SBCC | 2023
I Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento

EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE POLUENTES DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE ESTÉRIL CALCINADO DA MINERAÇÃO DE FOSFATO

Pollutants removal efficiency of Portland cement paste with the addition of calcined phosphate mining waste

Marcio Mateus Pimenta
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | marciomatteus1@gmail.com

Henrique Comba Gomes
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | henriquecombagomes@gmail.com

Paulo Roberto Ribeiro Soares Junior
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | pauloroberto.rsoares@gmail.com

Augusto Cesar da Silva Bezerra
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | augustobezerra@cefetmg.br

RESUMO

Os resíduos de mineração se tornaram atraentes para adição como pozolana e filer no cimento Portland, em vista do grande volume produzido. Porém, o resíduo de fosfatos tem sido pouco investigado. Nesse sentido, o presente trabalho avaliou a substituição parcial de cimento Portland por estéril da mineração de rochas fosfáticas calcinadas a 600 °C. As proporções foram definidas em massa de 6%, 14% e 50% de substituições, em linha com a normatização de cimentos brasileiros. A caracterização químico-mineralógica do estéril reportou teores consideráveis de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, além de alto TiO_2 na fase anatase. Os resultados de FTIR e TG/DTG das pastas reportaram produtos de hidratação do cimento e presença de TiO_2 ligado à matriz. A resistência à compressão das argamassas alcançou 24,53 MPa aos 28 dias para 50% de substituição. A fração anatase suscitou análises mais profundas, sendo observado efeito adsortivo e atividade fotocatalítica quando a pasta foi imersa em solução sintética de corante orgânico. Além disso, um mecanismo para o efeito fotocatalítico foi sugerido. Esses achados indicam alta valorização do resíduo e possibilidade de uso no campo das superfícies autolimpantes, em linha com os objetivos de desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: Cimento; Resíduo de mineração; Remoção de poluentes.

ABSTRACT

Due to the large volume produced, mining waste has become attractive for addition as pozzolan and filer in Portland Cement. However, phosphate waste has not been properly investigated. In this sense, this work evaluated the partial replacement of Portland Cement by phosphate mining waste calcinated at 600°C. The mass replacement rates were set at 6%, 14%, and 50% in line with Brazilian pozzolan standards. Chemical mineralogical characterization of phosphate waste reported considerable levels of SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, and high TiO_2 organized in the anatase phase. FTIR and TG/DTG results of produced pastes revealed cement hydration products and the presence of TiO_2 attached to the matrix. Results of strength tests from mortars produced with a 50% replacement rate reached 24.53 MPa at 28 days. The Anatase fraction gave rise to deeper analyses, with an adsorptive effect and photocatalytic activity observed when the hardened paste was immersed in a synthetic organic dye solution. Furthermore, a mechanism for the photocatalytic effect has been suggested. These results indicate a high level of waste recovery and the possibility of using it in the field of self-cleaning surfaces, in line with sustainable development objectives.

Keywords: Cement; Mining waste; Pollutants removal.

1 INTRODUÇÃO

Produto da sinterização parcial de calcário e argila, o clínquer é o principal componente utilizado na produção de cimento Portland (CP). Cerca de 580 milhões de toneladas de CO_2 emitidas em escala global estão atrelados à produção de CP (IEA, 2021). A substituição do clínquer por materiais cimentícios suplementares (MCS) tem sido investigada para a produção de CP sustentáveis (MARTINS et al., 2021).

Outra vertente promissora são os materiais cimentícios com propriedades avançadas, por exemplo autolimpeza, autocura, adsorção e catálise (KHANNYRA et al., 2021; PAN; GENCTURK, 2023). Entre os aditivos que promovem funcionalização, o TiO_2 se destaca. Amplamente utilizado como pigmento e mais recente em células fotovoltaicas pela sua capacidade semicondutora, pode ser aplicado como fotocatalisador em processos redox para despoluição (XING et al., 2018).

