

## **Concretos geopoliméricos para proteção ambiental**

*Por Joseph Davidovits, Douglas C. Comrie, John H. Paterson e Douglas J. Ritcey*

Quando as usinas nucleares começaram a ser construídas em uma escala internacional, os planejadores da indústria assumiram que antes que os reatores alcançassem o fim de suas vidas úteis (25 a 30 anos) existiria uma tecnologia para torná-las seguras ambientalmente por desmontagem ou enterramento. O tempo de vida de uma série destes reatores está quase esgotado, mas ainda há um debate considerável sobre a seleção de uma tecnologia de enterramento apropriada.

O enterramento de um reator gasto ou danificado levanta problemas severos, muitos dos quais são exemplificados pelo reator danificado de Chernobyl. Após o desastre em Chernobyl, o reator e suas fundações foram enterrados no concreto de cimento Portland por técnicas de parede diafragma. Um dos perigos com este tipo de enterramento envolve o desenvolvimento de condições hidrotérmicas que favoreçam a existência de soluções aquosas mornas. As soluções hidrotermais são criadas quando a chuva, a neve, ou a água subterrânea penetram a massa de concreto e são aquecidas pelo calor armazenado dentro do reator. Durante longos períodos de tempo, o reator pode realmente comportar-se como uma máquina térmica, incentivando a convecção e a circulação de tais soluções.

O concreto de cimento Portland comum não tolera prontamente condições hidrotérmicas por um tempo apreciável. Os ciclos sazonais repetidos de gelo e degelo aceleram a decomposição do concreto. A fiscalização e a manutenção constantes são exigidas no local para impedir a lixiviação de materiais de

concreto e nucleares irradiados. Os problemas de Chernobyl são especialmente críticos em virtude do número de reatores em torno do mundo que devem ser rapidamente desarmados. Nos Estados Unidos sozinho, mais de 60 grandes reatores estão previstos para desarmamento durante a próxima década.

O ritmo em que outros problemas ambientais estão aumentando é realmente sério. Os dejetos tóxicos estão sendo acumulados rapidamente, com poucos locais sendo desenvolvidos. Vastos acres de terra virgem estão sendo corrompidos pelos resíduos de mineração abandonados carregados de metais pesados e soluções ácidas. Para impedir que estes contaminantes perigosos interajam com a biosfera, eles devem ser solidificados ou retidos dentro de um material impermeável que durará por milhares de anos.

Uma solução para este problema é a química da geopolimerização. A palavra implica uma origem geológica, e os produtos da geopolimerização podem ser eficazmente considerados como rocha sintética.

Espetacular progresso tecnológico tem sido alcançado nos últimos anos com o desenvolvimento de novos materiais tais como os geopolímeros. O desenvolvimento tecnológico dos materiais projetados com a ajuda das reações de geopolimerização está tornando acessível novas aplicações e procedimentos e transformando ideias que têm até aqui sido confirmadas na química inorgânica. As técnicas de alta temperatura já não são necessárias para obter os materiais

que são como cerâmicas em suas estruturas e propriedades. Estes materiais podem policondensar como polímeros orgânicos em temperaturas abaixo de 100 °C (212 °F).

Esta nova geração de materiais, se utilizado puro, com *fillers*, ou reforçado, já está encontrando aplicações em todas as áreas da indústria:

- puro: armazenamento de substâncias químicas tóxicas ou de resíduos radioativos, etc.
- preenchido: fabricação de concretos especiais, formas para moldagem de termoplásticos, etc.
- reforçado: fabricação de moldes, ferramentas, fundições em liga de alumínio e metalurgia, etc.

Essas aplicações encontram-se em áreas como a indústria automobilística e aeroespacial, fundições de materiais não-ferrosos e metalurgia, engenharia civil e plásticos industriais.

Testes em geopolímeros indicam que eles podem ser extremamente úteis para prevenir a contaminação ambiental. Geopolímeros, ligantes geopoliméricos e concretos geopoliméricos podem ser utilizados para construir barreiras, solidificar resíduos, ou construir capeamentos e *liners* (camadas impermeabilizantes) para contenção de resíduos. As suas propriedades únicas, que incluem alta resistência inicial, baixa retração, resistência ao gelo/degelo, resistência ao sulfato e resistência à corrosão, os tornam ideais para retenção a longo prazo.

## Concreto geopolimérico

Geopolímeros à base de sílico-aluminatos são ligantes inorgânicos do tipo polissialato. Sialato é uma abreviação para sílico-oxo-aluminato.

A rede de sialato consiste de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados alternadamente pelo compartilhamento de todos os oxigênios (Fig. 1). Íons positivos como o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ , e outros cátions metálicos podem estar presentes na cavidade da estrutura para balançar a carga negativa do  $\text{Al}^{3+}$  em coordenação IV.

Um dos vários mecanismos de endurecimento envolve a reação química de óxidos de aluminossilicatos ( $\text{Al}^{3+}$  em coordenação IV) com álcalis e polissilicatos alcalinos produzindo ligações poliméricas Si-O-Al. Para delinear a coordenação IV do Al que costumamos escrever ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$ ) para estes óxidos de aluminossilicatos particulares ao invés de ( $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

No momento, somente polissialato de sódio ([Na]-PS), polissialato de potássio ([K]-PS), polissiloxossilato de sódio e potássio ([Na, K]-PSS), polissiloxossilato de potássio ([K]-PSS) e polissiloxossilato de cálcio e potássio ([Ca, K]-PSS) têm sido testados em termos de aplicações ambientais.

A durabilidade dos concretos de cimento Portland comum é baseada principalmente na hidratação de produtos associados com o silicato de cálcio ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ). A trabalhabilidade exige a adição de um excedente de água que, como determina o endurecimento do concreto, gera retração e formação de fissuras. Estas fissuras, associadas com a alta porosidade, reduz seriamente a durabilidade do concreto. Cimentos geopoliméricos e concretos se comportam de forma diferente.





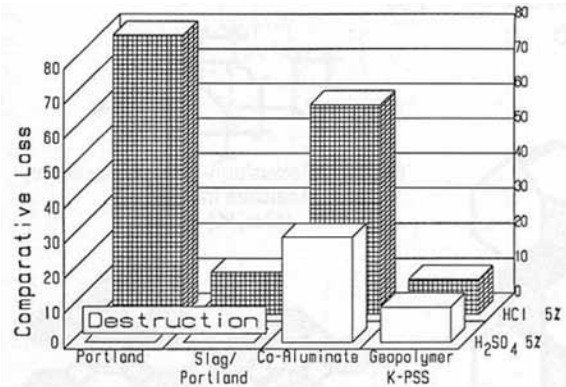


Fig. 4 - Perda durante a lixiviação ácida (28 dias) para a argamassa feita de geopolímero (K)-PSS, cimento Portland misturado com escória (70/30), cimento de alumínio de cálcio, cimento Portland.

