

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES
GEOPOLIMÉRICOS A PARTIR DE RESÍDUOS DO PROCESSO BAYER**
**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF GEOPOLYMERS FROM
BAYER PROCESS WASTE**

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

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

Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

A utilização da lama vermelha como matéria-prima para geopolímeros mostra-se promissora, dado que esse resíduo industrial é um problema ambiental significativo. Neste artigo, foram fabricados diferentes ligantes geopoliméricos com razões de Davidovits de 1,27, 1,51, 1,8 e 2,03. As matérias-primas foram caracterizadas quimicamente, revelando uma presença significativa de materiais silico-aluminosos e a formação de novos minerais após a calcinação da lama vermelha. No ensaio de resistência à compressão, o material com melhor desempenho foi o que utilizou menos lama vermelha e, conseqüentemente, apresentou maior razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, atingindo um valor máximo de 29,21 MPa após 28 dias de cura.

Palavra-chave: Lama Vermelha; Geopolímero; Compressão; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

ABSTRACT

The use of red mud as a raw material for geopolymers appears promising, given that this industrial waste is a significant environmental problem. In this article, different geopolymeric binders were produced with Davidovits ratios of 1.27, 1.51, 1.8, and 2.03. The raw materials were chemically characterized, revealing a significant presence of aluminosilicate materials and the formation of new minerals after the calcination of red mud. In the compression strength test, the material with the best performance was the one that used less red mud and, consequently, had a higher $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, reaching a maximum value of 29.21 MPa after 28 days of curing.

Keywords: Red Mud; Geopolymer; Compression; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

INTRODUÇÃO

Os geopolímeros, materiais inorgânicos poliméricos, emergiram como uma alternativa promissora aos cimentos tradicionais a partir da década de 1980., suas propriedades e aplicações vêm sendo intensamente investigadas, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos sistemas cimentícios. A geopolimerização, processo de formação desses materiais, oferece a possibilidade de substituição parcial ou total do cimento Portland em diversas aplicações.^[1]

O cimento Portland, aglomerante tradicional na construção civil, cede espaço para os geopolímeros, materiais inovadores com menor impacto ambiental e maior versatilidade. Formados a partir de reações de materiais aluminossilicatos, os geopolímeros oferecem alta resistência, durabilidade e a possibilidade de utilizar resíduos industriais. Sua aplicação em concretos, argamassas e compósitos os posiciona como uma alternativa promissora para a construção sustentável, visto a menor emissão de CO₂ na sua produção.^[2]

Os materiais inorgânicos utilizados na produção de geopolímeros podem ter origem em fontes naturais, como argilas calcinadas, ou em resíduos industriais, tais como cinzas volantes, escória de alto forno e lama vermelha. A característica comum a essas matérias-primas é a presença de silicatos e aluminatos em sua composição, elementos essenciais para a reação de geopolimerização.

O mecanismo de formação dos geopolímeros envolve uma dissolução alcalina do precursor, promovendo a hidrólise e a dissolução da estrutura aluminossilicatada. As espécies aluminato e silicato liberadas, sob condições alcalinas, sofrem reações de condensação, formando um gel tridimensional com estrutura tetraédrica. A evolução desse gel, através de processos de polimerização e reticulação, culmina na formação da matriz geopolimérica, caracterizada por uma rede tridimensional de ligações Si-O-Al.^[3]

A Figura 1 esquematiza a formação de geopolímeros, os cátions dos metais alcalinos da solução, participam na ordenação das moléculas de água, na solubilização das espécies e no processo de nucleação.