A literatura sobre MCS reportou achados relevantes, porém, o estéril da mineração de fosfatos (EMF) pode ser melhor investigado. Além disso, não é claro o efeito do TiO_2 desses resíduos em matrizes cimentícias. Esse trabalho investigou o efeito despoluente de pastas com substituição parcial de CP por EMF. O resíduo foi caracterizado, calcinado e moído. Pastas e argamassas de cimento com substituição em massa de 6%, 14% e 50% foram produzidas. As pastas foram avaliadas por espectroscopia FTIR, análise térmica TG/DTG, investigação microestrutural por microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva (MEV-EDS) e potencial despoluente e as argamassas foram avaliadas quanto a resistência a compressão.

2 METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram cimento Portland de alta resistência inicial (CPV), EMF do completo de mineração de Tapira-MG, areia normal brasileira e água do abastecimento local. O estéril foi seco em estufa a 100°C durante 24 horas e passou por moagem. A composição química / mineralógica foram verificadas por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Para o DRX foi utilizado ângulo 2θ de 10° a 100°, passo de 0,02° e tempo fixo de 3s por passo. A análise termogravimétrica (TG/DTG) em atmosfera de nitrogênio foi realizada para avaliar a necessidade de calcinação do material. A caracterização granulométrica do material calcinado foi realizada por difração à laser, com dispersão por ultrassom durante 60 segundos e água como veículo, enquanto a densidade foi avaliada por picnometria a gás hélio.

A Tabela 1 mostra a composição química por óxidos do EMF. Observa-se a presença de Al_2O_3, SiO_2 e Fe_2O_3 somando 69,39% e a presença considerável de TiO_2 (13,90%). As fases cristalinas principais identificadas foram goetita, anatásio, caulinita e crandalita.

Tabela 1: Composição química do EMF.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	MnO	PF
9,09	13,20	47,10	0,79	0,38	13,90	4,43	<0,1	0,17	0,82	8,92

Fonte: Elaboração própria.

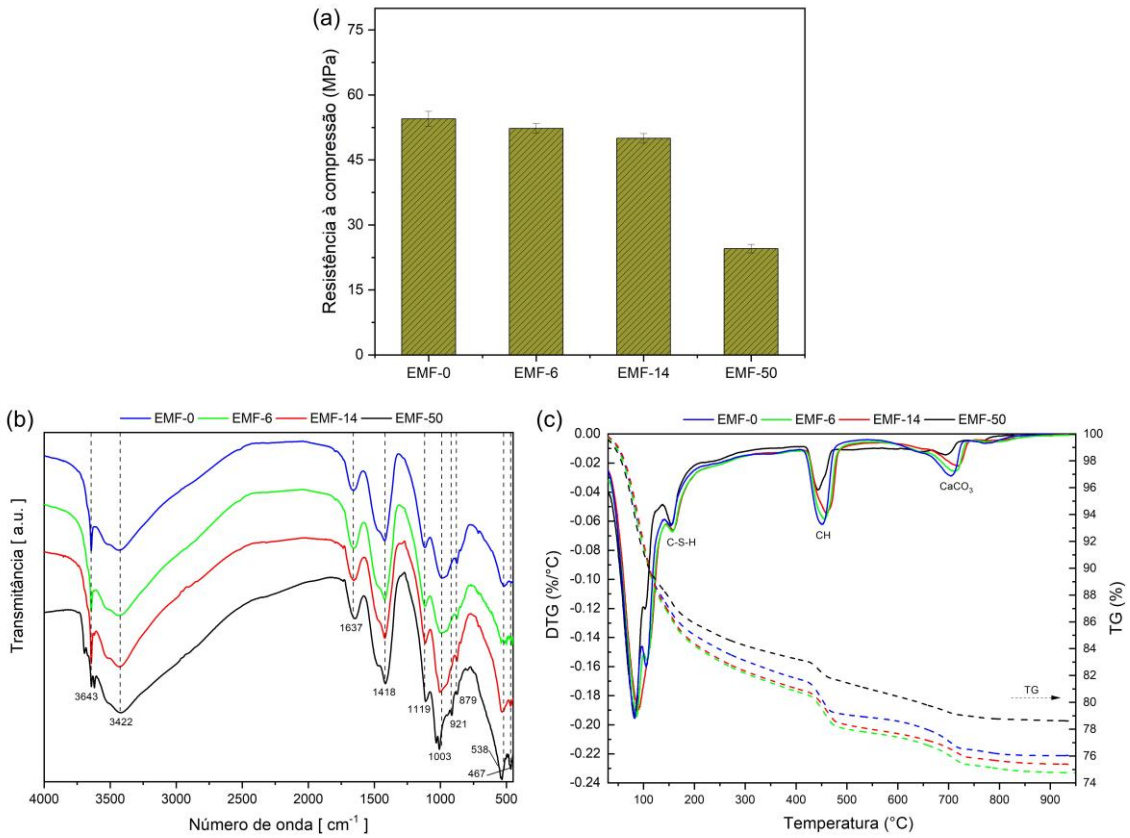
A análise do EMF por TG/DTG revelou uma perda de massa significativa na temperatura de 600°C, justificada pela presença de caulinita, que degrada a sua estrutura cristalina para a fase amorfa de metacaulinita nessa faixa de temperatura. Assim, foi adotada a temperatura de 600°C para calcinação do EMF para obter maior reatividade (JAFARI et al., 2022). Após tratamento térmico e moagem, a análise granulométrica resultou em um diâmetro médio das partículas de 13,31µm e densidade de 3,909g/cm³.