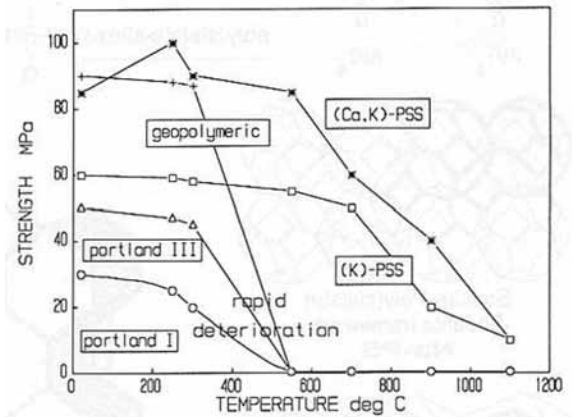


Fig. 7 - Retenções de resistência em temperatura elevada para concretos feitos com cimentos Portland (Tipos I e III), cimentos Portland e geopolimérico misturados e ligantes geopoliméricos (Ca, K)-PSS e (K)-PSS.

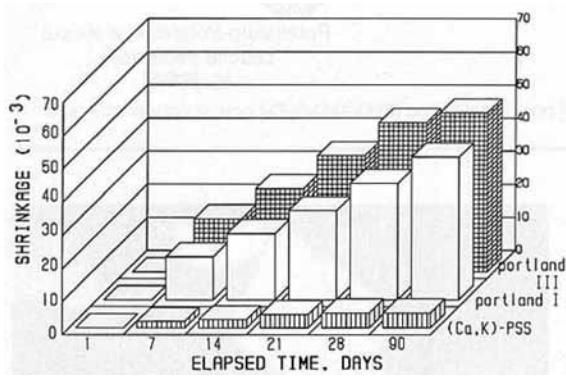


Fig. 5 - Retração do concreto geopolimérico (Ca, K)-PSS, em comparação ao concreto de cimento Portland (Tipos I e III).

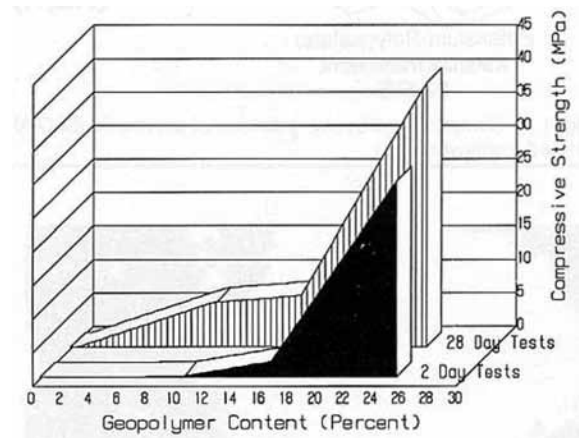


Fig. 8 - Resistência à compressão em função do teor de geopolímero (Ca, K)-PSS para amostras de argamassa geopolimérica (cura em temperatura ambiente).

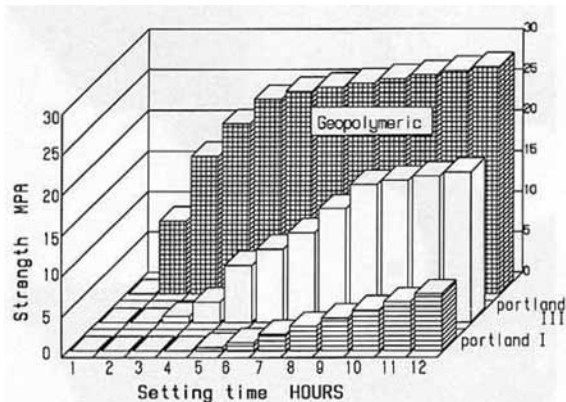


Fig. 6 - Cura em temperatura ambiente para concretos feitos com cimentos Portland (Tipos I e III) e cimento Portland e geopolimérico misturados.

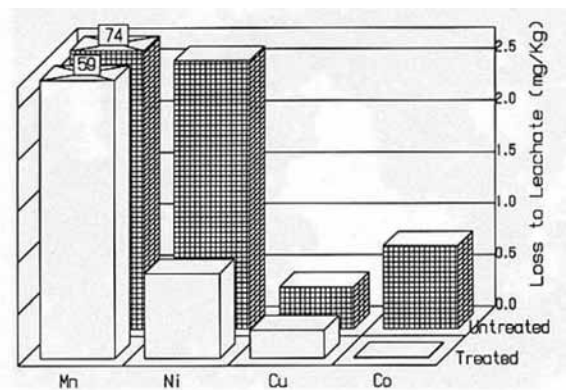


Fig. 9 - Comparação dos níveis de lixiviação em areias contaminadas (24 horas de cura em temperatura ambiente)

Fotos micrográficas de seções delgadas de concreto de cimento Portland e de arenito geopolimerizado mostram a natureza homogênea da matriz de geopolímero em torno das partículas de arenito (Fig. 2 e 3). Isto contribui para a uniformidade da alta resistência à compressão e resistência ao ataque químico e retração dos geopolímeros. Diferente do cimento Portland comum, os geopolímeros não dependem de calcário e, portanto, não são dissolvidos por soluções ácidas (Fig. 4). Como mostrado na Fig. 5, a retração no ar é muito baixa, impedindo qualquer formação de fissuras enquanto o concreto geopolimérico seca.

A mistura de geopolímeros com ligantes hidráulicos (geopolímero/Portland) conjuga as propriedades de ambos os sistemas, oferecendo a combinação de alta resistência, durabilidade e cura ultrarrápida (Fig. 6), mas não resistência ao calor e ao fogo (Fig. 7). Um avançado sistema de concreto desenvolvido nos EUA foi introduzido com êxito para a restauração de estradas, pontes, túneis, pista de aeroportos.

### Sistemas de barreiras e solidificação

Existe uma grande variedade de técnicas para a retenção de resíduos tóxicos. Popular entre estes estão: a construção de barreiras e o encapsulamento de resíduos. Embora se reconheça que não represente o único material ideal para barreira contra contaminantes ou agente de solidificação, ensaios de materiais geopolimerizados apresentaram resultados promissores. Estes dados têm importantes ramificações nos geopolímeros que são indicados como excelentes candidatos para ambos, a construção de barreira, devido à alta resistência estrutural alcançada ao longo do curto tempo de cura, e como agente de encapsulamento

de resíduos, devido a sua resposta mínima à lixiviação ácida.

