# A GEOPOLIMERIZAÇÃO NO TRATAMENTO DO RESÍDUO DE BAUXITA

C. S. Bitencourt<sup>(1)</sup>, B. H. Teider<sup>(2)</sup>, J. B. Gallo<sup>(2)</sup>, V. C. Pandolfelli<sup>(1)</sup> Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Caixa Postal 676, CEP 16565-905, São Carlos-SP celina ufscar@yahoo.com.br

(1) Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais, (2) Alcoa Alumínio S.A.

#### RESUMO

Encontrar aplicações sustentáveis para o resíduo de bauxita é um dos maiores desafios da indústria do alumínio. Embora venha sendo disposto em depósitos bem engenheirados, evitando a contaminação do lençol freático, prevê-se o aumento dos custos dessa destinação devido à maior produção deste resíduo, uma conseqüência do crescente consumo do alumínio e da queda da qualidade da bauxita. Porém, dentre as aplicações cogitadas para seu aproveitamento, poucas se mostram promissoras em razão de suas características restritivas, como a alcalinidade. No entanto, essas mesmas características podem torná-lo atrativo para a síntese de geopolímeros, materiais cuja produção ocorre justamente pela reação de silico-aluminatos em meio altamente alcalino. Neste trabalho, o resíduo de bauxita foi misturado a outras matérias-primas de modo a atingir as condições apontadas como ideais para a geopolimerização. Após a cura, obtiveram-se amostras homogêneas, com resistência de até 14MPa sob compressão uniaxial, atingindo mais de 40MPa após tratadas a 800°C.

Palavras-chave: geopolímeros, resíduo de bauxita, co-produtos, sustentabilidade

## INTRODUÇÃO

Classificado como perigoso pelas normas brasileiras e internacionais em razão de sua elevada alcalinidade, o resíduo de bauxita é o principal resíduo resultante de toda a cadeia produtiva do alumínio. Pelo mundo afora, a disposição desse material tem sido feita majoritariamente por meio de depósitos especialmente projetados para evitar danos ao meio ambiente. Porém, dado o seu grande volume de geração (em geral, mais de uma tonelada de resíduo para cada tonelada de alumina produzida), o qual ainda tende a aumentar em razão da queda da disponibilidade de bauxitas de alta qualidade e do crescente consumo de alumínio, prevê-se que a disposição por meio de depósitos torne-se cada vez mais onerosa. Assim, para prevenir tal situação, diversas pesquisas têm sido fomentadas com o intuito encontrar aplicações viáveis para o resíduo de bauxita, evitando seu acúmulo.

Porém, sua elevada umidade, dificuldade para secagem, pH's superiores a 10 e composição química complexa dificultam a busca por aplicações sustentáveis. Neste trabalho, justamente com a intenção de tirar proveito de algumas dessas características, faz-se uso da técnica da geopolimerização para conter o resíduo de bauxita em estado sólido, sendo o material resultante analisado quanto às suas propriedades e possíveis aplicações.

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos caracterizados por uma estrutura tridimensional composta por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, em que todos os átomos de oxigênio estariam sendo compartilhados<sup>(1)</sup>. Sua síntese se dá pela reação entre fontes de sílico-aluminatos em um meio aquoso e altamente alcalino. Ou seja, por meio dessa técnica, seria possível fazer uso da alcalinidade e dos representativos teores de água, sílica e sílico-aluminatos contidos no resíduo de bauxita.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### <u>Materiais</u>

O resíduo de bauxita utilizado nos experimentos aqui descritos é proveniente da planta de Poços de Caldas da empresa Alcoa Alumínio S.A., tendo sido extraído diretamente da etapa de clarificação do processo Bayer. A amostra coletada continha cerca de 40% de água, o que dificultaria sua análise e uso, visto que a precipitação rápida da fração sólida não permitiria sua adequada homogeneização. Assim, decidiu-se por submetê-la a um processo preliminar de secagem (três dias a 130°C) e desaglomeração (através da sua moagem a seco em um moinho de bolas, seguida pela passagem em uma peneira 28 mesh). Sua análise química revelou uma composição típica para esse resíduo, com cerca de 25% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 22% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17% de SiO<sub>2</sub>, 10% de Na<sub>2</sub>O e perda ao fogo de 17%.