As pastas e argamassas, EMF-0, EMF-6, EMF-14 e EMF-50, foram dosadas, respectivamente, considerando 0%, 6%, 14% e 50% em massa de EMF para substituição do CP. Essas proporções são os limites de substituições para CP II-Z e CP IV, conforme NBR 16697:2018. As pastas foram avaliadas por meio de espectrometria FTIR, TG/DTG, MEV-EDS e análise de potencial despoluente, enquanto as argamassas foram avaliadas na resistência a compressão (ABNT, 2019). O efeito despoluente foi avaliado por imersão das pastas em solução de azul de metileno (AM) 40 mg/l, medição da absorbância em λ=664 utilizando um espectrofotômetro visível, nos intervalos de 2h, 4h, 8h e 24h, no escuro (ES) e sob incidência de luz UV (UV), semelhante à metodologia adotada por SILVA et al. (2022). A partir dos espectros de absorbância, as áreas abaixo das curvas foram obtidas. A normalização da absorbância e da área foram realizadas em relação à solução controle. A análise morfológica da superfície foi conduzida por MEV-SE, aceleração de 20 kV e análise química em mapa por EDS. Todas as análises em pasta foram realizadas aos 7 dias e a resistência à compressão de argamassa em 28 dias.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

As resistências à compressão de EMF-6 e EMF-14 foram similares à referência sem substituição, reportando cerca de 50 MPa. Por outro lado, o EMF-50 atingiu 24 MPa. Apesar dessa redução se comparado ao CPV-ARI, a resistência alcançada é um bom indicativo da integridade da matriz cimentícia para ser aplicada à remoção de contaminantes. A análise por FTIR reportou diversas bandas características (Figura 1b). As bandas entre 450-500 cm^{-1} e entre 900-1100 cm^{-1} correspondem à vibração do Si-O-Si e ao estiramento do Si-O, respectivamente, e estão relacionados ao CSH. A banda em 879 cm^{-1} pode ser cimento anidro na forma C_3S. A banda em 1119 cm^{-1} sugere vibração do grupo SiO_4^{2-} de sílica polimerizada. A banda 1418 cm^{-1} está na faixa dos carbonatos, o que sugere presença de $CaCO_3$. As bandas em 1637 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} estão relacionados à água adsorvida e sugerem flexão molecular H-O-H e estiramento da ligação O-H, respectivamente. Por fim, a banda em 3643 corresponde ao CH (YLMÉN et al., 2009; YLMÉN; JÄGLID; PANAS, 2014). Pode-se observar que os espectros foram bem próximos, com algumas particularidades. Com o aumento de substituição, houve redução da banda de CH que ficou menos identificável, e maior nitidez da banda de CSH com deslocamento para maiores valores de onda. Além disso, o crescimento da banda em 538 cm^{-1} sugere presença de TiO_2 do EMF (GOHARI et al., 2020). A análise térmica (Figura 1c) mostra a presença de produtos de hidratação do cimento, CSH e CH em torno de 150 °C e 450 °C (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016), o que converge com as análises de FTIR.