Os geopolímeros têm muitas aplicações industriais, mas a sua aplicação para a área de gestão de resíduos é relativamente nova. O trabalho descrito neste artigo diz respeito principalmente a retenção de minas com resíduos tóxicos. O teste físico teve como objetivo avaliar agregados geopolimerizados para utilização como barreira, tais como capas e liners. O trabalho de análise química foi realizado para avaliar a lixiviação ácida de contaminantes tóxicos de resíduos geopolimerizados.

### Testes físicos

Uma série de misturas de ensaio de argamassa foi preparada com diferentes porcentagens de geopolímero como um ligante e areia fina como agregado. Sempre que possível, as misturas de argamassa foram agrupadas e analisadas em conformidade com a *Canadian Standards Association, CAN3-1983 Portland Cements, Section 7, Methods for Physical Tests*. Conforme pode ser observado na Fig. 8, a resistência em mais de 28 dias foi desenvolvida durante os primeiros dois dias de cura em temperatura ambiente.

Tabela 1 – Relação molar dos óxidos  $Al_2O_3/M_2O$  para cimentos e argamassas antigos

Grécia 360 a 300 A.C.	1,83 a 3,77
Roma 160 a 140 A.C.	2,08 a 2,14
Síria 7000 A.C.	1,92

Este ensaio mostrou um impressionante 30 MPa (4300 psi) de resistência à compressão simples

na mistura com 25% de geopolímero, e 75% da resistência aos 28 dias foi obtida nos dois primeiros dias. Resistências neste limite não poderiam ser esperadas com misturas de cimento Portland comum. Este valor aumentou mais de 33% entre 2 e 28 dias. Testes feitos pela *U.S. Army Corps of Engineers* mostraram que os geopolímeros têm resistência superior ao ataque químico e ao gelo e degelo, e coeficientes de retração muito baixos.

É importante notar que estas misturas usavam apenas areia fina como agregado. Aplicações industriais normalmente usam uma combinação de agregados grossos e finos exigindo muito menos ligante para produzir resistências semelhantes.

### Teste químico

Uma série de amostras contendo uma variedade de resíduos inorgânicos foram todos misturados com diferentes proporções de geopolímero. As amostras brutas foram analisadas e todas tratadas e as amostras não tratadas foram submetidas a um ensaio de lixiviação padrão, conforme especificado pelo Regulamento 309 do Ministério do Meio Ambiente de Ontário. Os resíduos solidificados foram primeiramente triturados para um tamanho de grão fino antes da imersão e circulação em uma bacia de circulação ácida durante 24 horas.

Procedimento para extração do lixiviado: 50 gramas de uma amostra de solo foram colocados em um frasco com 1000 ml de polipropileno e adicionados 800 ml de água deionizada. Após quinze minutos, extração em um copo rotativo (14 rpm), o pH da solução foi medido e as quantidades de 0,5 N de ácido acético (ou ácido clorídrico) adicionadas para trazer o pH

para 5,0. A extração rotativa continuou com ajustes para pH 5, conforme necessário, em intervalos de um, três, seis e vinte e duas horas. No fim de vinte e quatro horas de extração, o volume total de líquido adicionado foi completado para 1000 ml com água deionizada e o pH final registrado. O extrato foi filtrado através de membrana 0,45 microns. A lixívia (filtrada) foi analisada para rastrear metais por espectrofotometria de emissão por plasma.

### Durabilidade a longo prazo

Até agora, a solidificação de resíduos perigosos com ligantes inorgânicos tem sido alcançado usando cimento Portland ou ligantes de silicato ou cal misturado com fly ash, e assumiu-se que a matriz não se deteriora.

O estudo das argamassas, concreto, e artefatos de pedra feitos pelo homem de extraordinária durabilidade descobertos nos restos de muitos notáveis edifícios antigos poderiam fornecer uma resposta para o problema de longo prazo de eliminação de substâncias tóxicas e resíduos radioativos. As formulações de cimento utilizadas pelos romanos (200 a.C - 100 d.C), os egípcios (2500 a.C), ou em Tell-Ramad (7000 a.C) envolveram a cura geopolimérica, produzindo material zeolítico do tipo da phillipsita, analcima e sodalita. A calcita  $\text{CaCO}_3$  que resulta da carbonatação da cal  $\text{CaO}$  atua como um *filler* incorporado na matriz geopolimérica.

Os concretos antigos demonstram a excepcional durabilidade dos cimentos zeolíticos de geopolímero. A análise química destas argamassas e cimentos com cal e geopolímero misturados fornece dados sobre álcali-ativação ou geopolimerização, pela

relação molar dos óxidos  $Al_2O_3/M_2O$ , onde “M” é sódio e/ou potássio (Tabela 1). Destes dados deduziu-se que a durabilidade a longo prazo do cimento geopolimérico é uma função desta relação, que deve estar na faixa de 1,5 a 4,0 para fornecer estabilidade a longo prazo.

As patentes de *Davidovits* descrevem diferentes tipos de geopolímeros obtidos quando o  $Na^+$ ,  $K^+$ , ou  $Ca^{++}$  são usados no processo. Os geopolímeros baseados em  $Na^+$  tem uma propriedade zeolítica mais forte do que geopolímeros de  $K^+$ .

De acordo com a constituição do resíduo, a escolha de um ou outro sistema será ditada pelo comportamento físico da eliminação dos resíduos obtidos. Os geopolímeros à base de  $Na^+$  não são resistentes ao gelo-degelo, e esta propriedade é confirmada pelo estudo de argamassas e de cimentos arqueológicos que mostram que nas regiões frias onde ocorre o congelamento, somente as matrizes geopoliméricas arqueológicas baseadas em  $K^+$  e  $Ca^{++}$  resistiram ao desgaste.

### Geopolímeros como barreiras

As aplicações potenciais continuam a crescer quase que diariamente. O trabalho original de pesquisa e desenvolvimento foi centrado sobre o *liner* e aplicações de capeamento. A lista cresceu e inclui:

Superfície de capeamento:

- capas rígidas com alta resistência e baixa permeabilidade;
- capas semirrígidas com alta resistência e baixa permeabilidade;
- capas flexíveis com alta resistência e baixa permeabilidade (aplicações do tipo concreto projetado para dejetos e resíduos de rochas).

