

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL SUPLEMENTAR PARA CIMENTO A PARTIR DE LAMA VERMELHA

F.D. Minatto¹, F. Pelisser¹, O.R.K. Montedo^{1,2}, M. Peterson^{1,2}, A. De Noni Jr.^{1,2*}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais– PPGCEM

² Grupo de Pesquisa Valora

* Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Av. Universitária, 1105 - Bairro Universitário, 88806-000, Criciúma (SC)

e-mail: agenordenoni@unesc.net

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi converter lama vermelha (LV) em material suplementar para cimento. A LV foi tratada termicamente, pura e em composição com dois tipos de argila, em temperaturas de 1100 a 1200 °C. O produto da calcinação foi convertido em pó passante em malha 74 µm. Caracterizado quanto ao índice de atividade pozolânica em substituição parcial ao cimento Portland CP V (IAP) e alcalinidade disponível (AD). Os dados foram tratados estatisticamente para avaliação dos efeitos da composição, tempo e temperatura de calcinação sobre aquelas propriedades. O IAP variou de 73 a 97%, apresentando coeficiente de correlação positivo com a temperatura. A AD variou de 7,8 a 1,7%, apresentando coeficiente de correlação negativo com a temperatura e tempo. A composição com argilas contribuiu para reduzir a alcalinidade. O efeito da argila sobre o IAP pode ser positivo ou negativo, dependendo de sua composição mineralógica.

Palavras Chave: Resíduos, Argila, Processo Bayer, Cimento Portland.

INTRODUÇÃO

A lama vermelha, LV, é o principal resíduo do processo de refino de bauxita para a produção de alumina, processo Bayer^(1,2). Em geral, para cada tonelada de alumina produzida, uma tonelada de LV é gerada. No mundo são gerados aproximadamente 100 milhões de toneladas deste resíduo. O Brasil contribui com aproximadamente 10% deste total⁽³⁾. Trata-se de um resíduo não inerte, de elevada

alcalinidade, que deve ser depositado em bacias de contenção impermeáveis. A composição química varia conforme as características da jazida de bauxita. Os principais constituintes são óxidos de ferro, silício, alumínio, sódio e titânio. Outros elementos também são encontrados, inclusive terras raras^(2,4).

O desenvolvimento de produtos a partir da LV é um desafio de proporções globais. A literatura aponta uma série de alternativa de uso da LV⁽⁴⁾. São reportados estudos do desempenho de produtos da LV na área ambiental (remoção de metais pesados ou outros contaminantes em solo), na indústria química (produção de catalizadores, pigmentos, recuperação de terras raras e outros constituintes), na indústria cerâmica (incorporação em tijolos e telhas), na indústria de materiais para a construção civil (agregados para concreto, material suplementar para cimento, fabricação de clínquer). Apesar disso ainda não se encontra facilmente registros de aplicações de LV em larga escala.

O uso como material de construção civil é uma alternativa promissora. O concreto é o material mais consumido pela humanidade, perdendo apenas para a água. Por outro lado, os produtos a serem obtidos com LV precisam atender a rigorosos fatores de desempenho. Os principais fatores estão relacionados com a manutenção das propriedades mecânicas dos componentes, assim como a estabilidade química dos mesmos. Neste sentido, a elevada alcalinidade do material, devido ao uso de soda cáustica no processo Bayer, é um dos fatores a ser levado em consideração. Como exemplo, a alcalinidade limita o teor a ser adicionado na produção de clínquer⁽⁵⁾, ou como material suplementar⁽⁶⁾.

No caso da utilização em substituição parcial do clínquer, a LV é normalmente tratada termicamente em temperaturas de até 1100 °C. Os resultados apontam que com o aumento da temperatura de tratamento, aumentam os valores de resistência mecânica à compressão de argamassas. Este resultado é atribuído principalmente ao efeito de empacotamento de partículas, uma vez que a reatividade com Ca(OH)_2 não atinge níveis considerados satisfatórios, a ponto de caracterizar a LV como pozolana⁽⁶⁾. Outra característica importante está relacionada à alcalinidade disponível da LV calcinada. Ribeiro⁽⁶⁾ obteve valor de 8,6%, muito superior aos 1,5% permitido pela norma NBR 12653. Isso não permite aplicação para componentes estruturais. Este tipo de aplicação, caso seja tecnicamente possível, representa uma importante redução no impacto tanto para a cadeia produtiva do alumínio quanto da construção civil. Por um lado a LV passaria a ser um produto com valor comercial.