MATERIAIS E MÉTODOS

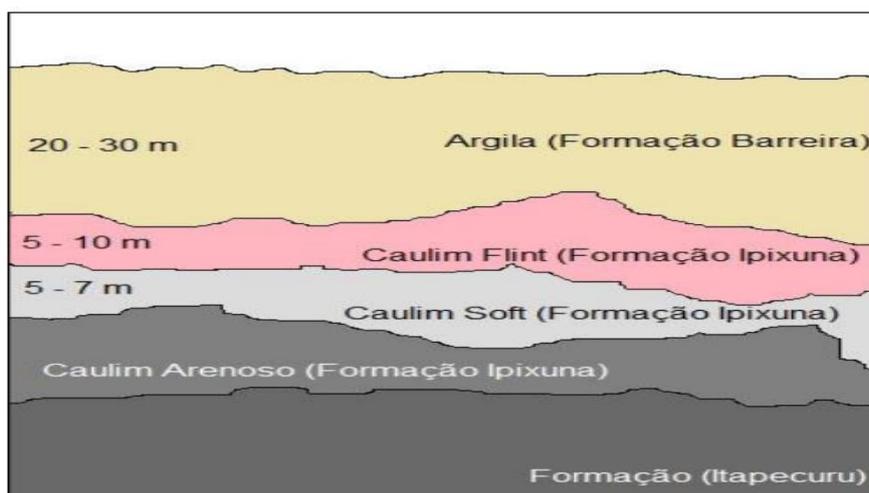
Matéria prima Geopolimérica- Lama Vermelha e Caulim Soft

A lama vermelha utilizada neste estudo foi proveniente da refinaria de alumina Hydro Alunorte SA. Este resíduo, gerado na etapa de clarificação do processo Bayer na produção de alumina, também é conhecido como resíduo de bauxita (RB). Esse rejeito possui partículas com tamanho médio inferior a 10 μm e algumas partículas com diâmetro maior que 20 μm também estão presentes. É um material alcalino, tixotrópico, e possui elevada área superficial em torno de 13-16 m^2/g com uma densidade real de 3,30 g/cm^3 .^[6]

A lama vermelha em natura (LV- Natura) seguiu para tratamento térmico, onde foi calcinada em fornos nas temperaturas de 600°C (LV-600), 800°C (LV-800) e 1000°C (LV-1000).

O Caulim Soft (macio) é originário da mina Imerys rio capim sendo tirado da camada da formação Ipixuna localizada abaixo da camada de Caulim Flint, em geral esta matéria prima fica localizado a uma profundidade de 35 metros e sua camada tem em média 6 metros de profundidade, a Figura 3 ilustra o esquema geológico da formação de caulim.

Figura 3: Formação geológica do Caulim Soft



Fonte: Carneiro ^[7]

Em seguida o caulim seguiu para tratamento térmico onde foi calcinado em uma temperatura de 800 °C durante 2 horas. As matérias primas in natura passaram por análise granulométrica no granulometro a laser de marca Fritsch Analysette 22 Micro tec plus.

Formulação dos Ligantes Geopoliméricos

A Figura 4 ilustra o fluxograma de todas as etapas para a síntese dos geopolímero a base de caulim soft e lama vermelha. Os geopolímero foram formulados a base de lama vermelha (com e sem calcinação) e caulim calcinado a temperatura de 800 °C (Metacaulim), A Tabela 1 apresenta as composições do geopolímero (em % de massa) onde as composições foram formuladas de modo a obter razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais a 1.27, 1.51, 1.8 e 2.03 (Resultados com base na análise de FRX).

Figura 4: Fluxograma das etapas de elaboração do geopolímero a base de caulim soft e lama vermelha