*Liners* de base:

- *liner* rígido de alta resistência e baixa permeabilidade;
- *liner* semirrígido de alta resistência e baixa permeabilidade;
- *liner* flexível de alta resistência e baixa permeabilidade.

Barreiras verticais:

- paredes subsuperficiais de interrupção da barreira;
- deflexão de água subterrânea;
- núcleos em barragens de terra com alta resistência e baixa permeabilidade.

Projetos estão sendo feitos para a retenção de resíduo ácido de metal carregado da mina de Kam-Kotia, localizada ao norte de Timmins, Ontário, Canadá. A mina de Kam-Kotia era um grande depósito de metal básico originalmente minado de cobre, chumbo e zinco. Abandonada em 1972, tem desde então sido considerada a maior geradora de águas ácidas de minas na província de Ontário.

Durante o processo original de extração o minério foi finamente triturado e tratado com cianeto e banhos ácidos para eliminar os metais. O restante de sedimento aquoso (resíduos) ainda ricos em ferro, cobre, zinco, arsênio, cromo, níquel, cádmio, chumbo e vanádio foi bombeado em grandes bacias de retenção ao redor da mina.

Antes das operações na mina de Kam-Kotia cessarem, mais de 31 milhões de metros cúbicos (40 milhões de metros cúbicos) de dejetos foram despejados nas áreas em torno da mina. Encanamentos montados sobre suportes bombearam para fora os resíduos que eventualmente excederam a cobertura de 1,2





Um técnico percorre a área de mineração abandonada de Kam-Kotia próximo de Timmins, Ontário, Canadá.

milhões de metros quadrados (300 hectares) do norte da floresta de Ontário, até 6 m (20 pés) de espessura em alguns lugares. A mina de Kam-Kotia e a área adjacente tem que efetivamente se tornar um deserto biológico.

O componente mais importante do programa será a colocação de uma capa geopolimérica resistente a ácidos, sobre 80 acres de área, que cobrirá o resíduo mais quimicamente ofensivo em Kam-Kotia. A capa terá um número de ladrilhos característico, unidos consecutivamente por juntas flexíveis e impermeáveis, que permitirão que se flexionem ou se desloquem em resposta ao movimento dos resíduos com o passar do tempo. De fato, a capa de geopolímero seguirá o contorno da massa do resíduo como uma pele flexível.

A recuperação eficaz da área será finalizada cobrindo a capa com uma espessa camada de 0,6 m (2-ft) de preenchimento e camada superficial do solo, que será ajardinada então com a vegetação nativa.

### **Eliminação e estabilização de resíduos**

Os ligantes inorgânicos convencionais (à base de silicato solúvel, cimento Portland, fly ash/cal) são incompatíveis para a solidificação de vários resíduos industriais, em particular aqueles que contêm:

- sais de sódio de arseniato, borato, fosfato, iodato e sulfetos;
- sais de magnésio, estanho, zinco, cobre e chumbo;
- alguns sedimentos e argilas;
- carvão e lignita.



Ligantes inorgânicos convencionais são igualmente incompatíveis para a solidificação de várias minas de dejetos. Isolamento de resíduos de minas não-metálicas, tais como minas de potassa, frequentemente, tem significativa concentração de sal, que podem ser lixiviados ao longo do tempo. Minas de carvão frequentemente geram dejetos com alto teor sulfídrico. Resíduos ou isolamento de dejetos de muitas minas metálicas têm frequentemente elevado teor de sulfeto. O urânio é extraído do minério por lixiviação. Após a extração, resíduos de urânio, pirita, metais (*Se, Pb, As, Cd, Mo*), sais inorgânicos (*F, NO<sub>3</sub>, Cl*), e vários produtos em decomposição são encontrados nos resíduos da lixívia. Pirita e pirotita causam problemas a longo prazo, porque os seus produtos de oxidação ( $H_2SO_4$  e  $Fe^{+3}$ ) destroem a matriz cimentícia e solubilizam radionuclídeos e metais pesados, aumentando a sua migração para o ambiente circundante.

O estudo do comportamento hidrotérmico das barreiras geoquímicas permitiu a descoberta de que aluminossilicatos naturais, solos e argilas, em contato com nuclídeos, foram muitas vezes transformados em materiais feldspatoides com propriedades zeolíticas, criando no local a desejada composição mineralógica. Os compostos formados em baixa temperatura de reações de álcalis e argila (sodalita, cancrinita e zeólitas) são grandes cristais tipo gaiola que podem sequestrar moléculas de materiais radioativos.

Foi descoberto no local materiais zeolíticos naturais que tinham a capacidade de adsorção de resíduos químicos tóxicos. Zeólitas naturais (diatomita zeolítica, tufos zeolíticos) são tratadas quimicamente com NaOH, produzindo zeólitas de sódio úteis para remoção de metais pesados (*Cd, Cr, Pb, Hg, Ba*), cianetos

tóxicos de resíduos de processo fotográfico, arsênio, e dióxido de enxofre. A estabilização de resíduos químicos com zeólitas e minerais feldspatoides denota a conversão de componentes tóxicos em um resíduo, em uma forma química, que é resistente à lixiviação ácida.

