

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA REGIÃO AMAZÔNICA EM ÁLCALI-ATIVADOS VISANDO O SEU USO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081145

RIBEIRO; RAFAELA CRISTINA ALVES[1]; CAMPOS; PATRICK CORDEIRO[1]; BRITO; WOSHINGTON DA SILVA[1]; PICANÇO; MARCELO SOUZA[1]; GOMES-PIMENTEL; MAURÍLIO[1]
[1]UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.
E-MAIL DO AUTOR CORRESPONDENTE: RAFAELACRISTINA.18@HOTMAIL.COM

RESUMO: O caulim flint e a cinza volante são resíduos da região amazônica que possuem quantidades expressivas de óxidos de silício e alumínio em sua composição; logo, possuem potencial para a produção de materiais álcali-ativados. Portanto, caracterizou-se as propriedades mecânicas e *índices físicos* de uma pasta álcali-ativada a base de caulim flint e cinza volante para aplicação na construção civil. Os resultados mostram um ganho de resistência à compressão à medida que o caulim é substituído por cinza volante, porém a absorção de água se mantém alta independente da formulação.

PALAVRAS-CHAVES: Caulim flint, cinza volante, material álcali-ativado, argila calcinada, propriedades mecânicas.

ABSTRACT: Flint kaolin and fly ash are residues from the Amazon region that have significant amounts of silicon and aluminum oxides in their composition; therefore, they have potential for the production of alkali-activated materials. Therefore, the mechanical and durability properties of an alkali-activated paste based on flint kaolin and fly ash for application in civil construction were characterized. The results show a gain in compressive strength as kaolin is replaced by fly ash, but water absorption remains high regardless of the formulation.

KEYWORDS: Flint kaolin, fly ash, alkali-activated material, calcined clay, mechanical properties.

1 | INTRODUÇÃO

Segundo o Sumário Mineral de 2017, na indústria do caulim o Brasil em 2016 era o sétimo maior produtor desse mineral(1). E nesse cenário de mineração do caulim, um grande volume de rejeito é formado por um caulim duro denominado flint ou semi-flint que recobre o caulim soft, o qual é o produto de interesse principal das indústrias de papel, cerâmica e tinta(2). Entretanto, nesse caulim flint que é descartado pela indústria devido a presença de óxidos de ferro e titânio que alteram sua cor original, é possível encontrar um argilomineral denominado caulinita que caracteriza o caulim como um material aluminossilicato, ou seja, sílica e alumina são predominantes nesse rejeito(2,3). Assim, a partir dessas características o caulim flint que é descartado pode ganhar aplicações na construção civil por meio da ativação alcalina.

Além disso, uma forma alternativa de gerar eletricidade a partir da queima do

carvão, uma rocha sedimentar orgânica, resulta em um resíduo que é denominado cinza volante. Como o carvão consiste em um complexo de substâncias, a American Society for Testing and Materials (ASTM) classifica esse resíduo na norma ASTM C618 em dois tipos de acordo com a composição: Classe F e Classe C. A diferença entre os dois tipos consiste principalmente na variação da quantidade de cálcio presente na cinza volante, ou seja, quando o teor de cálcio é baixo (<10%), a cinza volante é da Classe F e é Classe C quando esse teor é alto (>20%)[4,5]. Nesse processo de combustão do carvão, 80% dos subprodutos são formados pela cinza volante, um material com quantidade expressivas de óxidos de sílica, alumínio, ferro e cálcio[6], o que sugere ser possível utilizar a cinza para produzir materiais álcali-ativados.

Diante disso, uma forma de aplicação do rejeito e resíduo supracitados são os materiais ativados por álcali. Esses ligantes são formados por meio da reação entre um precursor à base de aluminossilicato amorfo e uma fonte alcalina. Ademais, os materiais álcali-ativados apresentam uma baixa emissão de CO_2 e propriedades semelhantes aos concretos cimentícios à base de Cimento Portland, como alta resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e ataques ácidos e químicos[5]. Assim, caracterizou-se as propriedades mecânicas e *índices físicos* de uma pasta álcali-ativada a base de caulim flint calcinado e cinza volante com alto teor de cálcio para aplicação na construção civil.