De modo a atingir as razões molares necessárias para que a geopolimerização se processe, o resíduo de bauxita foi complementado com hidróxido de potássio (PA, Vetec), microssílica (Microsilica 971-U, Elkem) e metacaulim (Metacaulim HP,

Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda.). Optou-se pelo KOH em lugar do NaOH (já contido no resíduo) em razão de estudos que indicam que o potássio, ou mesmo a mistura dos dois álcalis, proporcionaria melhores propriedades mecânicas ao geopolímero<sup>(1,2,3)</sup>. Já a microssílica foi escolhida por sua reatividade e pureza, possibilitando o controle da razão molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quanto ao metacaulim, esse se trata de um sílico-aluminato comumente empregado no estudo dos geopolímeros.

#### Planejamento das Composições

De acordo com a literatura, as melhores propriedades mecânicas dos geopolímeros compostos por metacaulim são obtidas quando utilizadas as razões molares  $SiO_2/Al_2O_3 = 3,8 \text{ e } Al_2O_3/M_2O = 1,0^{(1,3)}$ , onde  $M_2O$  representa o total de óxidos de metais alcalinos monovalentes,  $K_2O$  e  $Na_2O$ . Assim, com base em tais valores, foram formuladas as composições G1 e G2, apresentadas na Tabela 1.

		<u>G1</u>	<u>G2</u>	<u>EP</u>
Razões molares	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	3,8	2,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>2</sub> O	1,0	1,0	1,0
	H <sub>2</sub> O/M <sub>2</sub> O	18,0	16,0	10,0
Porcentagens em peso (base seca)	%Resíduo de bauxita	67,6	40,6	22,7
	%Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	12,3	15,6	23,1
	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,2	9,7	6,5
	%H₂O	35,2	35,2	31,8

Tabela 1. Composições de geopolímero com resíduo de bauxita

Na literatura, quando usado apenas o metacaulim, o valor da razão  $H_2O/M_2O$  costuma estar na faixa de nove a doze. No entanto, com a adição do resíduo, essa razão precisou ser elevada para valores acima de dezesseis, de forma a permitir a homogeneização adequada das composições e alguma fluidez. Essa maior necessidade de água deve-se ao resíduo também se comportar como um filler de alta área superficial, já que grande parte de seus componentes não participaria das reações de geopolimerização ou mesmo não se dissolveria no meio alcalino. Entretanto, ao invés da razão molar  $H_2O/M_2O$ , decidiu-se por fixar nessas duas composições a porcentagem de água total (35,2%).

Apesar desse elevado teor de água, a fluidez das composições G1 e G2 ainda não foi satisfatória, exigindo que os moldes fossem preenchidos aos poucos e vibrados. Vários dispersantes foram experimentados na tentativa de aumentar a fluidez dos sistemas, mas nenhum surtiu efeito. Isso porque, além de não serem apropriados para o pH's alcançados pelas composições (que estão acima de 14), os aditivos testados, segundo informações obtidas com seu fabricante, não seriam capazes de dispersar suspensões alcalinas contendo sílica em razão da molécula do dispersante não se adsorver na superfície ácida desta. Além disso, a grande força iônica do meio também dificultaria a obtenção de altos valores de potencial zeta.

Outra alternativa cogitada para aumentar a fluidez das composições foi o aprimoramento do empacotamento entre as matérias-primas particuladas, o que levou à composição EP (Tabela 1). Porém, como a granulometria das matérias-primas em uso não poderia ser alterada, não foi possível satisfazer ao mesmo tempo o empacotamento e as razões molares da geopolimerização. Assim, a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtida foi 2,1, abaixo do valor ideal de 3,8, e o teor de resíduo (22,7%) também ficou bem abaixo do das demais composições.

