

Efeito da adição do resíduo proveniente do beneficiamento de TiO_2 em pastas cimentícias: análise pela técnica de DRX

Nobre, T. R. S.^{1*}, Santos, T. A.², Alves, J.², Ribeiro, D. V.²

1 Faculdades Oswaldo Cruz/Escola Superior de Química, São Paulo, SP, Brasil.

2 Universidade Federal da Bahia/Laboratório de Ensaio de Durabilidade dos Materiais, Salvador, BA, Brasil.

* e-mail: thiagorsn@gmail.com

Resumo

A indústria de beneficiamento de óxido de titânio (TiO_2) enfrenta hoje um grave problema ambiental, pois os processos produtivos geram resíduos sólidos, que não são reutilizados pelo setor, os quais são armazenados e, posteriormente, enviados a aterros. Novos estudos que visem o aproveitamento destes rejeitos como matéria-prima para outros processos industriais são necessários. Assim, esta pesquisa analisou o efeito da substituição do cimento Portland composto CP II F-32 por teores pré-estabelecidos de resíduos de TiO_2 (1%, 3%, 5% e 7%) em matrizes cimentícias, as quais foram produzidas com relação água/materiais sólidos de 0,50 e acondicionadas em solução saturada de cal. Foi analisado efeito da adição de resíduos de titânio em pasta de cimento aos 3, 7 e 28 dias, por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Os resultados mostraram que a adição do resíduo não afetou a formação dos principais produtos de hidratação do cimento, e não foram observadas novas fases cristalinas.

Palavras chave: minério não reagido (MNR); caracterização; pastas

Abstract

The titanium dioxide (TiO_2) beneficiation industry faces serious environmental issues today, since the production processes generates solid waste, not reused by the industry, which are stored and then sent to landfills. New studies aiming for the use of these wastes as raw materials for other industrial processes are necessary. Thus, this research analyzed the effect of replacing Portland cement CP II F-32 for pre-established TiO_2 residues (1%, 3%, 5% and 7%) in cementitious matrixes, produced with water-dry materials ratio of 0.50 and conditioned in saturated solution of lime. The effect of titanium residues addition on cement paste at 3, 7 and 28 days was analyzed using the X-ray diffraction (XRD) technique. The results showed that the addition of the residue did not affect the formation of the main hydration products of the cement, and no new crystalline phases were observed.

Key words: unreacted ore (MNR); characterization; pastes

1. Introdução

A indústria de beneficiamento de TiO_2 (Dióxido de Titânio) gera resíduos sólidos os quais não são reutilizados pelo setor, e que, após armazenados, são posteriormente enviados aos aterros.

Na indústria, o titânio é usado principalmente sob forma de óxido, cloreto e metal. Os óxidos de titânio que apresentam interesse econômico são a ilmenita, o leucoxênio, o rutilo e, mais recentemente, o anatásio e a perovskita. O minério Ilmenita é uma valiosa fonte natural de titânio e é largamente empregado como matéria-prima na indústria de pigmento branco (TiO_2) [1]. Os principais produtores de minério de titânio no mundo são: Noruega, Austrália, Canadá, Estados Unidos, Índia, China, Itália, África do Sul e Brasil. O maior depósito do Brasil localiza-se na Paraíba, na cidade de Mataraca. No processo de fabricação do Dióxido de Titânio pela rota sulfato, a reação de solubilização da ilmenita se dá com o ácido sulfúrico e é, portanto, a primeira etapa do processo [2]. Por causa da baixa dissolução de ilmenita natural, nessa primeira etapa, ocorre com uma lixiviação ácida e à elevada temperatura [3].

Neste contexto, a atividade de beneficiamento de TiO_2 , apresenta como principal problema o alto volume de rejeito gerado, que se agrava com a carência por áreas de disposição, custo elevado de encaminhamento a um local ambientalmente sustentável, bem como a falta de transformação deste resíduo em matéria-prima com valor comercial.

Assim, torna-se viável a promoção de projetos voltados para o aproveitamento dos rejeitos e transformação dos mesmos em matéria-prima para outros processos. O retorno do material ao ciclo produtivo agrega ao setor nova fonte de renda pela geração de um novo subproduto que, até então, seria estocado como material de descarte.