2 | PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Para a síntese do material álcali ativado foram utilizados como precursores aluminossilicatos a cinza volante (ρ = 2,49 g/cm3) coletada na refinaria de alumina Hydro Alunorte, localizado no munícipio de Barcarena-PA e o caulim flint (ρ = 2,72 g/cm3). Como ativadores alcalinos utilizou-se um silicato de sódio de módulo de sílica (Si/Na) igual a 2,19, constituído de 14,62% de Na_2O e 32,54% de SiO_2 e densidade de 1,57 g/cm3, além de uma solução de hidróxido de sódio 12M com pureza 98% preparada previamente (24 horas antes do preparo das pastas alcalinas). E por fim, a água de pH igual 6. Com o auxílio da fluorescência de raios X pode-se observar que a composição química (Tabela 1) da cinza volante e do caulim flint depois da calcinação indica grandes quantidade de óxido de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3), sendo o caulim também composto por algumas impurezas (Fe_2O_3 e TiO_2) e a cinza volante com alto teor de óxido de cálcio (CaO), caracterizando-a como Classe C [5,12].

Material	Composição química (%)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	P_2O_5	TiO_2	CaO	Na_2O	Perda ao fogo
Cinza volante	42,53	16,40	7,08	0,26	0,00	0,90	19,01	0,94	12,88
Caulim flint	43,89	38,97	1,38	-	<0,001	1,29	0,01	0,13	14,46

Tabela 1 – Composição química da cinza volante e do caulim flint

O caulim flint fornecido pela Imerys – Rio Capim S.A, localizada no munícipio de Ipixuna-PA é um material composto principalmente pelo argilomineral caulinita em uma forma cristalina ($Al_2Si_2O_5(OH)$). Assim, foi necessário realizar um beneficiamento no material (Figura 1) por meio do tratamento térmico para transformar a fase cristalina em uma fase amorfa e mais reativa, a metacaulinita[7]. Para isso uma análise termogravimétrica do material foi feita para determinar a temperatura de calcinação ideal para desidroxilação da caulinita. A análise termogravimétrica indica duas faixas de temperaturas muito importantes e próximas: em 540 °C, na qual ocorria a decomposição da caulinita para a formação da metacaulinita e em 880 °C em que ocorria a decomposição da metacaulinita[2]. Dessa forma, optou-se por calcinar o caulim flint por 2 (duas) horas a 800 °C baseado na estabilização da perda de massa em torno dessa temperatura e em estudos anteriores que também utilizaram valores de temperaturas próximas a esta[7]. Após o processo de calcinação para concluir o beneficiamento, o material foi submetido a moagem por 1 (uma) hora em um moinho de bolas utilizando a proporção de 1kg de material para 3,86kg de bolas pequenas (φ = 20mm) e 6,32kg de bolas grandes (φ = 12mm), além da desagregação das partículas na peneira de abertura de 150µm.

Os precursores também foram caracterizados quanto a sua mineralogia e granulometria. Observando os resultados da análise mineralógica é possível perceber que o caulim flint calcinado é um material amorfo e que pode apresentar uma reatividade maior[7], pois a difração de raios X da cinza volante indica uma grande quantidade de picos referentes as estruturas cristalinas de quartzo, calcita, hematita e gipsita, enquanto o caulim apresenta apenas uma fase cristalina de anatásio. Ademais, a granulometria à laser mostra que a cinza volante e o caulim flint calcinado possui partículas de diâmetro médio igual a 27,5 µm e 121,2 µm respectivamente.