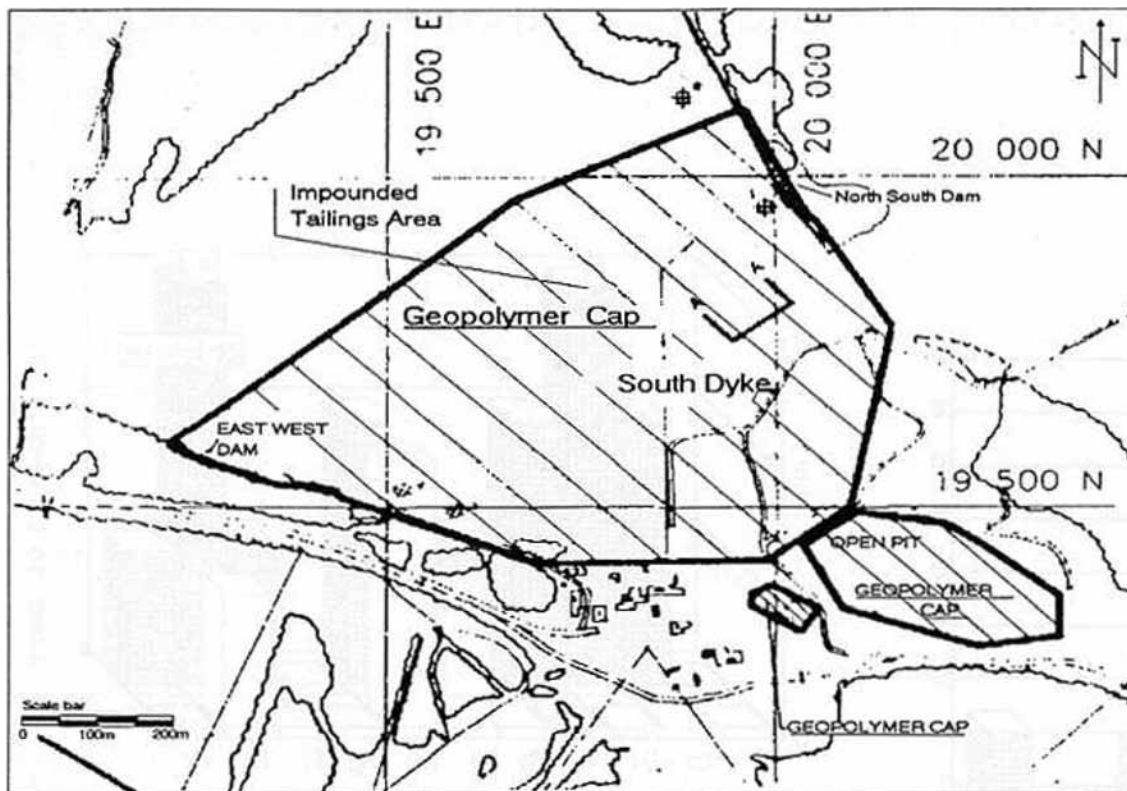
Os geopolímeros sintéticos estão estreitamente relacionados com zeólitas e feldspatoides, e a matriz geopolimérica pode, portanto, imobilizar resíduos perigosos naturais. Além disso, os geopolímeros atuam como um ligante para converter um resíduo semissólido em um adesivo sólido. Ambas as propriedades tornam a solidificação geopolimérica um método atraente para a eliminação de resíduos tóxicos.

### Resíduos de minas

Quatro amostras de dejetos tóxicos de minas canadenses foram selecionadas na classe de resíduos, que eram, até agora, incompatíveis com a solidificação de ligante inorgânico:

- Metal básico (mina de Kam-Kotia) (elevado teor de sulfetos), pH = 1,5 a 2,0.
- Potassa (Saskatchewan) (alto teor de NaCl).
- Carvão (Alberta) (alto teor de sulfeto); pH = 2,0.
- Urânio (mina Mid West) (alto teor de arsênio, nuclídeos e sulfetos); pH = 2,5.

O geopolímero testado, um geopolímero comercial do tipo (Ca,K)-PSS, (Ca,K)-Polissiloxossilato, foi selecionado por seu rápido endurecimento e propriedades de cura em temperatura ambiente. Neste geopolímero, a razão molar  $Al_2O_3/K_2O = 0,90$ . Cerca de 5 a 10 por cento em peso de  $K_2O$  contido



Capa geopolimérica, mais de 80 acres de dimensão, concebido para cobrir resíduos quimicamente mais ofensivos em Kam-Kotia.

é retomado na neutralização da acidez proveniente dos resíduos e na transformação dos diversos sais solúveis perigosos em sais de potássio.

Portanto, a verdadeira razão molar dos óxidos envolvida na geopolimerização torna-se  $Al_2O_3/K_2O=0,95$  a  $1,01$ , que indica condições ótimas de geopolimerização.

São misturadas 50 partes de areia com 32,5 partes de resíduo líquido. Separadamente 8,75 partes da parte A e 8,75 partes da parte B do geopolímero são misturadas e adicionadas na mistura de areia e resíduo após 30 minutos de maturação. A mistura de concreto foi lançada em moldes e vibrada para remover a entrada de ar. As amostras são então colocadas em um saco de plástico e deixadas curar durante a noite em temperatura ambiente antes

da desmoldagem. Após a cura de 14 e 21 dias, as amostras foram analisadas por lixiviado (Tabela 2).

Quaisquer elementos perigosos em qualquer das amostras foram efetivamente bloqueados na estrutura tridimensional da matriz geopolimérica. As resistências à compressão dos dejetos geopolimerizados estavam na faixa de 14 a 20 MPa (2000 a 3000 psi) após 21 dias de cura em temperatura ambiente. Quando a geopolimerização foi realizada a  $60^{\circ}C$  ( $140^{\circ}F$ ) por 4 horas em um molde, o tratamento dos resíduos obtido foi muito duro e tinha uma resistência à compressão na faixa de 28 a 40 MPa (4000 a 6000 psi).

A geopolimerização parece continuar por períodos até e superior a um mês, mas testes químicos para lixiviar a resistência sobre vários dejetos foram realizados

após um tempo de cura de 24 horas em temperatura ambiente. Estes resultados apresentados nas figuras 9 a 13 são, portanto, considerados para espelhar a pior condição de como a lixiviação é normalmente conduzida após períodos de cura de 14 a 21 dias.

### **Descarte da borra de tinta**

A produção de tinta envolve geralmente a produção de resíduos perigosos. O resíduo, sob a forma de um lodo, é normalmente desidratado, mas ainda contém concentrações elevadas de metais pesados, tais como o cromo e o zinco. No Canadá, o lodo do tratamento de águas residuais da produção de pigmentos de cromo e zinco é classificado como resíduo industrial perigoso e deve ser descartado adequadamente. O alto custo de descarte destes resíduos conduziu fabricantes de tinta a investigar métodos alternativos. Um método que promete é a estabilização do resíduo com geopolímero.

Em 1983 havia 148 fabricantes de tinta no Canadá, incluindo 117 em Ontário e em Quebec. Estas províncias vizinhas estendem uns 2600 quilômetros (1615 milhas) do leste a oeste, e cada uma tem uma facilidade de eliminação dos resíduos tóxicos. Alguns resíduos de tinta estão sendo transportados para os Estados Unidos para que o tratamento minimize os elevados custos de transporte.

Um programa de teste foi realizado para simular a adição de geopolímero na borra de tinta enquanto o resíduo está sendo produzido. Testes no resíduo estabilizado mostraram reduções significativas na lixiviabilidade das toxinas contidas. A quantidade de geopolímero requerida para estabilizar eficazmente qualquer borra de tinta depende da química original do resíduo e dos regulamentos locais a respeito das concentrações de contaminantes

dos lixiviados.