Figura 1: Caracterização dos compósitos (a) resistência à compressão das argamassas e (b,c) espectros FTIR e curvas TG/DTG das pastas.



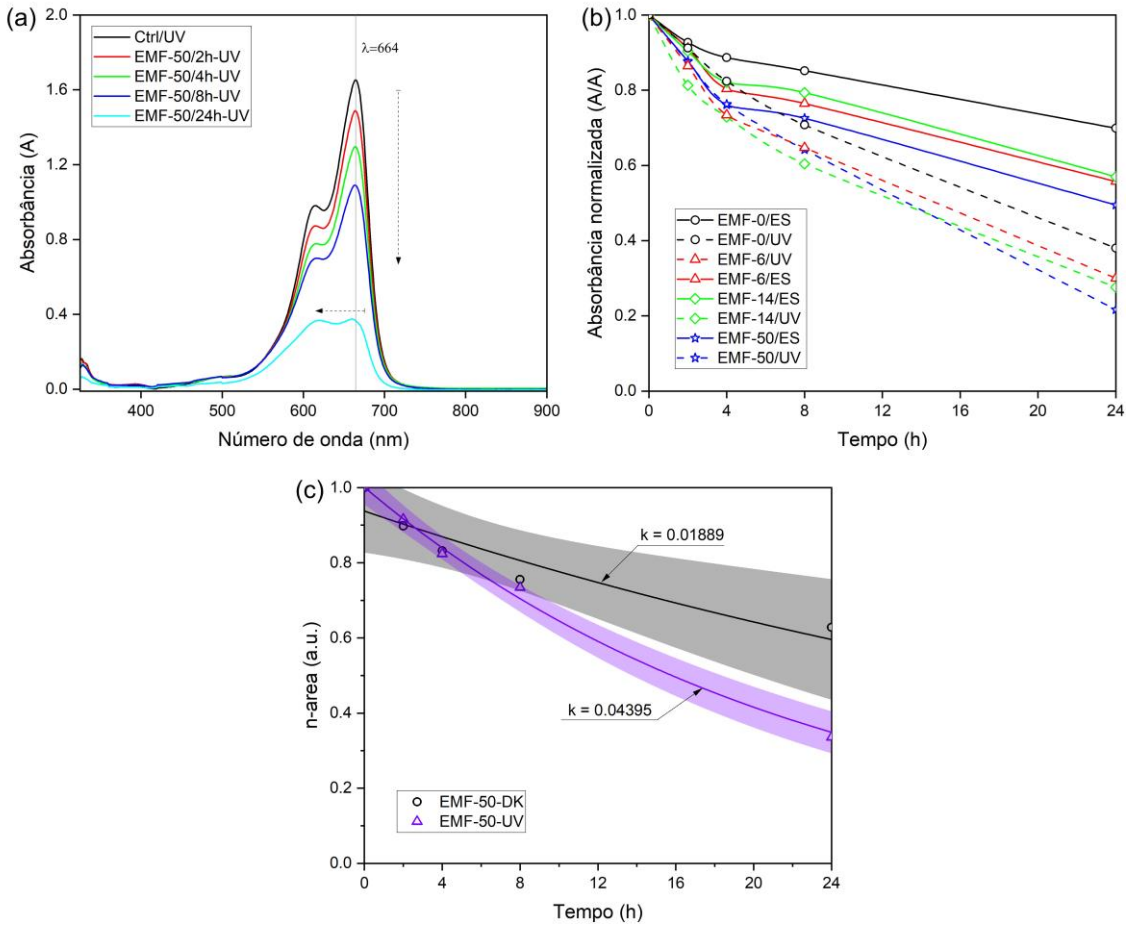
Fonte: Elaboração própria.