Carvalho, Pescarolo e Simioni [4] estudaram a absorção/adsorção do SO_2 da atmosfera, a qual empregou uma metodologia baseada na fotocatalise do TiO_2 em argamassas decorativas. Os resultados obtidos por estes pesquisadores apontam a eficiência do processo de fotocatalise, ao expor argamassas

contendo TiO_2 em sua mistura à radiação ultravioleta, tendo a argamassa menor concentração de TiO_2 a mais eficiente na degradação do gás SO_2 . Estudos feitos por Zhang *et al.* [5] mostraram que a adição da nano- TiO_2 aumentou a resistência à compressão de materiais cimentícios, devido à capacidade de refinamento dos poros e a aceleração na hidratação das fases do cimento. Além disso, estudos realizados por Mosheni *et al.* [6] demonstraram que as nanopartículas de titânio também melhoraram a durabilidade das argamassas.

Sendo assim, por ser um grande consumidor de recursos naturais, e de seus próprios resíduos, a construção civil também constitui-se em um potencial consumidor de subprodutos e resíduos provenientes de outras indústrias, tais como a siderúrgica, termoeletrica, calçadista, mineradora, entre outras. A utilização de subprodutos, bem como a reciclagem, além de reduzir a extração predatória de recursos naturais, minimiza a disposição de resíduos em aterros e a quantidade de emissões gasosas, como o CO_2 , que agredem o meio ambiente [7,8].

Assim, esta pesquisa analisou o efeito da substituição do cimento Portland composto CP II F-32 por teores de resíduos de TiO_2 pré-estabelecidos (1%, 3%, 5% e 7%), em matrizes cimentícias, com o intuito de utilizá-los como filler.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

No presente estudo, duas matérias-primas básicas foram utilizadas: o cimento CP II-F 32 e o resíduo de TiO_2 . A escolha deste cimento deve-se por conter em sua composição teor máximo de 10% de filler calcário e por não conter pozolana. O resíduo de TiO_2 foi obtido do beneficiamento do dióxido de titânio apresentando-se como um pó sólido com tamanhos irregulares de partícula.

2.2 Métodos

2.2.1. Caracterização dos materiais e das pastas de cimento

O cimento e o resíduo tiveram a distribuição do tamanho de partículas determinada por sedigrafia a

laser utilizando um equipamento *Particle Size Analyser*, modelo CILAS 1180 Liquid, disponível no LACER/UFRGS.

Para identificação das fases cristalinas do cimento, do resíduo e das pastas de cimento Portland foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X (DRX). O ensaio foi realizado utilizando o difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de Cu, varredura de 5° a 75° (2 θ), incremento de 0,02°/s, funcionando a 10 mA e 30 kVa, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Assim, para identificação mineralógica foi utilizado o software DifracEva, da Bruker, que possui como banco de dados o Crystallography Open Database (COD).

2.2.2 Produção das pastas de cimento

As pastas de cimento Portland foram produzidas a partir da mistura de cimento e água. Foi feita a substituição de diferentes teores de cimento (0%, 1%, 3%, 5% e 7% em peso) por resíduo de TiO₂, mantendo-se constante a quantidade de água em relação ao total de materiais secos e relação água/cimento igual a 0,5. A mistura foi feita manualmente adicionando-se, inicialmente, o cimento e, posteriormente, água destilada e deionizada. A pasta foi, então, colocada em recipientes plásticos com volume de, aproximadamente, 30 ml. Estes corpos de prova foram mantidos em sala climatizada por 24 horas e desmoldados. Após a retirada dos moldes, os corpos de prova foram colocados em cura saturada contendo hidróxido de cálcio para serem analisados aos 3, 7 e 28 dias. Passado o período de cura, os corpos de prova foram triturados e fragmentados e, então, secos a 60°C, durante 6 horas, em estufa. A secagem foi realizada com a finalidade de facilitar o processo de moagem e peneiramento. Em seguida, o material foi cominuído com o auxílio de um almofariz de ágata até obtenção de partículas menores que 75 μ m.

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização dos materiais

Na Tabela 1 é apresentado os resultados granulométricos estatísticos do cimento e do resíduo de titânio.

Tabela 1: Dados granulométricos do cimento CP II F-32.

Material	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{Médio}
CP II-F	1,18 μ m	10,92 μ m	29,72 μ m	13,60 μ m
Resíduo de TiO ₂	4,22 μ m	24,41 μ m	48,07 μ m	25,58 μ m

Na Figura 1 podem ser visualizados os picos principais, referentes as fases presentes no cimento anidro, obtidas por FRX.