Por outro, diminuiria a necessidade de clínquer, cuja produção gera emissões de CO₂ na ordem de 860 kg/ton⁽⁷⁾.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico da LV, pura ou em mistura com argila, sobre o índice de atividade pozolânica e alcalinidade disponível. A finalidade é obter um aditivo suplementar para cimento Portland a base de LV (ASCP).

MATERIAIS E MÉTODOS

Seleção e Caracterização das Matérias-Primas

Foi coletada uma amostra de LV da bacia de contenção de uma empresa no Estado do Pará, Brasil. Da mesma região foram coletadas duas amostras de argilas de uso comercial na fabricação de tijolos e telhas, nomeadas Argilas A e B. Uma de característica plástica/fundente e a outra menos plástica e menos fundente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX, Shimadzu XRD-6000, Japão; $2\theta=10$ a 80° , 2 graus.min⁻¹, radiação CuK α 1) e por fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400, Holanda). As fases das argilas foram quantificadas por meio de análise racional.

Obtenção do Aditivo Suplementar para Cimento Portland

As matérias-primas foram secas em estufa laboratorial a 110 °C até massa constante. Em seguida foram submetidas à destorroamento manual e moagem a seco em moinho de bolas de 500mL, com 250g de bolas de alumina de 15 mm por 30 min. Esta condição foi suficiente para que todo o material atingisse granulometria 100% passante em malha de abertura 74 μ m. Foram preparadas 4 tipos de misturas: (1) 100% LV, (2) 80% LV e 20% Argila A, (3) 80% LV e 20% Argila B; (4) 80% LV, 10% Argila A, 10% Argila B. A formulação composta de 100% de LV foi submetida a diferentes condições de calcinação em forno rotativo contínuo: temperaturas máximas de 1000, 1100, 1200 °C, tempo de residência na temperatura máxima de 2 e 18 min. Além disso, todas as composições foram submetidas a uma condição de calcinação em forno batelada: 1200 °C, 60 min da temperatura máxima, taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após a calcinação, os materiais foram submetidos a novo processo de moagem nas mesmas condições iniciais, afim de eliminar os

aglomerados que se formaram durante a queima. A composição contendo 100% de LV e calcinada em forno rotativo foi caracterizada por difração de raios X.

Obtenção do Aditivo Suplementar para Cimento Portland

A determinação do índice de atividade pozolânica foi realizada de acordo com a norma NBR 5752/92. Neste procedimento, 35% da fração volumétrica do cimento é substituído pelo material teste em um traço de argamassa. Foram produzidos corpos-de-prova de argamassa de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, seguindo as indicações e proporções propostas pela NBR 7215 (Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão). Foi igualmente produzida argamassa de referência, sem substituição de cimento, com fins de cálculo do índice de atividade pozolânica e o índice e água de amassamento. As argamassas foram produzidas utilizando-se areia padrão normal ABNT (Marca Solotest) grossa, média grossa, média fina e fina, em iguais proporções, cimento comercial CPV-ARI (Votoram) e água potável. As misturas foram realizadas em argamassadeira EMIC AG-5 NO6168 NS448, sendo em seguida realizado teste de consistência da massa em mesa de consistência. Após 24 h, os corpos foram desmoldados, colocados em embalagens de polietileno e submetidos em estufa a 40°C por 28 dias. Os corpos-de-prova foram capeados e rompidos em máquina de ensaios mecânicos (EMIC, Brasil). De acordo com a norma NBR 12653, um material pozolânico precisa atingir índice superior a 75%, que representa a razão entre a resistência a compressão do material teste em relação ao cimento de referência. A determinação do teor de álcalis disponíveis foi realizada de acordo com a norma NBR 23 (Materiais pozolânicos - Determinação do teor de álcalis disponíveis, 2003). O ensaio consiste em manter uma mistura do material a ser ensaiado com Ca(OH)_2 em estufa a 38°C por 28 dias, afim de medir o teor de álcalis liberado por troca catiônica. O teor de sódio e potássio foi medido por absorção atômica. O resultado é expresso em termos de teor mássico de Na_2O equivalente. De acordo com a norma NBR 12653, o valor máximo aceitável é de 1,5% para um material pozolânico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das Matérias-Primas

