

Geopolimerização de lama vermelha: influência da concentração de naoh na síntese à temperatura ambiente

Red mud geopolymerization: the influence of naoh concentration in the synthesis at room temperature

Woshington Silva Brito¹, Lêda de Azevedo Racanelli²,
José Antônio da Silva Souza¹

¹ UFPA/ITEC/PRODERNA – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

² UFPA/ITEC/PPEQ – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil.
e-mail: wsbrito3@gmail.com, lbsracanelli@hotmail.com, jass@ufpa.br

RESUMO

A lama vermelha, resíduo do processo Bayer, vem se mostrando adequada na reação de geopolimerização. A concentração do ativador influencia no desempenho mecânico dos geopolímeros. A pesquisa tem como objetivo avaliar o desempenho mecânico dos geopolímeros com razão de Davidovits ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 2,09, 1,66 e 2,03 sintetizados com diferentes concentrações molares de NaOH (5, 10, 15, 30 e 40 Molar) no ativador. O ensaio de resistência mecânica à compressão foi realizada com 24 horas, 7 e 28 dias de cura dos geopolímeros. A reação de geopolimerização foi conduzida à temperatura ambiente de 28°C. Como ativador utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) alcalino 10 Molar. O geopolímero à base de metacaulim de razão de 2,09 apresentou melhor resistência mecânica, seguido do material com 10% lama vermelha e 90% metacaulim, 50% metacaulim e 50% lama vermelha com razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2,03 e 1,66 respectivamente. Em seguida os materiais passaram por caracterizações de FRX, DRX, análise granulométrica a laser, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS tanto da matéria prima quanto dos fragmentos geopoliméricos. Portanto, a geopolimerização da lama vermelha apresentou grande potencial para a produção de materiais geopoliméricos

Palavras-chave: lama vermelha, geopolímero, concentração de NaOH

ABSTRACT

The red mud residue of the Bayer process has proved to be adequate in the geopolymerization reaction. The concentration of the activator influences the mechanical performance of the geopolymers. The aim of this research was to evaluate the mechanical performance of Davidovits ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) geopolymers of 2.09, 1.66 and 2.03 ratio synthesized with different NaOH molar concentrations (5, 10, 15, 30 and 40 Molar) on the activator. The mechanical strength test was performed at 24 hours, 7 and 28 days of curing the geopolymers. The geopolymerization reaction was conducted at room temperature of 28°C. Sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na_2SiO_3) 10 Molar were used as the activator. The geopolymer based on metakaolin of 2.09 showed better mechanical resistance, followed by the material with 10% red mud and 90% metakaolin and 50% metakaolin and 50% red mud. with 2.03 and 1.66 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios, respectively. In sequence, the materials were characterized by XRF, XRD, laser particle size analysis, scanning electron microscopy (SEM) and EDS of both raw material and geopolymer fragments. Therefore, the geopolymerization of the red mud presented great potential for the production of geopolymeric materials.

Keywords: red mud, geopolymer, concentration of NaOH.

1. INTRODUÇÃO

A lama vermelha é o resíduo do processamento de bauxita para a produção de alumina, sendo um resíduo alcalino [1].

A bauxita ocupa a terceira posição de recursos naturais em volume produzido no Brasil, com cerca de

37 milhões de toneladas anuais. Em um panorama global, a produção brasileira de bauxita em 2015 ocupa o terceiro lugar, concentrando a produção principalmente no estado do Pará [2]. Entre 0,3-1,0 tonelada de lama vermelha são gerados para cada tonelada de alumínio produzido. Cerca de 10,6 milhões de toneladas de lama vermelha cáustica são descartadas anualmente durante os últimos anos no Brasil, enquanto a geração mundial atinge mais de 117 milhões de toneladas por ano [3].

Os geopolímeros são sintetizados a diferentes temperaturas pela ativação alcalina de aluminossilicatos derivados de minerais naturais, argila calcinada ou subprodutos industriais. Geralmente, esta ativação é realizada com metacaulim e silicatos de sódio ou de potássio. Considerados como ligantes inorgânicos atingem boa resistência a altas temperaturas e à degradação de ácido, bem como boas propriedades mecânicas. Sendo assim, é uma alternativa atraente ao cimento do tipo Portland, e seu uso permite a reciclagem de grandes quantidades de resíduos industriais. As propriedades mecânicas dos materiais geopoliméricos dependem do cátion alcalino (Na^+), da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ conforme utilizada por Davidovits e das condições com que a reação ocorre [4,5].