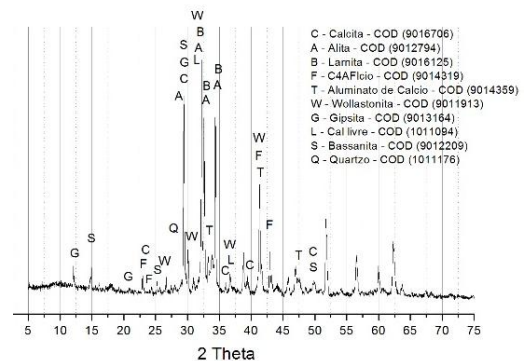


Figura 1: Difratograma do cimento CP II F-32 anidro.

Na análise do difratograma para a amostra de cimento, pode-se observar picos de larnita (COD: 9012792), alita (COD: 9016125), brownmillerite (COD: 9015720), aluminato tricálcico (COD: 9014359), e calcita (COD: 9016706). Picos de menor intensidade foram observados das seguintes fases: cal livre (COD: 1011094), quartzo (COD: 1011176), wollastonita (COD: 9011913), gipsita (COD: 9013170) e bassanita (COD: 9012209).

O difratograma do cimento anidro não apresentou fases hidratadas, indicando um adequado armazenamento durante a estocagem.

A Figura 2 apresenta o difratograma do resíduo de titânio.

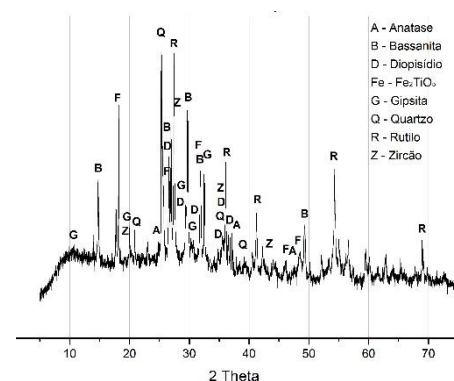


Figura 2: Difratograma do resíduo de TiO₂.

As fases cristalinas encontradas no difratograma do resíduo de titânio foram o rutilo (COD: 9015662) e anatase (COD: 5000223), que são formas alotrópicas do TiO_2 . Também foram encontrados picos de SiO_2 , quartzo (COD: 9012600). São destacadas, ainda, a presença de diopisídio (COD: 9000791), Fe_2TiO_5 , pseudobruquita, (COD: 2002302) e zircão (COD: 5000119).

Para neutralizar o pH do resíduo, antes da sua disposição final, é adicionado o hidróxido de cálcio que reage com o ácido sulfúrico tendo como produto a gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (COD: 1010981). Vale ressaltar que no processo de desidratação do sulfato de cálcio (gipsita) 1,5 moléculas de H_2O são perdidas, formando a fase bassanita (COD: 9012209).

3.2 Caracterização das pastas de cimento hidratadas

A Figura 3 apresenta os difratogramas da pasta referência (0%) e contendo 1%, 3%, 5% e 7% de substituição de cimento por resíduo de TiO_2 aos 3 dias de hidratação.

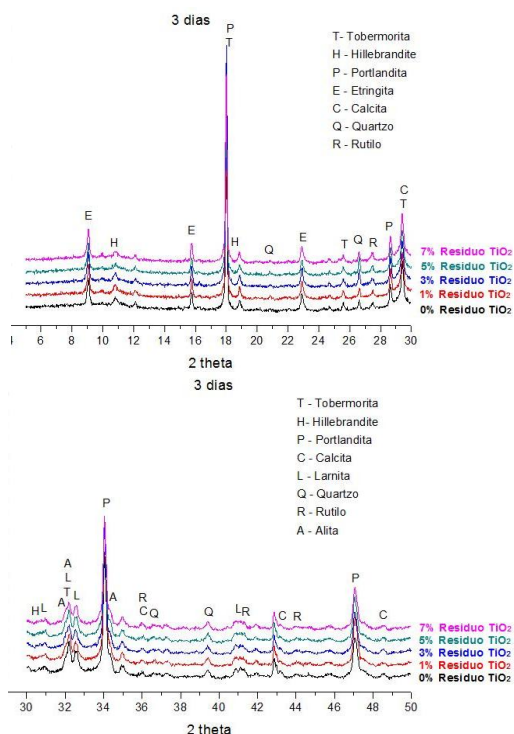


Figura 3: Difratogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pelo resíduo de TiO_2 (1%, 3%, 5% e 7%) obtidos aos 3 dias de hidratação para uma varredura de: (A) 2θ entre 5° e 30° e (B) 2θ entre 30° e 50° .

A Figura 4 apresenta os difratogramas da pasta referência (0%) e com 1%, 3%, 5% e 7% de substituição

substituição de cimento por resíduo de TiO_2 aos 7 dias de hidratação.