O ensaio despoluente reportou resultados expressivos. Os espectros (Figura 2a) revelaram que houve redução de absorbância ao longo do tempo de exposição e manutenção do pico característico do AM em λ=664 nm até 8h, ou seja, sem formação de fases intermediárias. Em 24h houve tendência de deslocamento hipsocrômico, o que indica alteração da estrutura cromófora do AM e formação de tionina. Na Figura 2b observa-se maior eficiência com o aumento do teor de substituição e remoção de até 78% do AM após 24h de contato com a pasta EMF-50 e sob luz UV. A etapa ES apresentou menor remoção do que a etapa UV para todas as pastas. As curvas ajustadas de área normalizada (Figura 3c), com base em modelo cinético exponencial de primeira ordem (MARBÁN; VU; VALDÉS-SOLÍS, 2011), mostraram que a remoção de contaminantes ocorre muito mais rapidamente sob UV do que no escuto, o que pode ser evidenciado pela constante de despoluição (k) cerca de 2,3 vezes maior para UV. Sugere-se que a remoção na etapa ES está relacionada com processos de sorção, isto é, absorção da solução na rede de poros abertos e interconectados e adsorção de corante na superfície da pasta. Na fase UV, ocorre o processo de sorção,

seguido pela ativação do TiO_2. Essa energia incidente na forma de fótons funciona como força motriz para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco. Essas espécies carregadas interagem com o adsorvato convertendo-os em radicais livres reativos ou degradando-os (MACPHEE; FOLLI, 2016).

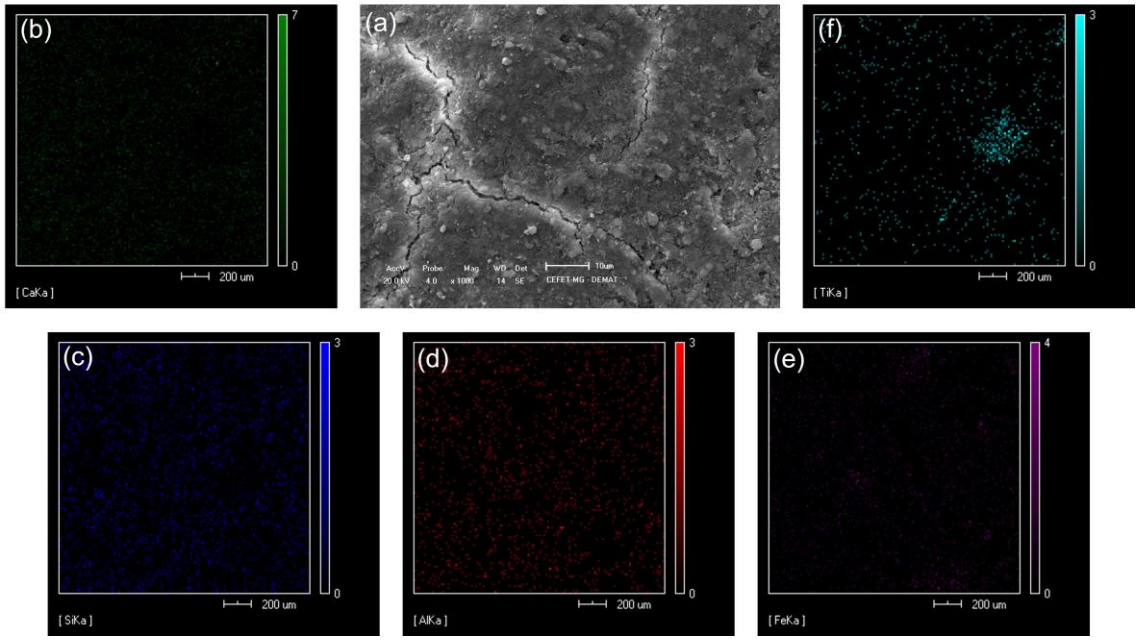
As investigações de MEV-EDS (Figura 3) corroboram os resultados de resistência à compressão, FTIR e remoção de poluentes. As imagens de MEV reportaram microestrutura coesa com presença de algumas regiões na forma de aglomerados floculares. As fissuras observadas podem ser oriundas do preparo da amostra (lixamento) e retração por secagem superficial. As análises de EDS em mapa indicaram presença massiva de Ca, Si e Al originários do CP. Em menor grau, mas representativo, foi observado Fe proveniente do EMF. Além disso, o Ti elementar foi encontrado em toda a superfície, inclusive como aglomerados, os quais podem indicar sítios ativos para degradação de compostos orgânicos como o AM.