A Tabela 1 mostra o resultado da composição química da LV, Argila A e Argila B, assim como a composição mineralógica das argilas, enquanto que a Figura 1 mostra o resultado de difração de raios X da LV.

Tabela 1. Composição química das matérias-primas e composição mineralógica das argilas.

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | CaO | MgO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Otr* | P.F.* |
|----------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|-----|------------------|--------------------------------|------|-------|
| LV | 17,1 | 21,1 | 10,0 | - | 1,8 | 0,1 | 5,7 | 34,7 | 1,1 | 8,4 |
| Argila A | 58,6 | 20,8 | 0,4 | 1,9 | 0,1 | 0,9 | 1,2 | 7,9 | - | 8,2 |
| Argila B | 88,0 | 5,5 | - | - | 0,1 | - | 0,7 | 2,3 | 0,7 | 2,7 |
| | Cnt* | Ilt* | Qtz* | Otr* | | | | | | |
| ArgilaA | 41 | 25 | 25 | 8 | | | | | | |
| ArgilaB | 12 | - | 82 | 4 | | | | | | |

*Cnt: Caulinita, Ilt:Ilita, Qtz: Quartzo, Otr: Outros, P.F.: perda ao fogo.

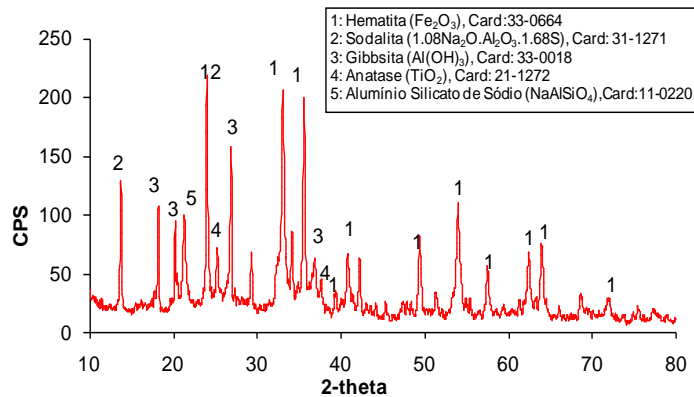


Figura 1. Difratograma de raios X da Lama Vermelha.

A Argila A apresenta elevado teor de sílica em relação à alumina. Pela análise racional ela é composta predominantemente por quartzo (82%) e caulinita (12%), sendo, portanto, de natureza pouco plástica e refratária. A Argila B apresenta maior teor de alumina e potássio. Pela análise racional, é composta por quartzo (25%), caulinita (41%) e ilita (25%) como componentes majoritários. A presença de ilita torna o material mais plástico e fundente do que a Argila A. Observa-se que a LV apresenta resultados semelhantes aos tipicamente encontrados na literatura. As fases cristalinas presentes foram: hematita, gipsita, sodalita, anatase e aluminossilicato de sódio. Comparando os resultados de composição química com

relação aos valores mínimos exigidos por norma, observa-se que a LV pura ou em mistura com argilas atendem ao requisito de conter a soma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$.

Aditivo Suplementar para Cimento Portland

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X para a LV calcinada nas diferentes condições de tempo e temperatura em forno rotativo. Apenas duas fases foram identificadas: hematita e nefelina. A hematita já estava presente na LV original. A nefelina se formou durante o tratamento térmico entre 800 e 900°C. Com os resultados obtidos não foi possível identificar variação significativa na intensidade do pico de nefelina, apenas uma leve tendência de redução na intensidade do pico com o tempo de queima.