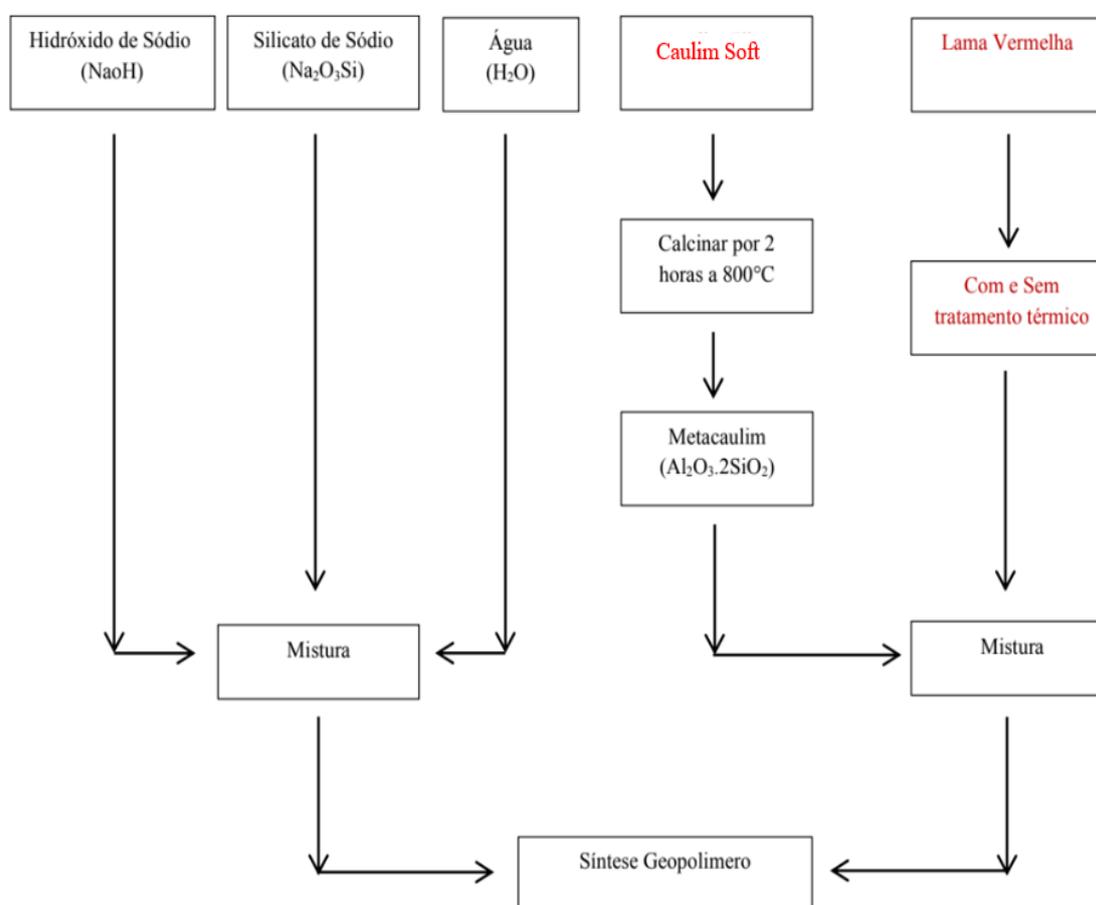


Tabela 1: Formulação entre a Lama Vermelha e o caulim para obtenção do geopolímero

Geopolímero	Lama Vermelha (%)	Caulim (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
A	88,4	11,6	1,27
B	65,3	34,7	1,51
C	34,6	65,4	1,8
D	10	90	2,03

As composições foram preparadas em um misturador mecânico e conformadas em moldes cilíndricos de 100 mm de altura e diâmetro de 50mm.

Caracterização Química

Para cada análise de DRX foi utilizado a porta amostra. Este tipo de porta amostra recebe aproximadamente 1g de amostra. A amostra é prensada manualmente até que sua superfície fique lisa e plana, depois é analisada no 69 difratômetro Panalytical XPERTPRO com goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta), do instituto de Mineralogia da Martin Luther Halle Wittenberg (Alemanha), equipado com o acelerador X – Celerator, com anodo de cobre (λ CuK α 1 = 1,54060 nm), com gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40mA.