Figura 2: Avaliação do efeito despoluente (a) espectros de absorbância, (b) absorbância normalizada e (c) constante de remoção de poluentes das curvas ajustadas para área normalizada.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 3: Análise da microestrutura do EMF-50 (a) imagem de MEV com ampliação de 1000x e (b-f) composição elementar por EDS para Ca, Si, Al, Fe e Ti, respectivamente.



Fonte: Elaboração própria.

4 CONCLUSÕES

O trabalho investigou a influência da substituição de cimento Portland por estéril da mineração de fosfatos no efeito despoluente de pastas. As análises TG/DTG e FTIR indicaram a formação de produtos da hidratação de cimento e fase de TiO_2 nas pastas. O desempenho à compressão mínimo foi de 24 MPa, o que indicou coesão da matriz. A pasta EMF-50 obteve eficiência de até 78% de remoção de corante orgânico em solução, que em conjunto com a presença de titânio na superfície das amostras, confirma o efeito despoluente. Além disso, sugere-se que os mecanismos de adsorção e fotocatálise sejam a força motriz para limpeza do efluente sintético.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio na infraestrutura [processo APQ 01425-22] e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo à produtividade em pesquisa [processo nº PQ315653/2020-5].

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 7215 Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. 2019.

GOHARI, G. et al. Titanium dioxide nanoparticles (TiO2 NPs) promote growth and ameliorate salinity stress effects on essential oil profile and biochemical attributes of Dracocephalum moldavica. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 912, 22 jan. 2020.

IEA, I. E. A. **Direct CO2 intensity of cement production in the Net Zero Scenario, 2015-2030**. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/direct-co2-intensity-of-cement-production-in-the-net-zero-scenario-2015-2030>.

JAFARI, K. et al. Surfactant-Assisted Purification of an Impure Kaolinite Clay to Improve Its Pozzolanic Reactivity in Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 6, jun. 2022.

KHANNYRA, S. et al. Cu-TiO2/SiO2 photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance. **Construction and Building Materials**, v. 313, p. 125419, dez. 2021.

MACPHEE, D. E.; FOLLI, A. Photocatalytic concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 48–54, 1 jul. 2016.

MARBÁN, G.; VU, T. T.; VALDÉS-SOLÍS, T. A simple visible spectrum deconvolution technique to prevent the artefact induced by the hypsochromic shift from masking the concentration of methylene blue in photodegradation experiments. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1–2, p. 218–223, 2011.

MARTINS, M. L. F. et al. Magnesium industry waste and red mud to eco-friendly ternary binder: Producing more sustainable cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 310, p. 125172, dez. 2021.

PAN, X.; GENCTURK, B. Self-healing efficiency of concrete containing engineered aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 142, p. 105175, set. 2023.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1st. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.

SILVA, T. H. et al. Alkali-activated materials produced using high-calcium, high-carbon biomass ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 132, p. 104646, set. 2022.

XING, Z. et al. Recent advances in floating TiO2-based photocatalysts for environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 452–467, jun. 2018.

YLMÉN, R. et al. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 433–439, maio 2009.

YLMÉN, R.; JÄGLID, U.; PANAS, I. Monitoring Early Hydration of Cement by Ex Situ and In Situ ATR-FTIR – a Comparative Study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 11, p. 3669–3675, 26 nov. 2014.