#### Procedimento Experimental

As composições foram preparadas com o auxílio de um misturador de bancada e conformadas em moldes cilíndricos de 30 mm de diâmetro por 35 mm de altura, os quais foram então selados com um filme plástico e mantidos sob condições ambientes por 3 dias, até se efetuar a desmoldagem. Após isso, deu-se prosseguimento à cura das amostras em uma câmara climática por 1, 3, 5 ou 7 dias, a 50°C e 100% de umidade relativa, seguidos por um dia de secagem em uma estufa a 50°C. Essas amostras foram então submetidas aos ensaios de compressão uniaxial e porosidade aparente (método de Arquimedes).

Aplicando o método de cura considerado como mais adequado pelos resultados obtidos, novas amostras foram preparadas e tratadas termicamente a 200, 400, 600 e 800°C (taxa de aquecimento de 3°C/min, com patamar de 2 horas na temperatura máxima), sendo depois avaliadas por meio de ensaios de compressão uniaxial, porosidade aparente, termogravimetria e porosimetria de mercúrio.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### Avaliação do Método de Cura

A fluidez das composições foi comparada pela medida do diâmetro atingido por um determinado volume de material, isso após esse se espalhar sobre uma mesa vibratória quando submetido a um nível de vibração constante ao longo de 1 minuto. As composições G1 e G2, com 35,2% de água, atingiram fluidez de 80%, enquanto a composição EP, com 31,8% de água, chegou a 140%. Portanto, o empacotamento mostrou ter sido eficaz na promoção da fluidez. Também foi muito perceptível que o aumento do teor de metacaulim da composição G1 para a G2 favoreceu um ganho mais rápido de resistência mecânica pelas amostras da última, isso ainda durante os três dias que essas permaneceram moldadas. Portanto, já se cogita que o controle do teor de metacaulim poderá ser um meio para reduzir e ajustar o tempo de cura.

No entanto, logo após o período de secagem, as amostras da composição EP começaram a se desmanchar sem a aplicação de qualquer esforço e independentemente do método de cura usado. É provável que tal comportamento se deva justamente à sua razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior, já que essa favorece a formação de mais ligações (-O-SiO<sub>2</sub>-O-AlO<sub>2</sub>-), as quais, apesar de proporcionarem um menor tempo de cura por se consolidarem rapidamente, são mais fracas que as ligações (-O-SiO<sub>2</sub>-O-SiO<sub>2</sub>-), resultando em um geopolímero com menor resistência final<sup>(4)</sup>.

Já as composições G1 e G2 mantiveram-se íntegras e, visualmente, aparentavam homogeneidade (sem sinais de segregação ou precipitação). Entretanto, notou-se o estabelecimento de uma camada fina (<0,5mm), mais densa e com coloração escura por toda a superfície da amostra que havia permanecido em contato com o molde. Pela Figura 1, verifica-se que a variação dimensional dessas composições diminuiu com o prolongamento da cura até 5 dias, levando, conseqüentemente, ao aumento simultâneo da porosidade, como apresenta a Figura 2. Porém, esse comportamento se altera quando se chega às amostras curadas por 7 dias, o que pode ser melhor observado na Figura 3, onde a porosidade é colocada como função da variação dimensional.











Figura 3. Porosidade aparente em função da variação dimensional para as quatro condições de cura avaliadas.

Por esse gráfico, entre 1 a 5 dias de cura, verifica-se um aumento linear da porosidade com a redução da variação dimensional. Já para as amostras curadas por 7 dias, no caso da composição G1, o aumento da porosidade foi menor do que indicava a tendência da função linear e, no caso da composição G2, a porosidade chega mesmo a diminuir 4% em relação às amostras curadas por 5 dias, isso apesar da retração de ambas ter sido praticamente igual.