Alterar a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em geopolímeros permite assim a síntese de materiais com diferentes estruturas. O mecanismo de geopolimerização é particularmente difícil devido à cinética da reação. No entanto, a maioria dos autores concorda que o mecanismo envolve a dissolução, seguida de policondensação de gel [6].

Estudos mostraram que as forças mecânicas dos geopolímeros aumentam com a elevação da temperatura de calcinação do caulim para gerar metacaulim, no entanto a temperatura ideal para a calcinação do caulim é de cerca de 700 °C por 2 horas [7,8].

A ativação alcalina de resíduos, especialmente aqueles oriundos de atividades industriais ou de mineração que possuem em sua composição os aluminossilicatos, tem se tornado uma importante área de pesquisa. O atrativo é a possibilidade de se usar esses materiais para sintetizar cimentos economicamente mais viáveis e ecologicamente corretos, dessa forma propiciam novas oportunidades para a produção de cimentos geopoliméricos especiais com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelo Portland comum [9].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O resíduo lama vermelha foi coletado na etapa de clarificação do processo Bayer após sofrer a lavagem pra recuperação de NaOH. Esse resíduo foi utilizado como fonte de Si e Al na síntese de geopolímero. Além da lama vermelha foi utilizado também como fonte de Si e Al o metacaulim produzido pela calcinação de caulim em temperatura de 600°C por duas horas.

Para as análises da estrutura cristalina da Lama Vermelha, do caulim e do metacaulim foi utilizado difratômetro de raios X (DRX) de marca *Bruker LyuxEye*. Radiação $\text{Cu}(\text{K}\alpha_1=1,540598\text{Å})$, faixa angular (2θ) = 5-75°, voltagem do tubo = 40 kV, corrente do tubo = 40 mA, fenda divergente = 0,6mm, fenda Soller = 2,5°, Filtro $\text{K}\beta$ de Ni. A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de 0,02° e o tempo por passo 0,2s. Para as análises químicas usou-se fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento da marca *Axios Minerals (PANalytical)*, com tubo de raios – X cerâmico e ânodo de ródio. Pesou-se cerca de 2 g de parafina e foram transferidos para um Becker de 10 cm^3 para homogeneização. Depois a mistura foi prensada a 8 toneladas por 8 segundos, para a análise qualitativa foi usado diafragma de Tungstênio, já a análise quantitativa dos elementos menores foi necessário utilizar pastilhas feitas por fusão alcalina da amostra, onde foram pesados 0,5 g de amostra, 1,5 gramas do fundente metaborato de lítio e 1,5 grama do fundente tetraborato de lítio, a mistura foi homogeneizada e transferida para cadinho feito de liga de platina, e levado à mufla a 1000°C por 15 minutos. A Lama Vermelha e o metacaulim possuem um d_{50} de 28 e 67 μm respectivamente, medidos em analisador a laser de marca *Fritsch Analysette 22 Microtec plus*. Formulou-se geopolímero a base de lama vermelha e metacaulim com razão de 2,03, 2,09 e 1,66 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 1 apresenta a composição do geopolímero estudado com sua respectiva razão.

Tabela 1: Composição formulada entre a Lama Vermelha e o metacaulim para obtenção do geopolímero.

GEOPOLÍMERO	LAMA VERMELHA (%)	METACAU LIM (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
A	10	90	2,03
B	50	50	1,66

C

-

100

2,09

% - Em massa

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) micropérola (Neon, 97% pureza). Também se usou solução de silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) (Manchester Química do Brasil S.A., SiO₂/Na₂O = 3,2). A Tabela 2 apresenta a composição do ativador.