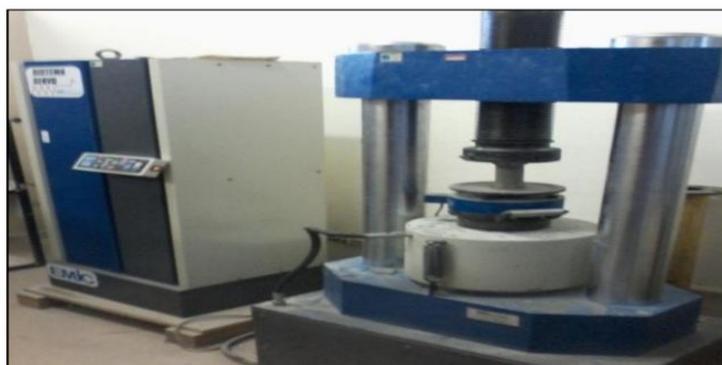
Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5,0° a 75,0 2 θ . A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software High Score Plus. Para a Fluorescência de Raio-x as análises foram realizadas no aparelho de fluorescência Philips pw 1390. A tensão aplicada é de 60 kV e 30 mA.

Ensaio de Compressão

Os parâmetros utilizados para os ensaios de resistências à compressão dos geopolímero estão de acordo com Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABTN)- NBR 7215/1996. Entretanto, a NBR foi elaborada para ser aplicada em argamassas de cimento; no entanto, as amostras que receberam a ativação alcalina foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão para esta pesquisa, visto que nós geopolímero não se utilizou areia e foram moldados apenas com a pasta geopolimérica sem a utilização de qualquer agregado.^{[8] [9]}

Após a formulação os corpos de provas foram curados em temperatura ambiente durante o tempo de 24 horas, 7 dias e 28 dias. Os corpos de provas foram ensaiados em uma prensa modelo Emic SSH300 evidenciada na Figura 5.

Figura 5: Prensa Emic SSH300



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta o resultado da análise granulométrica das matérias primas.

Tabela 2: Diâmetro médio das partículas das matérias primas

Matéria-Prima	D₅₀ (µm)
Caulim Soft	67
Lama Vermelha	9,8

O tamanho das partículas é fundamental para extensão da dissolução de aluminossilicato, com diâmetro médio muito elevado, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “filler”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação.^[10]

A Tabela 3 e 4 apresenta o resultado da fluorescência de raio-X da Lama vermelha e do Metacaulim, respectivamente.

Tabela 3: Composição Química do resíduo lama vermelha em porcentagem

Óxidos	Composição (%)
SiO₂	21,904
Al₂O₃	32,22
CaO	3,697
Fe₂O₃	23,977
Na₂O	9,321
TiO₂	3,139
P₂O₅	0,554
Outros	5,188

A lama vermelha apresenta teores de 21,904% de SiO₂ e 32,22% de Al₂O₃ indicando que há valores representativos de Al e Si em sua composição contribuindo para a síntese geopolimérica.

Tabela 4: Composição química do Metacaulim em porcentagem

Óxidos	Composição (%)
SiO₂	53,36
Al₂O₃	43,58
CaO	0
Fe₂O₃	0,6
Na₂O	0,33
TiO₂	1,51
P₂O₅	0,13
Outros	0,49

O metacaulim apresenta valores baixos de Ferro e Titânio o que caracteriza uma coloração característica branca e alta pureza. Além disso possui alto teores de silício e alumínio que ficaram disponíveis para a geopolimerização. [11]

O difratograma mostrado na Figura 6-a apresenta o resultado do ensaio na lama vermelha in Natura junto a Tabela 5 que fornece o percentual de cada mineral presente. A fase mais abundante na lama vermelha é a hematita, com 44,2%. Isso é consistente com a natureza da lama vermelha, que é um resíduo da produção de alumina e geralmente contém altos teores de óxidos de ferro. O mesmo ocorre com a Gibbsita que consiste em 8,4% da amostra, indicando que a lama ainda contém uma quantidade significativa de alumina não extraída durante o processo de refino.