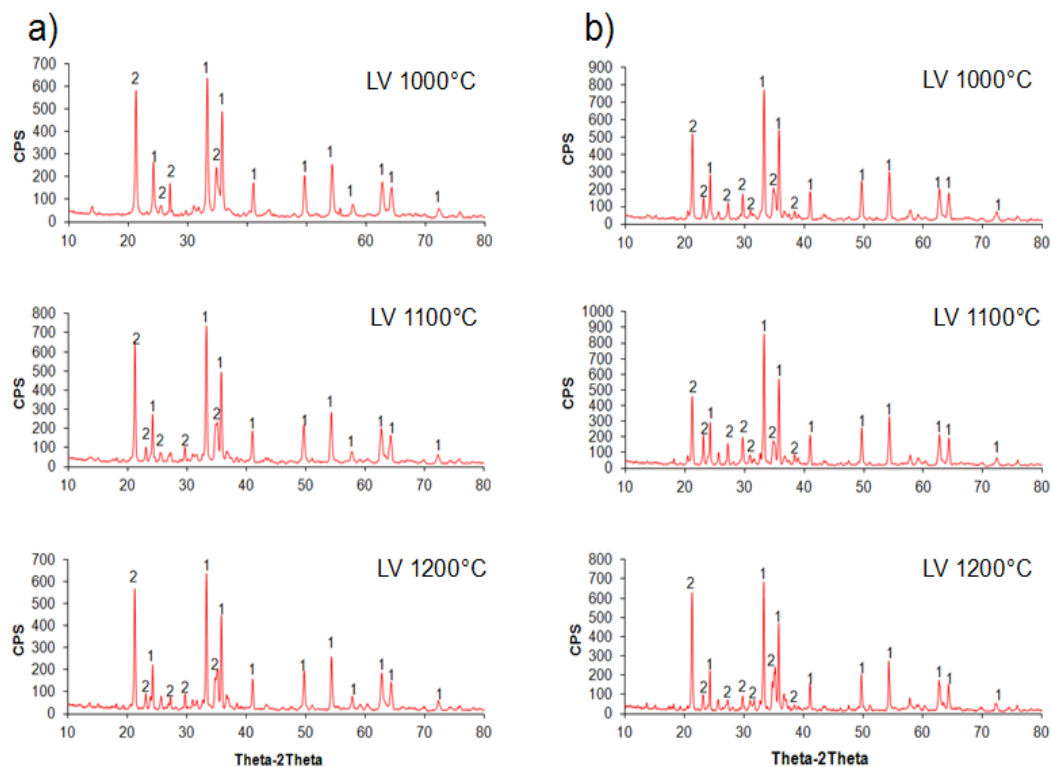


Figura 2. Difratogramas de raios X para LV calcinada em forno rotativo: a) 2 min e b) 18 min de tempo de residência.

A Tabela 2 mostra os resultados de atividade pozolânica, alcalinidade disponível para os diferentes tratamentos térmicos empregados e composição dos aditivos produzidos. A atividade pozolânica variou entre 73 e 97%, apenas em um

caso o valor esteve abaixo do índice mínimo exigido por norma (>75%). A alcalinidade variou entre 1,7 e 7,8%. Todos acima do valor máximo estabelecido por norma (<1,5%). Em geral quando maior o tempo e a temperatura de queima observa-se maior redução na alcalinidade disponível e tendência de aumento da atividade pozolânica. Quanto ao valor de água requerida os valores oscilaram entre 1,00 e 1,04. Isso significa que praticamente se manteve inalterado o consumo de água quando parte do cimento foi substituído pelo material suplementar.