Tabela 2: Concentração molar e proporções da solução ativadora

ATIVADOR:	NaOH	Na ₂ SiO ₃
	10	10
CONCENTRAÇÃO MOLAR:	15	10
	30	10
	40	10
PROPORÇÃO (NaOH: Na ₂ SiO ₃):	1:3 EM MASSA DE SOLUÇÃO	

As composições foram preparadas em misturador mecânico e conformadas em moldes cilíndricos de 100 mm de altura e diâmetro de 50 mm. Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura a temperatura ambiente de 28°C. Os geopolímeros com 24 horas, 7 e 28 dias de cura foram submetidos a ensaio de resistência à compressão em prensa *Emic* SSI300. Com a velocidade/taxa de ensaio = 0,5MPa/s. Não foi usado extensômetro. Após o ensaio de resistência à compressão, foram submetidos à análise de MEV e EDS em equipamento da marca *HITACHI* modelo TM3030 Plus. As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e foram metalizadas com ouro sob auxílio do metalizador EMITEC mod. K550X, sob vácuo de 3 E-1 bar e corrente de 25 mA, após a metalização as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, com voltagem de 20 RE Kv, distância de trabalho igual a 15 mm e corrente do feixe de elétrons igual a 90 mA, controlada via software, para a obtenção das análises químicas semi-quantitativas com o auxílio de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises de FRX dos materiais utilizados na síntese do geopolímero. Observa-se (Tabela 3) os teores de 21,90% para SiO₂ e 32,22% para Al₂O₃ o que indica que a lama vermelha usada na síntese é uma fonte de Al e Si. Para aumentar as propriedades reativas da lama vermelha foi adicionado metacaulim composto por 43,58% de Al₂O₃ e 53,36 % de SiO₂.

Tabela 3: Composição química da lama vermelha e do metacaulim

MATERIAL	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Loi
LAMA VERMELHA	21,90	32,22	3,29	23,97	9,32	3,13	3,13	0,55	5,18
METACAULIM	53,36	43,58	0	0,6	0,33	0	1,51	0,13	0,49

A Figura 1 apresenta o resultado da análise granulométrica realizada tanto no metacaulim quanto na lama vermelha.

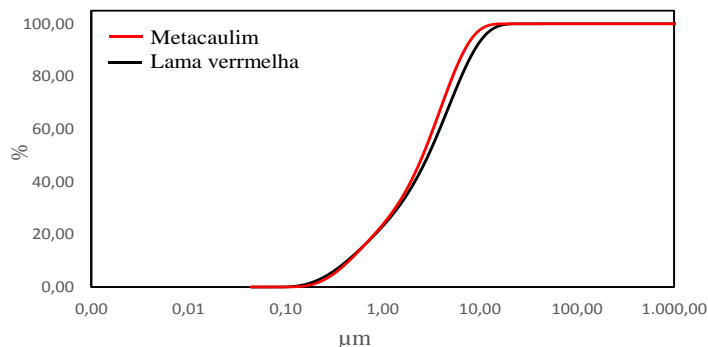


Figura 1: DRX do caulim, metacaulim em diferentes temperaturas.

A distribuição de tamanho de partícula das materiais-primas usadas na síntese do geopolímero resultou em um diâmetro médio (d_{50}) de 28μm para a lama vermelha e de 67μm para o metacaulim. [16] estudou a reação de geopolimerização usando metacaulim com diâmetro médio de 18μm.

A Figura 2 apresenta o resultado do ensaio de DRX do Caulim e Metacaulim em diferentes temperaturas.

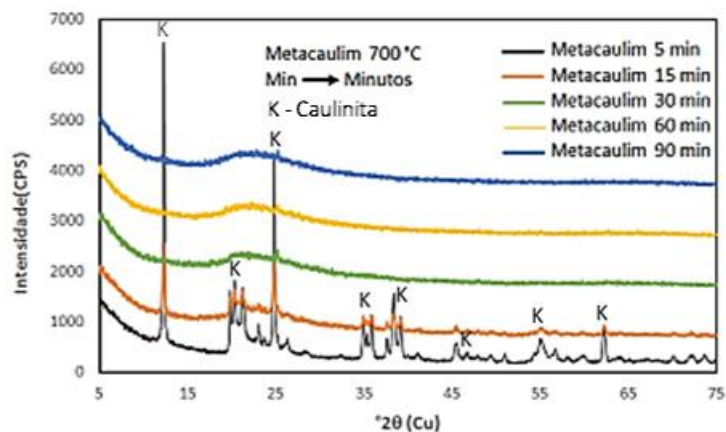


Figura 2: DRX do caulim, metacaulim em diferentes temperaturas.