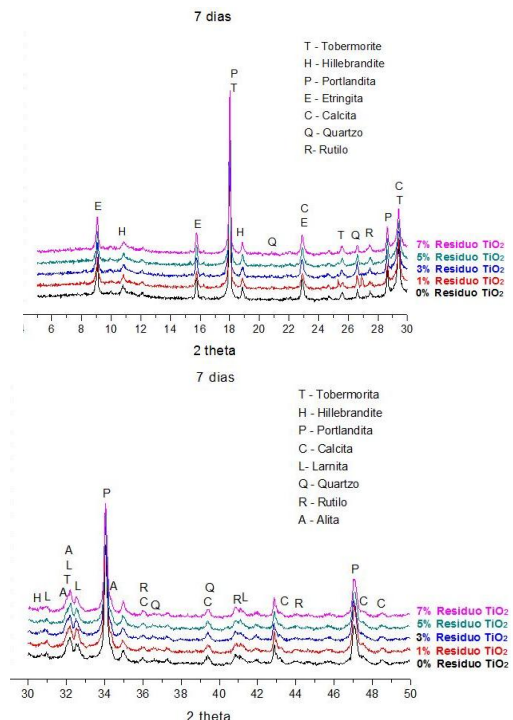


Figura 4: Difratogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pelo resíduo de TiO_2 (1%, 3%, 5% e 7%) obtidos aos 7 dias de hidratação para uma varredura de: (A) 2θ entre 5° e 30° e (B) 2θ entre 30° e 50° .

A Figura 5 apresenta os difratogramas da pasta referência (0%) e com 1%, 3%, 5% e 7% de substituição de cimento por resíduo de TiO_2 aos 28 dias de hidratação.

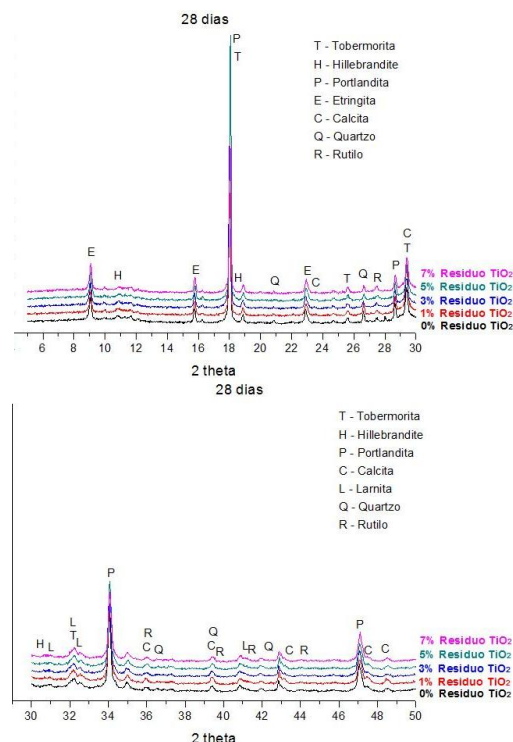


Figura 5: Difractogramas das pastas de cimento de referência (0%) e contendo diferentes teores de substituição do cimento pelo resíduo de TiO_2 (1%, 3%, 5% e 7%) obtidos aos 28 dias de hidratação para uma varredura de: (A) 2θ entre 5° e 30° e (B) 2θ entre 30° e 50° .

Pode-se observar nas Figuras 3a e 3b que os picos da alita em $32,18^\circ$ e $32,58^\circ$ 2θ , diminuíram até 28 dias, não sendo mais observados nesta idade.

A hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S) proporcionou a precipitação dos silicatos de cálcio hidratado (tobermorita e hillebrandite) e da portlandita ($18,00^\circ$). Porém, também foi identificada a fase larnita em todas as idades. Sabe-se que esta fase continua a se hidratar a maiores idades.

O aluminato tricálcico (C_3A), com pico de 100% de intensidade em $33,21^\circ$ 2θ , identificado na amostra anidra, foi totalmente consumido aos 3 dias.

Em consequência da hidratação do C_3A , pode-se visualizar o pico principal do trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita - Aft). Vale destacar que um dos fatores que mais influenciam o tipo de produto formado pela reação do C_3A com a água e sulfatos é a relação sulfatos/ C_3A disponível na mistura (solução).

Não foi observada nenhuma fase de sulfato de cálcio (gipsita e bassanita) nas pastas hidratadas.