A borra de tinta desidratada foi tratada em várias concentrações com o mesmo geopolímero usado para tratar as minas de resíduos de Kam-Kotia. Em alguns casos, a areia de quartzo foi adicionada para fornecer uma resistência maior para solidificar o resíduo. A Tabela 3 mostra várias misturas usadas no programa de teste. Após a cura por um a três dias, as amostras foram trituradas e lixiviadas em ácido por 24 horas de acordo com os procedimentos do *Environment Protection Act*. As amostras puras foram lixiviadas igualmente para comparar os resultados com as amostras tratadas. O lixiviado foi analisado então para contaminantes.

Uma amostra de borra de tinta foi geopolimerizada e foi deixada curando por 3 dias em temperatura ambiente. A amostra, na maior parte água, era ainda mole ao toque. Apesar disso foi lixiviada, e os resultados (Fig. 14) mostram que os contaminantes foram estabilizados sem se transformar em um sólido extremamente coesivo.

Os elementos estabilizados mais dramaticamente nestes experimentos foram zinco, manganês, cobalto e vanádio. Em cada um destes casos, mais de 90 por cento do contaminante solúvel foi bloqueado na matriz geopolimérica. Na maioria dos casos, o efeito do aumento do teor de geopolímero de 25 para 50 por cento não foi tão grande quanto à adição inicial de 25 por cento. Embora a resistência física das amostras aumentasse com o teor de areia, a lixiviabilidade de algumas das toxinas também o fez. Os aumentos mais acentuados foram encontrados no zinco e no cobalto. Entretanto, a perda por lixiviação mesmo com 30% de areia foi somente uma fração da lixiviabilidade do resíduo puro.



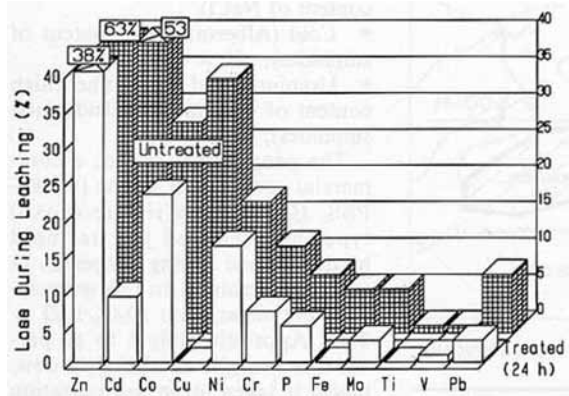


Fig. 10 – Efeito da geopolimerização (50% de geopolímero), resíduos de New Brunswick (porcentagem base) (24 horas de cura em temperatura ambiente).

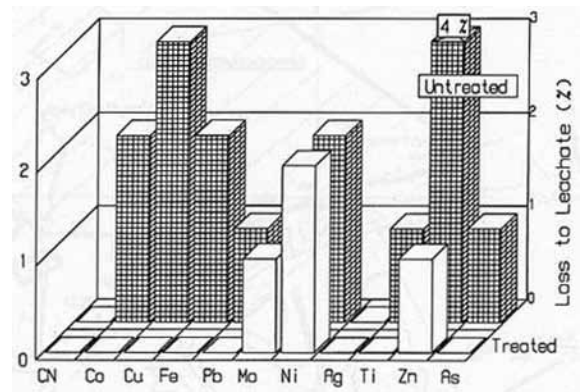


Fig. 13 – Comparação da porcentagem de perda durante a lixiviação, para resíduos tratados e não tratados de Kam-Kotia (25% de geopolímero; 24 horas de cura em temperatura ambiente). Valores a ser comparados com 21 dias de cura da Tabela 2.

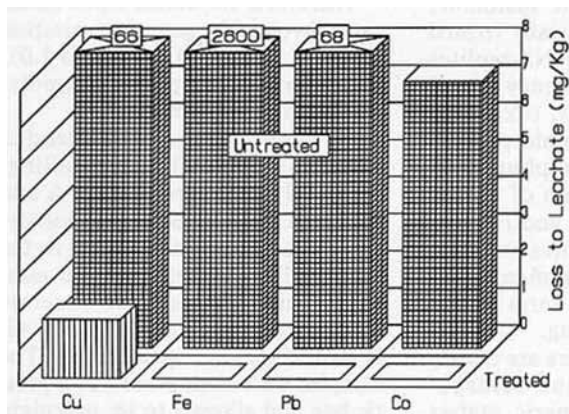


Fig. 11 – Perda por lixiviação em resíduos de minas de metais básicos tratados de New Brunswick (25% de geopolímero; 24 horas de cura em temperatura ambiente)

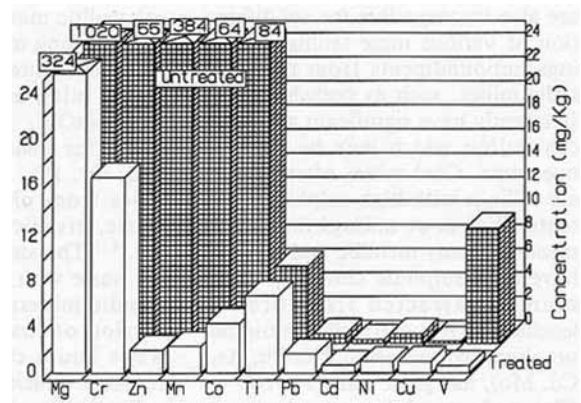


Fig. 14 – Comparação dos níveis de lixiviação de borra de tinta tratada e não tratada (50% de geopolímero; 3 dias de cura em temperatura ambiente)

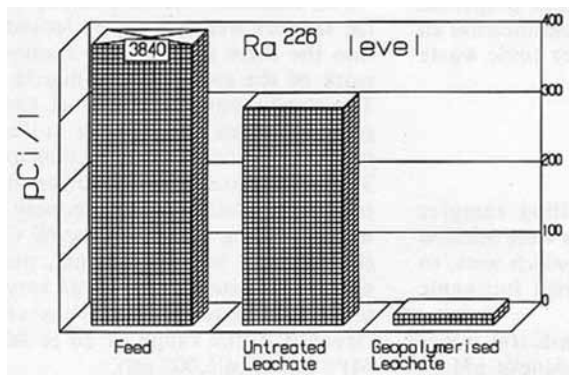


Fig. 12 – Níveis de rádio em resíduos de urânio

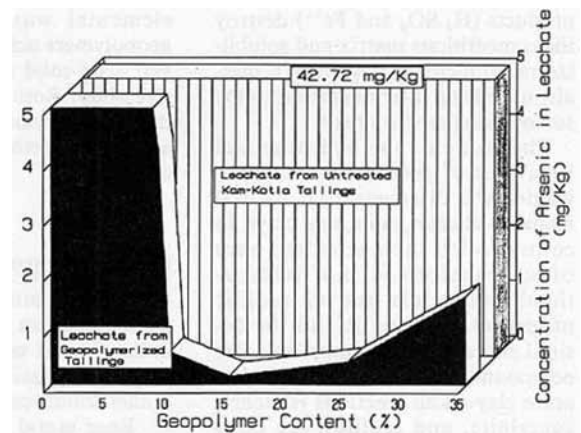


Fig. 15 – Variação da concentração do arsênio em lixiviação com geopolimerização em temperatura ambiente



Tabela 2 – Resultados da lixiviação para geopolimerização em temperatura ambiente para vários resíduos de minas.