Uma possível explicação para tal comportamento seria uma maior formação de poros fechados com o prolongamento da cura para além de 5 dias, o que também poderia justificar as trincas extensas e profundas que surgiram após a etapa de secagem na maioria das amostras curadas por 7 dias, e que acabaram por causar a queda de resistência observada na Figura 4. Como a cura foi realizada em ambiente úmido, esses poros fechados teriam acumulado água, o que geraria tensões internas no momento da secagem devido à pressão do vapor.



Figura 4. Resistência à compressão uniaxial em função do tempo de cura.

Para 1, 3 e 5 dias de cura, o surgimento de trincas foi mínimo, sendo essas sempre curtas e superficiais. Aliás, outros autores já apontaram o aparecimento freqüente desse tipo de trinca nas composições com metacaulim<sup>(5)</sup>. Considerando o espalhamento dos resultados de resistência à compressão dessas amostras, não é possível apontar qualquer tendência no comportamento da resistência mecânica com o prolongamento da cura por até 5 dias. Os valores de tensão de ruptura por compressão se mantiveram em torno de 13 MPa , isso apesar da porosidade ter se elevado em mais de 10% para a composição G1 nesse mesmo intervalo (Figura 2). Porém, outras pesquisas já apontaram que, assim como as cerâmicas, a resistência dos geopolímeros também deve ser muito sensível à porosidade<sup>(5)</sup>.

Assim, cogita-se que o efeito negativo do aumento da porosidade sobre a resistência mecânica esteja sendo compensado pelo maior desenvolvimento das reações de geopolimerização à medida que a cura é prolongada. Por esse motivo, e também por ter acarretado em menos trincas, optou-se pela cura por 5 dias para preparar as amostras que seriam submetidas aos tratamentos térmicos.

Agora comparando diretamente os resultados das duas composições, nota-se novamente uma certa vantagem da composição G2 sobre a G1 em razão da menor variação dimensional apresentada pela primeira e de sua resistência mecânica ligeiramente superior.

## Resultados dos Tratamentos Térmicos

Os resultados da variação dimensional e da porosidade aparente em função da temperatura de tratamento térmico podem ser observados nas Figuras 5 e 6.









Por meio desses gráficos, é possível verificar que, apesar do aumento paulatino da retração dimensional entre 200 e 600°C, ocorre simultaneamente um incremento de cerca de 3% na porosidade aparente para ambas as composições, o que poderia parecer contraditório em uma primeira análise.

Porém, tal comportamento pode ser justificado pela saída da água livre e da água estrutural nesse mesmo intervalo de temperatura, como atestam as curvas resultantes das análises termogravimétricas, apresentadas na Figura 7. Assim, o aumento da retração dimensional nesse intervalo estaria sendo compensado pelos poros que surgem em decorrência da saída da água. Quanto ao pequeno deslocamento entre os picos referentes à saída da água livre, este pode estar associado a alguma diferença na permeabilidade das composições.



Figura 7. Termogravimetria das composições G1 e G2.

A 800°C, o estabelecimento do processo de sinterização via fase líquida seria a causa das expressivas retração dimensional e queda da porosidade aparente das amostras submetidas a essa temperatura. Por ter retraído mais, atingindo também uma menor porosidade, pode-se supor que a formação da fase líquida teria sido mais intensa para a composição G1, o que é justificável pelo seu maior teor de compostos de sódio e ferro (oriundos majoritariamente do resíduo de bauxita), os quais, em combinação com a sílica, possuem grande poder fundente.

Já pelos resultados do ensaio porosimetria de mercúrio apresentados na Figura 8, observando-se como se dá a variação do volume máximo de mercúrio intrudido (patamar superior) com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é possível constatar um comportamento similar ao da porosidade aparente na Figura 6. Ou seja, há um leve aumento do volume intrudido até 600°C e depois uma queda abrupta a 800°C, sendo, inclusive, essa queda maior para a composição G1 que para a G2.