Percebe-se que o caulim na temperatura de 400°C ainda não passou pelo processo de desidroxilação da caulinita. No difratograma da amostra de caulim a fase identificada foi a caulinita ($d_{001}=7,15\text{Å}$ e $d_{002}=3,57\text{Å}$), e o cartão de identificação PDF:96-900-9231. Analisando a temperatura de 600°C percebe-se que o gráfico apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 600°C, comprovando que a partir de 600°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa [10]. Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 600°C visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 600°C e 800°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero [11,12].

A Figura 3 apresenta o resultado do ensaio de DRX em diferentes tempos.

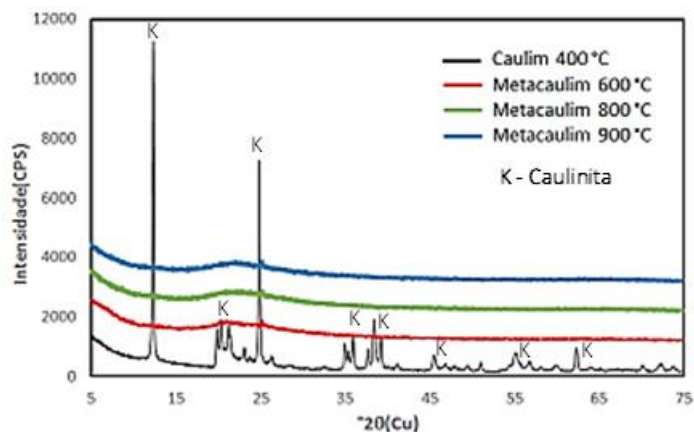


Figura 3: DRX do metacaulim em diferentes tempos.

A figura 3 mostra o caulim calcinado a 700°C e sua transformação de fase ao longo do tempo (minutos). No difratograma da amostra de caulim a fase identificada foi a caulinita ($d_{001}=7,15\text{Å}$ e $d_{002}=3,57\text{Å}$), e o cartão de identificação PDF:96-900-9231. Percebe-se que a 5 e 15 minutos o caulim soft ainda não transformou para fase metacaulim, entretanto, quando atinge 30 minutos o caulim muda de fase transformando-se em metacaulim (fase amorfa), ou seja, agora o material apresenta energia armazenada para reagir quimicamente à adição dos ativadores (NaOH , Na_2SiO_3) para a síntese de geopolímero [13].

A Figura 4 apresenta o resultado do ensaio de DRX da lama vermelha, caulim e metacaulim calcinado a 600°C por 2 horas.

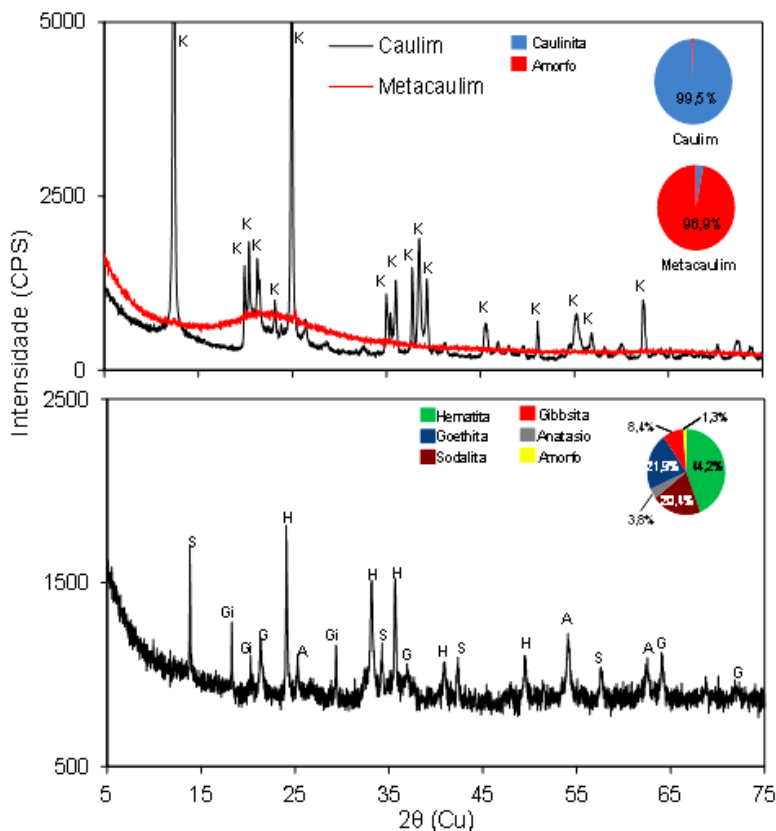


Figura 4: DRX do caulim, metacaulim e da lama vermelha

Conforme demonstrado na Figura 4, a calcinação do caulim a 600°C por duas horas foi satisfatória,