Tabela 2. Atividade pozolânica e alcalinidade disponível.

| Composição | T (°C) | t (min) | AD (%) | IAP (%) |
|-------------------|--------|---------|--------|---------|
| 100%LV | 1000 | 2 | 7,8 | 80 |
| 100%LV | 1000 | 18 | 7,7 | 78 |
| 100%LV | 1100 | 2 | 7,1 | 81 |
| 100%LV | 1100 | 18 | 5,4 | 84 |
| 100%LV | 1200 | 2 | 4,8 | 84 |
| 100%LV | 1200 | 18 | 3,8 | 86 |
| 100%LV | 1200 | 60 | 2,8 | 86 |
| 80%LV-20%AB | 1200 | 60 | 1,9 | 73 |
| 80% LV-20%AA | 1200 | 60 | 1,7 | 97 |
| 80%LV-10%AA-10%AB | 1200 | 60 | 1,7 | 90 |

A avaliação estatística do efeito do tempo e temperatura sobre a alcalinidade disponível (AD) e índice de atividade pozolânica (IAP) foi realizada por meio de regressão linear. A variável resposta (AD ou IAP) foi ajustada ao modelo linear apresentado na Eq. (A):

$$AD \text{ ou } IAP = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot t \quad (A)$$

onde a_0 , a_1 e a_2 são as constantes ajustadas do modelo, T a temperatura (°C) e t o tempo (min).

A Tabela 3 mostra os valores obtidos para as constantes e os coeficientes de significância geral do modelo (F) e os coeficientes de significância das constantes (p). Considerando nível de significância aceitável de 95%, valores de F e p menores

que 0,05 validam a hipótese de significância do modelo e dos valores dos coeficientes. No caso em questão, o modelo linear foi significativo ao estabelecer uma relação entre o AD e IAP com tempo e temperatura. No caso da alcalinidade disponível, tanto o tempo quanto a temperatura são parâmetros que afetam esta propriedade. Os valores negativos indicam que quanto maior o tempo e temperatura, menor a alcalinidade. O maior valor absoluto do coeficiente para o tempo indica que o intervalo de 58 min causou mais efeito sobre a AD do que o intervalo de 200 °C de temperatura de calcinação. Para o caso do índice atividade pozolânica, o tempo não foi fator significativo. O resultado indica que o fator mais relevante foi a temperatura de queima. Quanto maior a temperatura de queima, maior o índice de atividade pozolânica. A Figura 3 apresenta uma comparação dos valores previstos pelos modelos e os observados experimentalmente.

Tabela 3. Valores de ajuste, V e valor p de significância das constantes e valor F de significância F do modelo.

| | AD | | IAP | |
|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| | $F = 0,002$ | | $F = 0,030$ | |
| | V | p | V | p |
| a_0 | 25,044 | 0,001 | 49,2 | 0,005 |
| a_1 | -0,017 | 0,002 | 0,030 | 0,020 |
| a_2 | -0,037 | 0,023 | 0,023 | 0,539 |

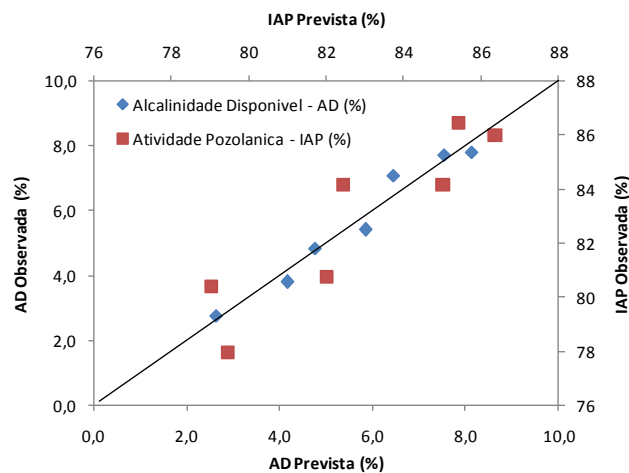


Figura 3. Valores previstos vs observados para alcalinidade disponível e índice de atividade pozolânica.

A linha diagonal representa a bissetriz. O modelo para o caso da AD apresenta maior correlação, como de fato comprovado pelo menor valor de F em relação ao modelo do IAP.