Analisando-se agora o formato e a posição das curvas, verifica-se que, até 600°C, estes pouco se alteram para ambas as composições, permanecendo uma distribuição de tamanhos de poro estreita e com diâmetro médio em torno de 0,26µm, para a composição G1, e próximo a 0,57µm, para a composição G2. Já a 800°C, esses valores se elevam para ≈1,30µm e ≈0,85µm, respectivamente.





Além de sofrer um menor incremento no diâmetro de poro médio (49%), a composição G2 ainda mantém uma distribuição de tamanhos de poro estreita a 800°C. Já para a composição G1, o incremento do diâmetro médio chega a 400% e a distribuição dos diâmetros torna-se larga. Tal comportamento novamente sinaliza a formação de grande quantidade de fase líquida, levando à sinterização com coalescência de poros.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, ambas as composições também passaram a apresentar trincas, principalmente na face superior das amostras. Além de possíveis variações na densidade ao longo do corpo, como no caso da camada superficial mencionada anteriormente (que, sendo mais densa, não poderia acompanhar a retração do volume restante), o surgimento dessas trincas também pode ser conseqüência da alteração do estado de oxidação do ferro, o que poderia estar causando variações volumétricas da ordem de até 20%<sup>(6)</sup>.

Entretanto, mesmo a formação de trincas não impediu o aumento da resistência mecânica, como se observa pelos resultados do ensaio de compressão uniaxial na Figura 9. Para a composição G1, o aumento da resistência para as amostras tratadas a 800°C é de 50% em relação às amostras apenas curadas,

enquanto para a composição G2, o ganho de resistência chegou a 372%, em média. Essa diferença tão expressiva entre as duas composições sem dúvida deve-se à presença do metacaulim, visto que se trata de uma matéria-prima que, além de possuir uma maior homogeneidade em sua composição química e mineralógica, também possui uma reatividade certamente superior à do resíduo de bauxita, já que é obtido a partir da calcinação do caulim e apresenta elevada área superficial (acima de 30 m<sup>2</sup>/g<sup>(7)</sup>, enquanto a do resíduo é estimada em 20 m<sup>2</sup>/g).



Figura 9. Evolução da resistência à compressão com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Pelos valores de resistência à compressão alcançados, já seria possível cogitar a aplicação dos geopolímeros compostos por resíduo de bauxita na área da construção civil, como substitutos aos tijolos de argila maciços convencionais. No entanto, ainda seria necessário repetir os ensaios de compressão uniaxial de acordo com a norma NBR-7170/83, a qual determina que a resistência desses tijolos deve estar entre 1,5 e 4,0 MPa<sup>(8)</sup>. Tal aplicação também seria interessante por reduzir a necessidade da exploração das reservas de argilas usadas no fabrico desse produto popular, atividade que vem sendo responsabilizada por diversos crimes ambientais.

Além da resistência mecânica, a composição G2 também se mostrou superior quanto a sua resistência à temperatura, não apresentando sinais de fusão até 1050°C, enquanto, para a composição G1, esses sinais já começaram a surgir a partir de 900°C, uma diferença que novamente pode ser justificada pelo maior teor de compostos de sódio e ferro dessa última. Com a realização de ensaios refratariedade sob carga, será possível averiguar a real capacidade de aplicação desses materiais como cerâmicas refratárias densas ou isolantes, o que abriria a possibilidade da própria indústria de alumínio fazer uso de seu resíduo.