	Leachate			
	Feed	Untreated	Geopolymerized	
			24Hours	28 Days
Potash Waste NaCl + KCl	210,000	60,000		Na: 3,100 Cl: 7,440
Uranium Waste Ra226	3,841pCi/l	300pCi/l		18.7pCi/l
Metal Base Waste				
Fe	255,000	9,730	123	0.06
Cd	3.8	2.01	0.26	0.014
Co	70	18.90	16.10	0.16
Cr	756	90	45.36	<0.01
Cu	677	210	4.05	0.19
Mo	2.2	0.15	0.08	0.06
Ni	78	13.26	10.90	0.03
Pb	53	3.95	1.59	<0.02
V	119	2.4	2.20	<0.10
Zn	1,274	802.62	484.12	3.10

O aumento na lixiviabilidade com a adição de areia indica que o geopolímero era preferencialmente complexo com a areia mais propriamente do que o resíduo. Isto é possível devido ao fato de que o geopolímero tem uma afinidade muito elevada com a sílica. A cura contínua mostrou que as amostras, embora não resistentes o bastante para materiais de construção, eram mais do que apropriadas para serem usadas na operação de aterramento.

Este programa de teste mostrou que os geopolímeros têm um potencial significativo na estabilização de resíduos de tinta. O simples processo de mistura pode ser aplicado ao resíduo em sua fonte e a mistura, uma vez curada, descartada em um aterro municipal. O resultado poderia ser uma solução ambiental segura e econômica a um problema relativo aos fabricantes de tinta no mundo inteiro.

### Resíduos que contêm arsênio

A utilização de geopolímeros para a solidificação e estabilização dos resíduos tóxicos com concentrações de arsênio tem sido examinada como parte da investigação do programa de pesquisa da *D. Comrie Consulting Ltd*. Foram testados resíduos concentrados contendo arsênio (dejetos) de diversas operações de mineração, tanto atuais como extintas.

A arsenopirita, um sulfeto contendo arsênio e outros sulfetos arsênicos complexos, está associada geralmente com vários minérios, e podem apresentar severos problemas aos ambientes locais. Em consequência do processo de torrefação, o arsênio é deixado na forma trivalente (III) ou pentavalente (arseniato, V). Muitos processos convencionais de separação envolvem uma oxidação adicional do arsênio seguida pela precipitação

Tabela 3 – Composição da borra de tinta (proporções da mistura)

Sample		1	2	3	4	5
Paint waste	gm	600	550	500	450	300
Geopolymer 50*	gm	200	200	200	200	300
Sand	gm	0	50	100	150	0
Total	gm	800	800	800	800	600
Waste	%	75.0	68.8	62.5	56.3	50.0
Geopolymer 50	%	25.0	25.0	25.0	25.0	50.0

subsequente com a cal para formar o arseniato de cálcio,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Alternativamente, o arsênio pode ser intrincado com metais selecionados (tais como chumbo, cobre, cádmio, níquel e zinco) para formar mais precipitados estáveis; embora um tanto menos estável, o arseniato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2$ , é geralmente empregado.

Consequentemente, os resíduos de minérios contendo arsenopirita são caracteristicamente ricos em arsênio que não foram recuperados durante o processo metalúrgico de separação. A água subterrânea de circulação que penetra na massa dos dejetos pode interagir com os sulfetos contidos para formar uma solução rica em ácido sulfúrico. Por causa da solubilidade do arsênio em condições de pH extremo, as soluções ácidas são capazes de lixiviar eficientemente para fora o arsênio (e metais associados) dos dejetos, liberando-os desse modo ao ambiente livremente.

Entre os resíduos que têm sido geopolimerizados estão os dejetos de três minas de metais básicos canadenses. Um derivado precipitado de processos de refinação da operação de uma mina canadense de metal pesado e contendo 40% de arsênio foi também tratado.

Para determinar a susceptibilidade dos resíduos geopolimerizados para lixiviação de água

subterrânea, o resíduo solidificado foi então pulverizado e lixiviado em soluções de ácido clorídrico. Estes procedimentos de teste, conduzidos de acordo com os padrões do regulamento do Ministério do Meio Ambiente do governo de Ontário (regulamento 309), representam encenações do “piores caso”. O regulamento 309 especifica que o sólido deve ser primeiro pulverizado para expor uma área de superfície máxima a soluções ácidas, que representa um ambiente mais severo do que qualquer um que se encontre em condições naturais.

A eficácia do geopolímero como um agente de solidificação para os resíduos contendo arsênio é dependente da natureza química do próprio resíduo. Considerável sucesso tem sido alcançado com resíduos contendo arsênio da mina de metal básico de Kam-Kotia no Norte de Ontário.

O arsênio nos resíduos de Kam-Kotia é considerado para ocorrer como um composto de arseniato férrico. Sem tratamento, os resíduos submetidos ao teste do regulamento 309 liberam até 53,4 mg de arsênio por kg (1,7 onças por tonelada). Após o tratamento com 10 por cento em peso de geopolímero, o arsênio na lixívia é reduzido a somente 0,6 mg por kg de resíduos (0,02 onças por tonelada), uma redução de oitenta vezes do nível original; com 15 por cento de geopolímero, somente 0,2 mg de arsênio são

liberados por kg de resíduos (0,006 onças por tonelada) (Fig. 15). De acordo com os padrões reguladores do Governo de Ontário, este nível de arsênio na lixívia é considerado seguro para liberação no ambiente. Se mais de 15 por cento de geopolímero é usado, as concentrações de arsênio na lixívia aumentam. Em todos os casos, um sólido firme e coesivo foi criado.

O teste mostrou que a estabilização de índices de arsênio pode ser dependente da química do resíduo e a forma em que o arsênio ocorre. Em ambientes favoráveis, os índices de arsênio na lixívia podem ser reduzidos em até oitenta vezes. Em outros casos, o pré-tratamento do resíduo pode ser necessário antes que a geopolimerização possa ser realizada.