Tabela 5: Percentual Mineralógico da Lama Vermelha

Mineral	Composição (%)
Hematita	44,2
Goethita	21,9
Sodalita	20,4
Gibbsita	8,4
Anatásio	3,8
Amorfo	13

A Figura 6-b mostra o difratograma da lama vermelha calcinada em diferentes temperaturas: 600°C (LV-600), 800°C (LV-800) e 1000°C (LV-1000). a calcinação da lama vermelha acima de 600°C gera o desaparecimento da

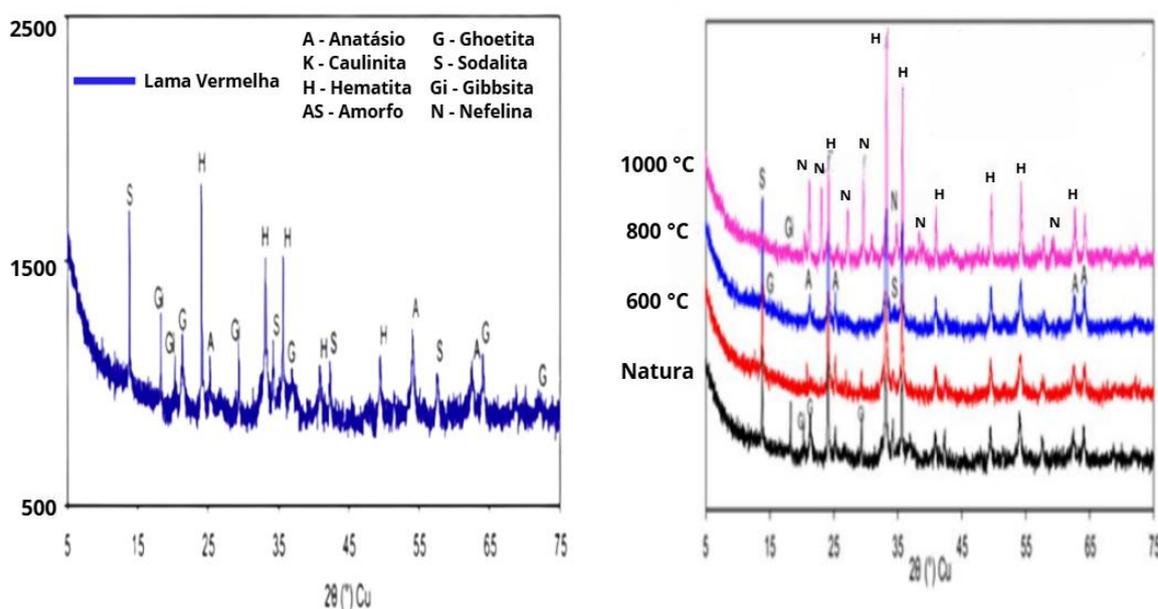
Gibbsita presente na lama vermelha em natura. A lama vermelha em natura possui um teor de 44,2% de hematita com a calcinação em 600 e 800°C, tem-se o aumento do teor para 71,5 e 84% respectivamente. A partir da temperatura de 1000 °C há o surgimento do mineral nefelina que é amplamente utilizada na produção de cerâmicas. A Tabela 7 mostra o percentual mineralógico para as amostras calcinadas. [12]

Tabela 7: Percentual mineralógico da Lama vermelha calcinada

Amostra/Mineral	LV-600	LV-800	LV-1000
Hematita	71,5	84,0	39,2
Sodalita	18,8	0,9	---
Goethita	0,6	6,1	---
Gibbsita	---	---	---
Anatásio	4,1	3,4	---
Amorfo	5,0	5,6	2,7
Nefelina	---	---	58,1

A partir de 600°C, a lama vermelha se transforma, passando de um estado cristalino para um amorfo. Essa mudança estrutural abre caminho para uma geopolimerização eficiente.