pois gerou uma mudança na fase cristalina transformando-a em fase amorfa, caracterizando o metacaulim. A mudança ocorrida no material após o tratamento térmico libera Al e o Si para reação de geopolimerização [14]. A lama vermelha apresentou 44,2% de hematita, 20,4% de sodalita, 3,8% de anatásio, 8,4% de gibbsita, 21,9% de goethita e 1,3% amorfo de acordo com o método de Rietveld. No difratograma da amostra de caulim a fase identificada foi a caulinita ($d_{001}=7,15\text{Å}$ e $d_{002}=3,57\text{Å}$), e o cartão de identificação PDF:96-900-9231, o difratograma da amostra lama vermelha as principais fases identificadas foram: hematita ($d_{104}=2,70\text{Å}$ e $d_{110}=2,51\text{Å}$), identificação PDF:96-900-0140, goethita($d_{101}=4,13\text{Å}$) e o cartão de identificação PDF:96-900-5742, sodalita($d_{011}=6,40$), identificação PDF:96-900-5052, gibbsita ($d_{002}=4,84\text{Å}$) e anatásio ($d_{011}=3,52\text{Å}$). A Figura 4 apresenta o resultado do ensaio de resistência a compressão em MPa para o geopolímero com 7 e 28 dias de cura sintetizado com concentrações de 5, 10, 15, 30 e 40 molar de NaOH. Ainda, apresenta-se a resistência à compressão para o geopolímero sintetizado a 15 molar de NaOH para os tempos de 24 horas, 7 e 28 dias de cura à temperatura ambiente.

A Figura 5 mostra os dados referentes à resistência do geopolímero.

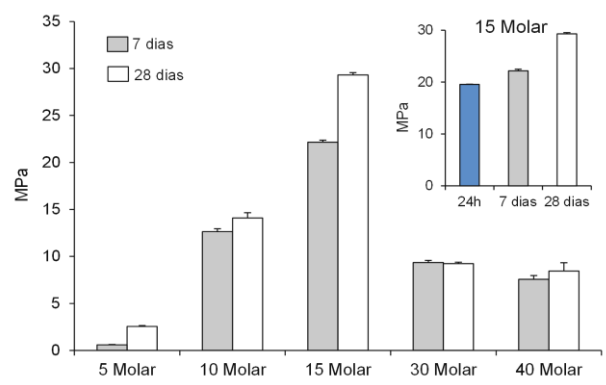


Figura 5: Resistência à compressão para 1 (24h), 7 e 28 dias de cura.

O geopolímero sintetizado com 10 e 15 molar de NaOH mostrou alta resistência à compressão, atingindo valores de 14,5 e 29,31 MPa respectivamente, com 28 dias de cura à temperatura ambiente. Os sintetizados a 5, 30 e 40 molar de NaOH apresentaram baixa resistência à compressão em comparação aos outros geopolímeros e isso acontece devido o excesso de hidróxido de sódio, que além de causar carbonatação, diminui a resistência mecânica, aumenta a porosidade [11].

De acordo com o resultado da Figura 5 o geopolímero atingiu em 28 dias de cura uma resistência superior à resistência de concreto convencional com 28 dias de cura à base de cimento Portland.

A Figura 6 mostra os dados referente à resistência do geopolímero para 100% metacaulim.