## Discussão

Os dados e os resultados apresentados na Tabela 2, na Tabela 3, e nas figuras 10 a 16 foram obtidos com os materiais sujeitos ao procedimento de lixiviação ácida conduzida de acordo com o regulamento canadense 309. O teste comparativo com concretos à base de cimento Portland e fly ash/cal não é possível, simplesmente porque os ligantes inorgânicos convencionais são vulneráveis a soluções de lixiviação ácida, como exemplificado na Fig. 3, e conseqüentemente são destruídos durante as 24 horas do teste de extração rotatória. Inversamente, o teste de capacidade de neutralização ácida realizado pelo *Canadian Waste Water Technology Centre*, em um resíduo solidificado com geopolímero (Na)-PSS, mostra que 1 kg (2,2 libras) de amostra de resíduo geopolimerizado que contém os dois contaminantes cádmio e chumbo poderia tolerar uma adição de 3.000 litros (800 galões) de água subterrânea de pH 3, sem um aumento radical na

solubilidade destes elementos tóxicos.

A cal, o cimento Portland e a escória usados em muitas solidificações convencionais de resíduos de metais insolúveis pela formação de hidróxidos e de sais insolúveis que se tornam solúveis em baixo pH. Contudo estes ligantes à base de CaO são declarados geralmente por suportar a lixiviação ácida. Esta afirmação contraditória resulta de testes que são realizados de acordo com os procedimentos da lixiviação ácida baseados na água da chuva ácida, mais especificamente na água destilada que foi acidificada pela adição de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. Os regulamentos suíços envolvem, por exemplo, a água destilada saturada com o CO<sub>2</sub>. É óbvio que estas soluções de CO<sub>2</sub> não são deletérias para os resíduos solidificados com a cal e o cimento Portland; ao contrário aceleram o mecanismo de endurecimento do CaO presente na cal e nos cimentos Portland e impedem conseqüentemente a lixiviação dos poluentes. Testes comparativos de lixiviação foram conduzidos entre a solidificação do cimento geopolimérico e Portland submetidos a estas condições ecológicas extremamente vulneráveis. Estes testes não mostram nenhuma diferença significativa entre o geopolímero e o cimento Portland.

Os exemplos de literatura demonstram que os procedimentos de lixiviação ácida estão longe da padronização. Aqueles que tratam os resíduos industriais ou municipais convencionais exigem a simples imersão em água saturada com o CO<sub>2</sub> agitado por 1 hora, acidificado ou não, visto que os resíduos da mina são submetidos a soluções de ácido sulfúrico agitados por 1 hora.

Sob estas circunstâncias, uma comparação entre as vantagens e desvantagens dos concretos

geopoliméricos e outros procedimentos de solidificação não é muito significativo. Nos países industrializados, as cinzas dos filtros de gases de combustão de incineradores de resíduos para o tratamento de lixo municipal estão causando problemas. As cinzas contêm compostos de metais pesados solúveis em água, chumbo e cádmio, por exemplo. O severo processo de lixiviação ácida de acordo com o *Canadian Ontario Regulations* e as especificações da *American EPA* implica a utilização de solidificação tipo geopolimérica, enquanto que, na Suíça, a lixiviação ácida fraca do  $\text{CO}_2$  se equipara às propriedades dos cimentos Portland e à base de cal.

Os geopolímeros são atualmente mais caros do que os ligantes inorgânicos convencionais. O custo-benefício deve ser privilegiado sobre as exigências de qualidade, segurança e longa durabilidade? Tendo em vista que os custos atuais estão na escala daqueles dos ligantes orgânicos, a ênfase na qualidade prevaleceu durante este estudo.

## Conclusão

As habilidades dos geopolímeros para estabilizar e solidificar resíduos de minas e resíduos perigosos têm sido examinados no curso de dois programas de teste separados iniciados pelo *CANMET (Energy Mines and Resources, Canada)* e pela *D. Comrie Consulting Ltd (CCL)* durante 1987 e 1988. A análise físico-química do teste do *CANMET* foi subcontratada para a *Ontario Research Foundation (ORF)*, e o teste da *CCL* para a *Pollutech Ltd* e *Trow Consulting Engineers Inc.* O relatório detalhado, disponível na *CCL*, fornece dados suplementares sobre manuseio, armazenamento, tratamento, mistura e cura do material no concreto.

Constatou-se que os níveis de lixiviado de rádio e praticamente todos os metais pesados examinados foram reduzidos após a geopolimerização. Muitas reduções são drásticas, apesar do fato que a lixiviação seja realizada após somente 24 horas de cura em temperatura ambiente, em vez de 14 a 28 dias, normalmente permitido.

Os dados promissores de condutividade hidráulica indicam que o coeficiente de permeabilidade é menor que  $10^{-8}$  cm/seg, aproximadamente na faixa da argila densa. Esta característica altamente desejável impede todo o fluxo da água subterrânea através do resíduo de modo que a lixiviação ocorra pela difusão antes da advecção. Contudo o presente estudo demonstra que os elementos tóxicos são fechados dentro da rede zeolítica tridimensional do sílico-aluminato, minimizando a lixiviação por difusão (Fig. 16).

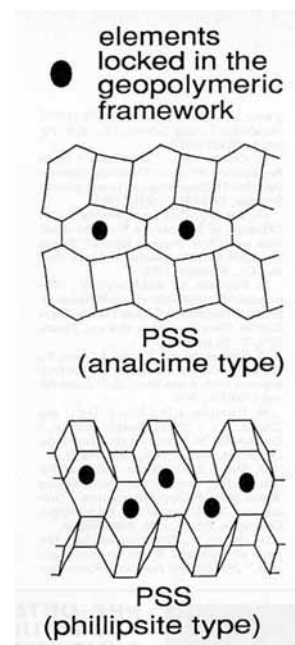


Fig. 16 – Com a estabilização geopolimérica, a lixiviação é minimizada porque os elementos tóxicos são bloqueados dentro da rede zeolítica tridimensional do sílico-aluminato.



Os custos do produto são completamente variáveis e dependem das especificações de desempenho exigidas, da quantidade de geopolímero, e dos custos do transporte associados com a posição geográfica. Os geopolímeros usados neste programa foram importados da França. Os custos para grandes quantidades na Europa estão na faixa de \$880 1.100 por tonelada. Dada a demanda suficiente nos EUA e no Canadá, uma unidade de fabricação será desenvolvida na América do Norte.

Existe uma vasta gama de aplicações na mineração, e na indústria o interesse foi difundido. Como com qualquer outra tecnologia orientada ao resíduo, o senso comum e o julgamento prudente da engenharia devem ser exercidos em todas as aplicações.