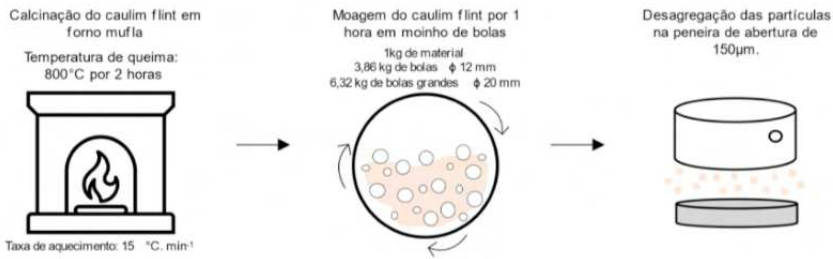


Figura 1 – Processo de beneficiamento do caulim flint

Fonte: Autores

2.2 Métodos

As pastas do material álcali ativado foram preparadas utilizando diferentes porcentagens de cinza volante para o caulim flint calcinado, em conjunto com as duas fontes alcalinas e a água (Tabela 2). Primeiramente, os precursores foram homogeneizados em um recipiente e, em seguida levados ao misturador mecânico em que a água, o silicato de sódio e o hidróxido de sódio foram adicionados simultaneamente. Essa mistura foi realizada por 2 (dois) minutos na velocidade mais baixa do aparelho e em 2 (dois) minutos na velocidade alta, com um intervalo de 30 (trinta) segundos para retirar o material aderido no recipiente para melhor homogeneização da pasta.

Amostras	Proporção de mistura (%)				
	CV	MK	NaOH	Na_2SiO_3	H_2O
10CV90MK	10	90	20,62	60	4,84
40CV60MK	40	60	20,62	60	4,84
80CV20MK	80	20	20,62	60	4,84

Tabela 2 – Proporções em percentuais das pastas álcali-ativadas em relação a massa de cinza volante mais metacaulim flint (CV+MKF)

Finalizado esse processo de preparação das pastas, foi feita a avaliação das propriedades mecânicas e índices físicos. Para avaliar as propriedades no estado endurecido foram moldados 3 (três) prismas (40x40x160 mm) para cada uma das famílias, totalizando 9 amostras, as quais foram adensadas em uma mesa de queda com 10 golpes após o preenchimento total dos moldes. Em seguida, as amostras foram cobertas com plástico PVA e colocadas em uma câmara térmica em cura por 28 dias a uma temperatura de 35°C. Após esse período, foram realizados ensaios para determinar a resistência à compressão e à tração na flexão aos 28 dias de acordo com a NBR 13279[8]. Além disso, para avaliar a absorção de água e índice de vazios seguiu-se as orientações da NBR 9778[9], realizando algumas adaptações quanto ao tempo de fervura reduzindo-o de 5 horas para 1 hora.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades mecânicas

Quanto maior a relação cinza volante para caulim flint, maiores são as resistências mecânicas (Figura 2). Ao analisar a resistência à compressão e a resistência à tração na flexão de acordo com a NBR 13279 (2019), é possível perceber que o material álcali ativado composto por porcentagens acima de 40% de cinza volante e, consequentemente, com quantidades de caulim flint abaixo de 60% contribuem para o ganho de resistência mecânica. Esse aumento de resistência é ainda mais evidente nos resultados do ensaio de tração na flexão, no qual a menor resistência (3,06 MPa) foi alcançada pelo material composto por 10% de cinza volante e 90% de caulim flint (10CV90MK), enquanto maiores resistências (5,28 MPa; 5,48 MPa) foram atingidas quando o material era composto por 40% cinza e 60% caulim (40CV60MK) e 80% cinza e 20% caulim (80CV20MK), respectivamente. Essa configuração de resistência também se estende aos resultados do ensaio de compressão, ou seja, o material álcali ativado com maiores resistências foram obtidos à medida que a relação cinza volante para caulim flint aumentava (28,80 MPa - 10CV90MK; 43,81MPa - 40CV60MK; 42,42MPA - 80CV20MK).