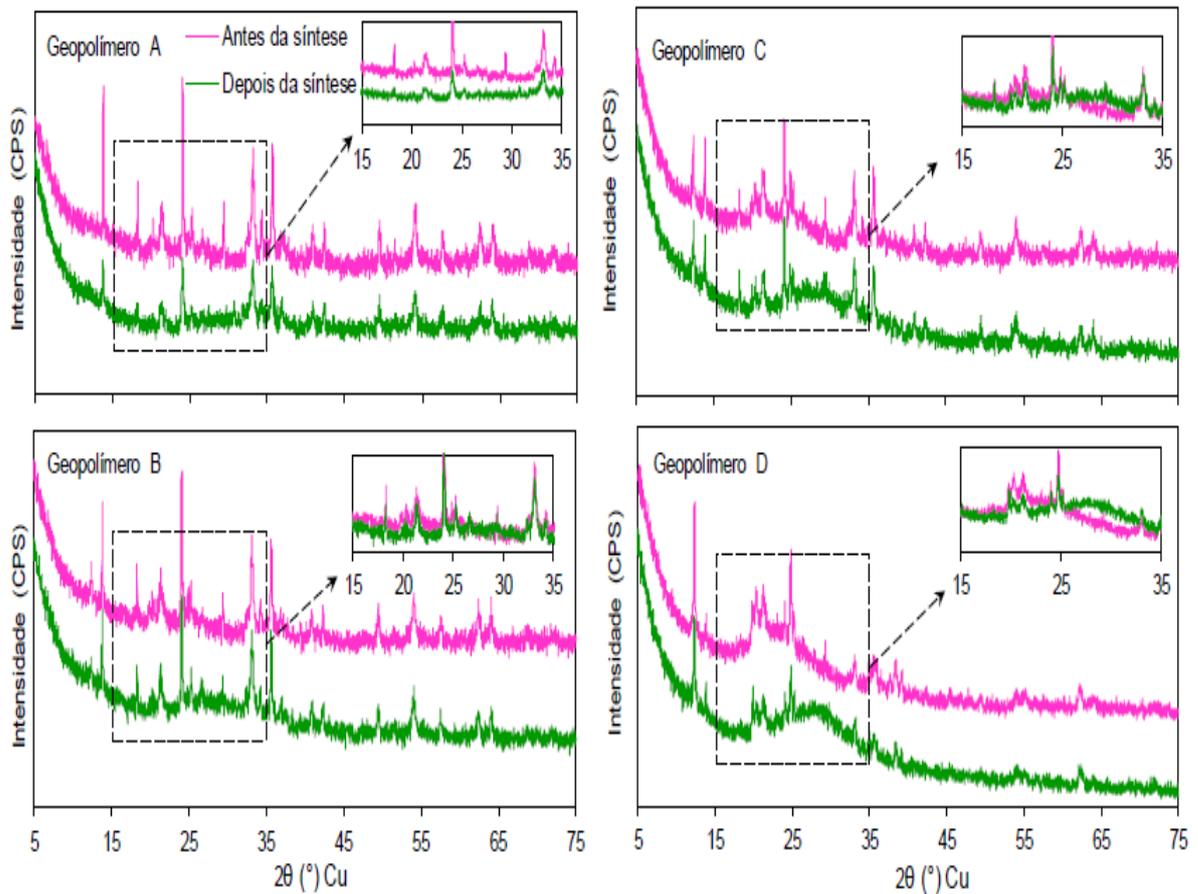
Figura 6: a) Difratoograma da Lama Vermelha in natura b) LV em Diferentes temperaturas



Para investigar a relação entre a estrutura interna dos geopolímeros e suas propriedades mecânicas, é importante considerar a formação e o comportamento dos halos observados em análises de difração de raios X (DRX). um geopolímero que apresenta um halo mais bem formado e mais definido tende

a possuir zonas amorfas maiores, o que sugere uma maior ocorrência de reações de ativação alcalina. Essas zonas amorfas são fundamentais para o desenvolvimento da matriz do geopolímero, já que são indicativas de uma maior reatividade dos componentes iniciais. A Figura 7, apresenta o resultado da análise DRX para os geopolímeros A, B C e D com a seta mostrando o halo antes e após a síntese.^[13]