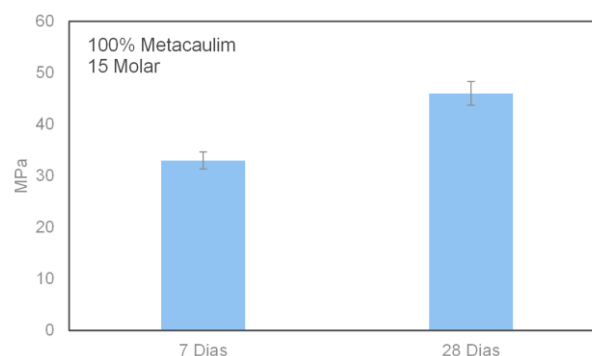


Figura 6: Resistência à compressão para 7 e 28 dias de cura.

A Figura 6 mostra que a utilização de somente metacaulim para produção de geopolímero é

satisfatória, pois em sete dias alcançou-se uma resistência de aproximadamente 33 MPa, superando as resistências de concretos e argamassas convencionais.

A Figura 7 mostra os dados referentes à resistência do geopolímero com 50% de metacaulim e 50% de lama vermelha.

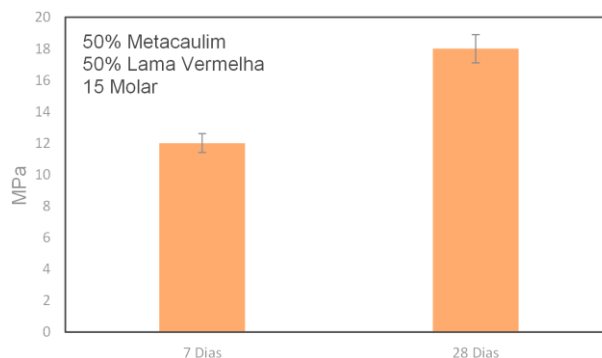


Figura 7: Resistência à compressão para 7 e 28 dias de cura.

A figura 7 demonstra que a resistência mecânica à compressão diminui com a adição do resíduo, no entanto, este resultado não significa dizer que o ligante geopolimérico não possa ser utilizado na indústria da construção civil, uma vez que o material além de ter alcançado uma resistência de 18 MPa (28 dias), também contribui para retirada desses resíduos do meio ambiente e consequentemente na obtenção de novos produtos para o mercado consumidor.

A Figura 8 apresenta o EDS da estrutura do geopolímero sintetizado com 15 molar de NaOH após ser submetido ao ensaio de resistência à compressão aos 28 dias de cura.

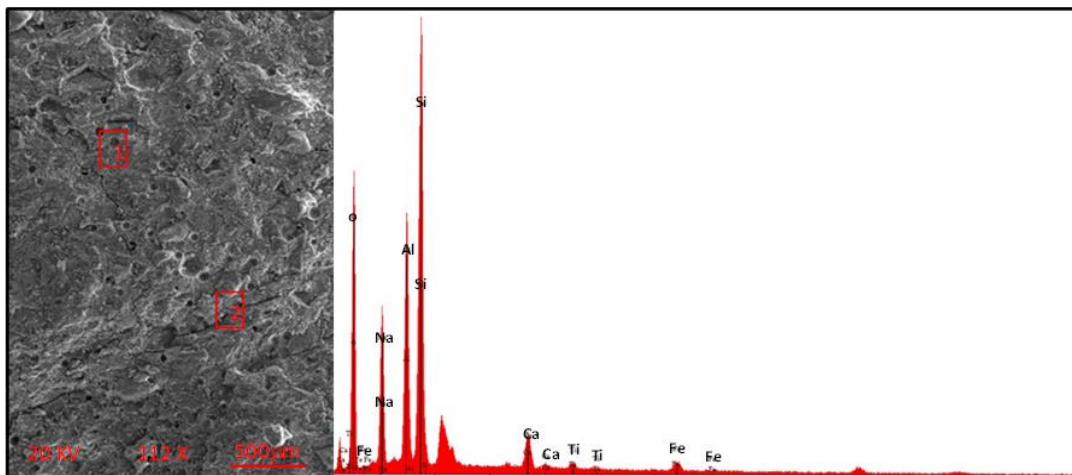


Figura 8: MEV e EDS do geopolímero sintetizado com 15 molar de NaOH.