O menor valor de AD para a LV foi de 2,8%, superior ao limite da norma (1,5%). Extrapolando os limites do modelo, 1,5% de alcalinidade seria obtido com 90 min de tempo de residência ou 1270 °C. No caso da mistura da LV com argilas, mesmo com 60 min de tempo de residência, os valores de alcalinidade variaram entre 1,7 e 1,9%. Este resultado não teve relação aparente com a composição mineralógica da argila, o que poderia indicar apenas um efeito de diluição, considerando que as argilas não contribuem com a AD. Porém, nesta condição o valor de alcalinidade estaria entre 2,2 e 2,3%. Isso demonstra que a adição de argila à lama vermelha contribui para a redução da alcalinidade disponível. Extrapolando grosseiramente estes resultados, adições superiores a 25% de argila, para calcinação a 1200 °C e 60 min, seriam suficientes para o material atingir valor aceitável de alcalinidade disponível.

O efeito do tipo de argila foi mais pronunciado sobre o IAP. Observa-se que as misturas com argilas mais ricas em argilominerais aumentaram o IAP. No melhor caso o valor foi de 97%. Isso significa que a substituição do cimento Portland pelo material suplementar praticamente não alterou a resistência mecânica à compressão da argamassa.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a lama vermelha (LV) como material suplementar para cimento Portland. Avaliou-se o efeito da temperatura, tempo de calcinação e mistura com argilas sobre a alcalinidade disponível (AD) e atividade pozolânica (IAP). A LV calcinada na faixa de temperatura de 1100 a 1200 °C apresentou as fases cristalinas hematita e nefelina. Esta última formada durante a calcinação. Os resultados de índice de atividade pozolânica mostraram que o material supera o limite estabelecido por norma aplicada a material pozolânico. Os resultados melhoraram com o aumento da temperatura e com a adição de argila. A alcalinidade disponível é o parâmetro mais crítico a ser levado em consideração. Neste trabalho não se obteve valores inferiores ao estabelecido por norma (<1,5%). Os resultados mostraram que o aumento da temperatura, do tempo de residência e a mistura com

argila contribuíram significativamente para a redução da alcalinidade disponível. O modelo estatístico extrapolado mostrou que seria possível obter um material suplementar para cimento Portland a partir de LV calcinada que cumprisse este requisito.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e ao CNPq (Edital MT-Mineral/CNPq-Vale/12-2009, Projeto nº550403/2010-8) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) Red Mud Project, disponível em www.redmud.org. Acesso em 23/01/2010.
- (2) SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, v.12, p.322-338, 1997.
- (3) PONTIKES, Y.; ANGELOPOULOS, G.N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: current status and a possible way forward. *Resources, Conservation and Recycling*, v.73, p.53-63, 2013.
- (4) KLAUBER, C.; GRÄFE, M.; POWER, G. Bauxite residues issues: II Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, v.108, p.11-32, 2011.
- (5) TSAKIRIDIS, P.E.; AGATZINI-LEONARDOU, S.; OUSTADAKIS, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J. Hazard. Mater.*, v. B116, p.103-110, 2004.
- (6) RIBEIRO D.V. Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado. 2010, 222p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2010).
- (7) Ministério de Minas e Energia, Prévía da Indústria Mineral 2009/2008. www.mme.gov.br. Acesso em 15/12/2010.

DEVELOPMENT OF SUPPLEMENTARY CEMENTING MATERIALS FROM RED MUD

ABSTRACT

The aim of this work was convert red mud (RM) into supplementary cementing material. The RM, alone or in composition with two different kinds of clays, was

calcinated and converted to powder under 74 μm sieve. The products were characterized by pozzolanic activity index, with partial replacement to Portland cement CP V (PAI) and available alkalinity (AA). The results were subject to statistical treatment in order to evaluate the effects of composition, temperature and time on IAP and AA. Results for PAI were between 73 and 97%, and positive correlation respect to temperature. Results for AA were between 1.7 and 7.8%, and negative correlation respect to temperature and time. Compositions with clays have reduced AA. The effects of clays for IAP were positive or negative, depending on their mineralogical composition.

Key-words: waste, clay, process Bayer, Portland Cement.