Figura 7: DRX do geopolímero A e B antes e depois da Geopolimerização



Observa-se um maior grau de amorfização nos geopolímeros C e D, caracterizado com um arredondamento dos picos ^[14]. Após o tempo de cura os corpos de prova passaram para o ensaio de compressão onde os resultados estão expressos nos Gráficos 1, onde mostra a razão de Davidovít ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), onde 1,27, 1,51 1,8 e 2,03 representam os geopolímeros A, B C e D respectivamente. O Gráfico 2 apresenta o mesmo resultado em função da composição de lama vermelha.

Gráfico 1: Ensaio de resistência a compressão do geopolímero a base de caulim soft e lama vermelha

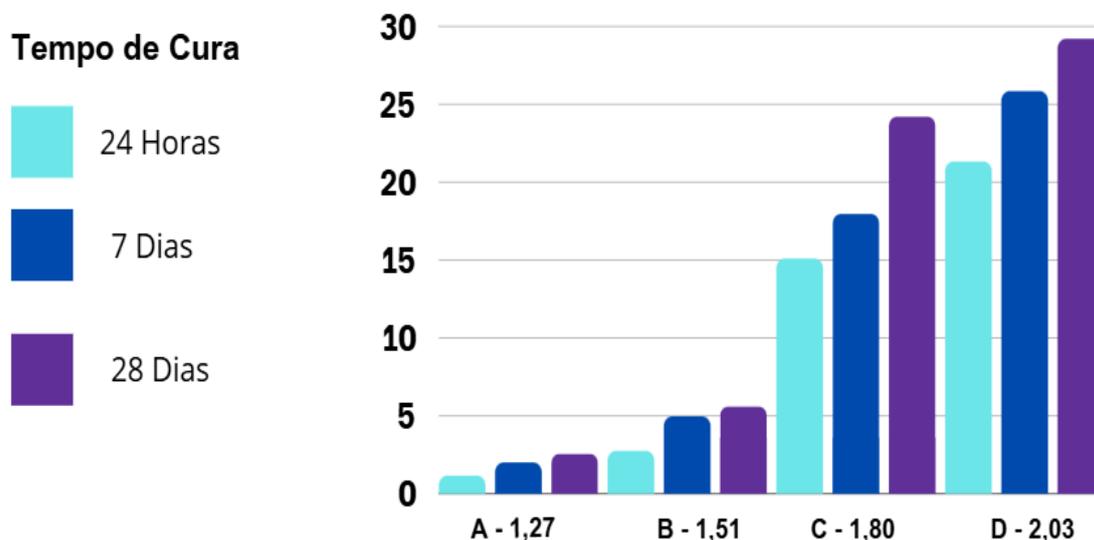
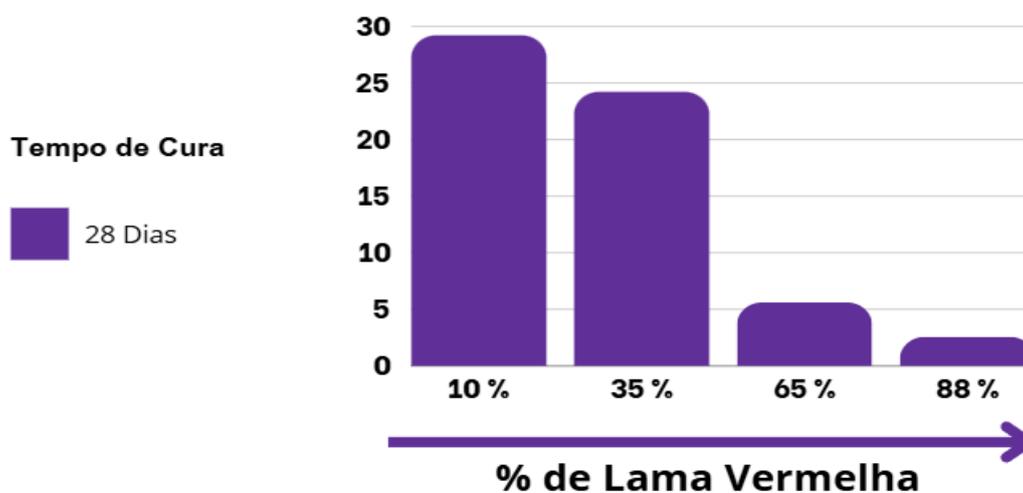