Observa-se uma morfologia densa e uniforme do geopolímero o que lhe confere alta resistência à compressão [16]. No espectro do EDS a presença do Al e do Si enfatiza o caráter aluminossilicato da reação de geopolimerização do metacaulim. A presença do Na no espectro é devida ao ativador à base de hidróxido de sódio. Já a presença de Fe e Ti é característica da geopolimerização da lama vermelha

4. CONCLUSÕES

Pela pesquisa concluiu-se que o geopolímero à base de metacaulim, de razão de 2,09 de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou melhor resistência à compressão quando sintetizado com NaOH em concentração de 15 molar. Quanto às razões para mistura do metacaulim com a lama vermelha, constatou-se uma menor resistência

mecânica. As concentrações de 5, 30 e 40 molar não apresentaram boa resistência à compressão quando comparada às concentrações de 10 e 15 molar. De modo geral, o geopolímero sintetizado à temperatura ambiente com ativador em composição de 15 molar de NaOH e 10 molar de silicato de sódio alcalino apresentou-se como uma alternativa para suprir a demanda na área cimentícia, atingindo resistência superior à resistência de concretos convencionais à base de cimento Portland. Além disso, os geopolímeros são produzidos com baixa emissão de CO₂, quando comparados aos cimentos convencionais, o que contribui positivamente para questão do meio ambiente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, PRODERNA, UFPA e a empresa HYDRO ALUNORTE COMPANY pelo incentivo a pesquisa.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] MENZIES, N. W., FULTON, J.M., MORRELL, W. J. “Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation”, *J. Environ. Qual.*, v.33, pp. 1877-1884, 2014.
- [2] ABAL - Bauxita no Brasil: Mineração Responsável e Competitividade, p.12, 2017.
- [3] SILVA FILHO, E. B., ALVES, M. C. M., MOTTA, M., “Lama Vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, característica, disposição e aplicações alternativas”, *Revista Matéria*, v.12, pp. 322-338, 2007.
- [4] DUXSON, P., PROVIS, J. L., LUKEY, G. C., *et al.*, “Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.269, pp. 47-58, 2005.
- [5] 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.*, v.65, pp. 592-603, 2014.
- [6] DUXSON, P., *et al.*, “Geopolymer technology: the current state of the art.”, *J. Mater. Sci.*, pp. 2917-2933, 2007.
- [7] WANG, M. R., JIA, D. C., He, P. G., *et al.*, “Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer”, *Materials Letters*, v.64, pp. 2551-2554, 2010.
- [8] CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L. “Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue”, *Resour Conserv Recy*, v.40, pp. 27-38, 2003.
- [9] ZHANG, J., HE, Y., WANG, Y., *et al.*, “Synthesis of a selfsupporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture”, *Mater. Lett.*, v.116, pp. 167-170, 2014.
- [10] CANDIDO, V. S., PINHEIRO, R. M., MONTEIRO, S. N. *et al.*, “Desenvolvimento de adoquim cerâmico com argilas caulínicas, chamote e argilito”, *Revista Cerâmica*, v.59, n. 310-316, Rio de Janeiro, 2013.
- [11] DAVIDOVITS, J. “Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin – A critical review”, Elsevier-Geopolymer Institute Virtual Special Issues, 2015.
- [12] MEDRI, V., FABBRI, S., DEDECEK, J., *et al.*, “Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization”, *Appl. Clay Sci.*, v. 50, pp. 538-545, 2010.
- [13] NARAYANAN, A. “An Experimental Investigation on Flyash-based Geopolymer Mortar under different curing regime for Thermal Analysis”, *Energy and Buildings*, pp. 539-545, 2017.
- [14] DAVIDOVITS, J. Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology. Second International Conference Geopolymère’99, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T, Université de Picardie, Saint-Quentin, France, v. 1, pp. 9-40, 1999.
- [15] SALEHI, S., KHATTAK, M. J., BWALA, A. H., *et al.*, “Characterization, morphology and shear bond strength analysis of geopolymers: Implications for oil and gas well cementing applications”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 38, pp. 323-332, 2017.
- [16] KENNE, D.B.B., ELIMBI, A., CYR, M., *et al.*, “Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers”, *J. Asian Ceram. Soc.*, pp.130-138, 2015.

ORCID

Woshington Silva Brito

<https://orcid.org/0000-0002-2870-2042>



Lêda de Azevedo Racanelli <https://orcid.org/0000-0002-0422-6803>
José Antônio da Silva Souza <https://orcid.org/0000-0002-1784-9217>