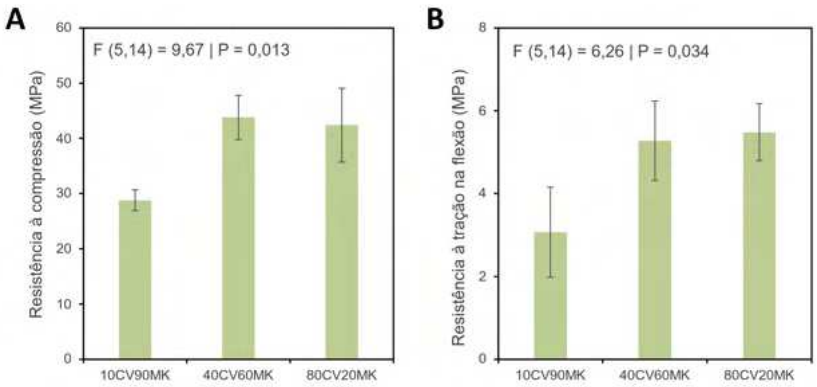


Figura 2 – Propriedades mecânicas aos 28 dias de idade

Fonte: Autores

O ganho de resistência mecânica com o aumento da quantidade de cinza volante pode estar principalmente relacionado a sua composição rica em óxido de cálcio, o qual na ativação alcalina pode reagir de várias formas, sendo uma delas a formação do gel aluminossilicato de cálcio hidratado ou C-(A)-S-H [9] Em sistemas híbridos, normalmente compostos por um precursor com quantidades elevadas de óxido de cálcio e outro precursor aluminossilicato, ocorre a formação desses dois tipos de géis que se coexistem de uma forma estável, colaboram para um incremento nas propriedades do material álcali-ativado. Assim, além do gel geopolimérico N-A-S-H decorrente da ativação do caulim flint, há também a contribuição do gel C-(A)-S-H no comportamento mecânico do material[10]. Além disso, os resultados de resistência obtidos estão em coerência com o relatado na literatura, em que mostra que o aumento da quantidade de metacaulim reduz a formação dos produtos de reação e, consequentemente, da resistência mecânica[11].

3.2 Absorção de água e índice de vazios

A variação da relação cinza volante para caulim flint, diferentemente da resistência mecânica, exerce pouca influência na absorção de água e no índice de vazios (Figura 3). Os resultados de absorção e índice de vazios obtidos segundo a NBR 9778 (2005) indicam uma pequena variação entre as diferentes formulações sugeridas do material álcali ativado, porém apresentam coerência entre si. Assim, a formulação de 10% de cinza volante e 90% de caulim flint (10CV90MK) obteve a menor absorção de água (24,28%) e o menor índice de vazios (34,76%), enquanto os maiores valores (26,69% para absorção e 37,36% para o índice de vazios) estão relacionados ao material composto por 40% cinza e 60% caulim (40CV60MK). Contudo, é valido ressaltar que independentemente da composição todas as amostras aos 28 dias de idade atingiriam valores de absorção relativamente altos. Além disso, sabe-se que essa propriedade do material álcali-ativado está ligada a diversos fatores como a idade do material, sugerindo que aos 28 dias ainda existem muitos poros conectados e que poderão ser reduzidos com o tempo[11].

3.3 Aplicação na construção civil

Os resultados de resistência mecânica sugerem a possibilidade desse material ganhar aplicação na construção civil direcionado ao reparo estrutural do concreto. A Norma Europeia 1504[13], estabelece os requisitos de desempenho de produtos destinados a reparação estrutural e não estrutural do concreto. Assim, para reparo estrutural de concretos de baixa resistência, um dos requisitos necessários é que o material que apresente resistência à compressão ≥ 25 MPa aos 28 dias. Logo, como o material álcali-ativado sintetizado com a cinza volante e o caulim flint atingiu resistências maiores que 25MPa, possui grande potencial para ser destinado ao reparo estrutural do concreto. Porém, os altos valores de absorção e índice de vazios encontrados não estão dentro do intervalo permitido na EN 1504[13]. Desse forma, é necessário realizar mais estudos e investigação dessas propriedades para garantir a correta aplicação do material na construção civil.

