 2010.
- [7] Van Jaarsveld, J., Van Deventer, J. S. J., Lukey, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash - and kaolinite - based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, v. 89, p. 63 – 73, 2002.
- [8] Menezes, R. R, Almeida, R. R, Santana, L. N. L, Neves, G. A, Lira, H. L, Ferreira, H. C, Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. *Cerâmica*, v. 53, p. 192-198, 2007.
- [9] ABNT, NBR 13276, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência, Rio de Janeiro, 2005.
- [10] ABNT NBR 15812-1, Alvenaria estrutural — Blocos cerâmicos Parte 1: Projetos, Rio de Janeiro, 2010.
- [11] ABNT NBR 15270-2, Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural - Terminologia e requisitos, 2005.