O produto formado após a hidratação do C_4AF , na presença de sulfatos, podem ser também tanto a etringita quanto o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, podendo ainda se precipitar a brucita ($2\text{Fe}(\text{OH})_3$) e a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

As fases inertes encontradas no cimento anidro como o quartzo e calcita também foram observadas nas pastas hidratadas. O rutilo fase presente no resíduo de titânio foi identificado em todas as pastas contendo o resíduo e em todas as idades.

DAL MOLIN [9] ressalta que a presença de fíler em pastas cimentícias causa alguns efeitos, entre os quais pode-se destacar o efeito microfiller que é responsável por aumentar a densidade da matriz cimentícia por meio do preenchimento dos vazios na microestrutura de poros e pela alteração da microestrutura da zona de transição, pois, as adições podem reduzir ou eliminar o acúmulo de água retida sob o agregado, reduzindo, assim, a porosidade e a presença de portlandita na zona de transição.

Já de acordo com Scrivener, Juilland e Monteiro [10] quando os grãos de cimento são substituídos por

materiais cimentícios suplementares (MCS), relativamente tem mais espaço disponível para formação de produtos hidratados. Ainda de acordo com estes autores, os grãos destes MCS podem atuar como locais de precipitação, facilitando o crescimento de hidratos. A ABNT NBR 11578:1991 limita a 10% a presença de fíler nos cimentos Portland compostos, observando que o material carbonático utilizado como fíler deve conter no mínimo 85% de CaCO_3 . Outros estudos de caracterização devem ser realizados, bem como ensaios de durabilidade e resistência mecânica para avaliar o comportamento do resíduo de titânio. Corroborando com Santos *et al.* [11] que também verificaram que a adição do minério não reagido nas argamassas não prejudicou as principais propriedades analisadas como porosidade, densidade e resistência mecânica.

A Tabela 3 apresenta, resumidamente, as fases encontradas nas pastas hidratadas aos 28 dias.

Tabela 3: Fases cristalinas encontradas nas pastas hidratadas aos 28 dias.

Fases cristalinas presentes nas pastas hidratadas aos 28 dias	0% de resíduo de TiO_2	1% de resíduo de TiO_2	3% de resíduo de TiO_2	5% de resíduo de TiO_2	7% de resíduo de TiO_2
Etringita	x	x	x	x	x
Portlandita	x	x	x	x	x
Quartzo	x	x	x	x	x
Calcita	x	x	x	x	x
Hillebrandite	x	x	x	x	x
Tobermorita	x	x	x	x	x
Rutilo	-	x	x	x	x

4. Conclusões

Os resultados mostraram que a adição do resíduo de titânio não afetou a formação dos produtos de hidratação do cimento. Também não foram observadas novas fases cristalinas formadas. Vale ressaltar que a adição de resíduos em pastas cimentícias acarreta ao

resíduo uma utilização mais nobre ao mesmo, contribuindo para a preservação ambiental.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Ensaio de Durabilidade dos Materiais (LEDMa/UFBA) pela infraestrutura e ensaios realizados, e à Fundação Escola Politécnica da Bahia (FEP) pelas bolsas de iniciação científica recebidas durante o período da pesquisa.

6. Referências

- [1] FIGUEIREDO, S. C. Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFVR) gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2008.
- [2] KLEPKA, M. *et al.* Combined XRD, EPMA and X-ray absorption study of mineral ilmenite used in pigments production. *Journal of Alloys and Compounds* 401, 2005.
- [3] CHEN, Y., *et al.* Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 271, Nº 1-2, pp. 485–490, 1999.
- [4] CARVALHO, A. C.; PESCAROLO, A.; SIMIONI, A. C. Uso de argamassa cimentícia com adição de dióxido de titânio para remoção de SO₂ do ar. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [5] ZHANG, R.; CHENG, X.; HOU, P.; YE, Z. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. *Construction and Building Materials*, v. 81, p. 35-41, 2015.
- [6] MOHSENI, E.; NASERI, F.; AMJANDI, R.; KHOTBEHSARA, M. M. RANJBAR, M. M. Microstructure and durability properties of cement mortars containing nano-TiO₂ and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, v. 114, p. 656 – 664, 2016.
- [7] JOHN, V. M. Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento. (Livre Docência). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2000.
- [8] RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Resíduos Sólidos: Problema ou Oportunidade? Rio de Janeiro: Interciência, 2009
- [9] DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais. In: ISAIA, G. C. (Org.). *Concreto: ciência e tecnologia*. São Paulo: IBRACON, 2011.
- [10] SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38 – 56, 2015.
- [11] SANTOS, V. S. *et al.* Avaliação da influência do resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR) nas propriedades das argamassas. V ENARC. Fortaleza, p. 503 – 518, 2017.