Gráfico 2: Ensaio de resistência a compressão em relação a composição de lama vermelha



Geopolímeros de lama vermelha com razão de 1,8 a 2,03 de SiO₂/Al₂O₃, apresentaram melhor comportamento de resistência mecânica que os geopolímeros com baixa razão de SiO₂/Al₂O₃. Geopolímero D com razão de 2,03 apresentou alta resistência a compressão nos valores de 21,33 MPa; 25,85 MPa e 29,21 MPa em 24 horas, 7 dias e 28 dias de cura respectivamente a temperatura ambiente. Pelos resultados da figura 4.12 o geopolímeros C (1,8 de SiO₂/Al₂O₃) e D (2,03 de SiO₂/Al₂O₃) atingiram resistência superior a resistência do concreto Portland convencional de 28 dias de cura.

CONCLUSÃO

A pesquisa produziu materiais geopolimérico a partir de resíduos industriais que continham aluminossilicatos amorfos em sua composição. Realizou-se as sínteses com baixas emissões de carbono, em comparação com aglomerantes convencionais. Os geopolímero a base de caulim soft e lama vermelha apresentaram melhor resistência a compressão para as razões de 1,8 a 2,03 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém deve-se manter uma razão equilibrada para não comprometer a estrutura e resistência o geopolímero.

REFERÊNCIAS

- [1] DERING, Eduardo; FACHINI, Daniela; CERRI, José Alberto; ARAÚJO, Márcia Silva de. Estudo do comportamento mecânico e reatividade de aglomerante alternativo a base de fração vermelha de resíduo de construção e demolição, cal, sílica ativa e cimento Portland. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 2012.
- [2] VALENTE, Marco; SAMBUCCI, Matteo; SIBAI, Abbas. Geopolymers vs. Cement Matrix Materials: how nanofiller can help a sustainability approach for smart construction applications.: a review. *Nanomaterials*, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 1-34, 5 ago. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano11082007>.
- [3] VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J. "The potential use of geopolymer materials to immobilise toxic metals" *Theory and applications.*, (2005).
- [4] SHIMANO, S., KOGA, T., "Utilization of red mud as raw material for the cement industry". *Light Metals*, pp.53-68, 1979.
- [5] WAO – World Aluminium Organization, <http://www.world-aluminium.org> . Acessado em junho de 2024.
- [6] PARAMGURU, R.; RATH, P.; MISRA, V., 2005, Trends in red mud utilization -A review. *Min. Process. Extract. Metall. Rev.*, 26, (1)
- [7] CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. de; NEVES, R. F. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, SciELO. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/GGh5Pr5KcZtPPTxtL9vJXRq/#>. Acesso em: 23 abr. 2024.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2005.
- [10] KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. *Minerals Engineering*, 20 (2007).
- [11] Santos, P. de S. Tecnologia de argilas. Vol 2. São Paulo Edgard Blucher Ltda
- [12] MOREIRA, M.D. Aplicações dos Minerais e Rochas Industriais. Salvador: Sociedade Brasileira de Geologia, 1984.
- [13] SALIH, M A.; ABANG, A. A. A.; FARZADNIA, N. Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste. *Constr Build Mater*. 2014.