## CONCLUSÕES

A geopolimerização demonstra ser uma técnica promissora para conter o resíduo de bauxita em estado sólido, principalmente por estar se mostrando capaz de consumi-lo em grandes quantidades quando comparada às outras soluções que vêm sendo avaliadas nos últimos anos. Analisando-se os níveis de resistência mecânica e à temperatura alcançados pelas composições formuladas, já é possível cogitar a aplicação desses materiais nas áreas da construção civil e de refratários para temperaturas inferiores a 1000°C. Entretanto, ainda é necessário verificar a reprodutibilidade desses resultados e os aspectos de segurança exigidos para tais aplicações. Os ensaios de lixiviação que estão sendo encaminhados, por exemplo, serão fundamentais para garantir a segurança sob o aspecto ambiental. Porém, deve-se salientar que ainda são diversas as melhorias cabíveis a esses materiais no intuito de desenvolver suas propriedades mecânicas e físico-químicas, como o acréscimo de agregados e o efetivo ajuste da dispersão e do empacotamento das matérias-primas. Testes preliminares com a adição de hidróxido de cálcio às formulações, por exemplo, já demonstraram a eficácia deste para reduzir o tempo de cura, aumentar a resistência mecânica à verde e a resistência à lixiviação pela água.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todo o grupo da A&D&VPE da unidade da Alcoa em Poços de Caldas, aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar e ao graduando Felipe Tiberti pelo apoio e pelos trabalhos prestados a esta pesquisa.

# REFERÊNCIAS

- <sup>(1)</sup> KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerization: a review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, v. 20, p. 1261-1277, 2007;
- <sup>(2)</sup> KRIVEN, W.; BELL, J. Effect of alkali choice on geopolymers properties. *Ceramic engineering and science proceedings*, v.25, n.4, 99-104, 2004;
- <sup>(3)</sup> DUXSON, P. et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.292, p.8-20, 2007;
- <sup>(4)</sup> DE SILVA, P. et al. Kinetics of geopolymerization: role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*, v.37, n.4, p.512-518, 2007;

- <sup>(5)</sup> PERERA, D. S. et al. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers. *Journal of Materials Science*, v.42, n.9, p.3099-3106, 2007;
- <sup>(6)</sup> CANIGLIA, S.; BARNA, G. L. Principles of Corrosion Resistance: Oxidation-Reduction. In: CANIGLIA, S.; BARNA, G. L. (Eds.) *Handbook of Industrial Refractories Technology: Principles, Types, Properties and Applications*. Noves Publications, 1992, p.198-212;
- <sup>(7)</sup> Disponível em: <u>http://www.metacaulim.com.br/tecnica/tecnica.htm</u>. Acesso em: 22 de março de 2009;
- <sup>(8)</sup> ARAUJO, R.C.L.; RODRIGUES, E.H.V.; FREITAS, E.G.A. Produtos Cerâmicos. In: ARAUJO, R.C.L.; RODRIGUES, E.H.V.; FREITAS, E.G.A. (Eds.) *Materiais de Construção v.1*. Coleção Construções Rurais 1, 1ª Edição. Seropédica, RJ: Editora Universidade Rural, 2000, p.108-121.

# THE GEOPOLIMERIZATION TECHNIQUE FOR THE BAUXITE RESIDUE RECLAIM

## ABSTRACT

Finding sustainable applications for the bauxite residue is one of the leading challenges in the aluminum industry. Currently, it has been placed in well engineered and safe landfills to avoid ground water contamination. However, a cost escalation is expected due to the bauxite residue huge and growing generation, a consequence of the each time lesser availability of high quality bauxites. The residue's alkalinity impairs restrictive characteristics for its use: among the applications being considered, few are promising. However, these characteristics can make it attractive for the geopolymers production, materials whose synthesis occurs just by the reaction of silico-aluminates in an alkaline environment. In this work, the bauxite residue was mixed with other raw materials in order to attain the conditions pointed as ideals for the geopolymerization process. After curing, homogeneous samples were obtained with mechanical resistance up to 14MPa under uniaxial compression, reaching more than 40MPa after treated at 800°C.

Key-words: geopolymers, bauxite residue, co-products, sustainability