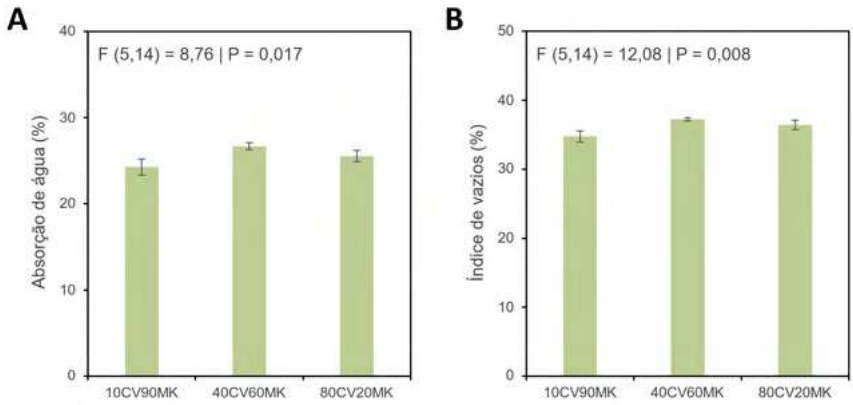


Figura 3 – Absorção de água e índice de vazios aos 28 dias de idade

Fonte: Autores

4 | CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado as propriedades mecânicas e índices físicos de um álcali-ativado composto por cinza volante e caulim flint. Sabe-se que rejeitos e resíduos com grandes quantidades de óxidos de silício e alumínio possuem grande potencialidade para a formulação de materiais ativados por álcali. Assim, quanto a propriedade de resistência é possível perceber que quanto maior a relação CV/MK um ganho de resistência significativo ocorre, porém pouco altera a absorção de água e o índice de vazios. Logo, para que o caulim que é descartado por não possuir as características adequadas para a indústria do papel e a cinza volante resultante da queima do carvão mineral na geração de energia possam ser aplicados na construção civil, se faz necessário realizar mais estudos e investigações, seja das formulações adotadas quanto de outras propriedades do material.

REFERÊNCIAS

1. BBC NEWS. **Aquecimento global: a gigantesca fonte de CO2 que está por toda parte, mas você talvez não saiba**. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>. Acesso em: 14 dez. 2019.

2. CARNEIRO, B. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. **Cerâmica**, v. 49, p. 237-244, 2003.

3. DOS SANTOS, S. C. A. et al. Caulins amazônicos: Possíveis materiais de referência. **Cerâmica**, v. 59, n. 351, p. 431–441, 2013.

4. LING, Y. et al. Effects of mix design parameters on heat of geopolymerization, set time, and compressive strength of high calcium fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 228, p. 116763, 2019.

5. PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. **Alkali Activated Materials**. [S. l.]: RILEM State-of-the-Art Reports, 2014. v. 13. ISBN 9789400776715.

6. TEMUUJIN, J. et al. **Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review).** Chemosphere, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.112>. Acesso em: 19 dez. 2019

7. BRITO, W. **Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pará, [S. l.], 2018.

8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2011.

9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 9778:** Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica: Rio de Janeiro, 2018.

10. IBRAHIM, M.; MASLEHUDDIN, M. An overview of factors influencing the properties of alkali-activated binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 286, p. 124972, 2021.

11. BERNAL, S. A.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; PROVIS, J. L. Engineering and durability properties of concretes based on alkali-activated granulated blast furnace slag/metakaolin blends. **Construction and Building Materials**, v. 33, p. 99–108, 2012.

12. PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications**. 1° ed. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2009.

13. EN 1504-3. Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity - Part 3: Structural and non-structural repair. **European Standards**, 2006.