

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA SÍNTESE DE GEOPOLÍMERO USANDO A ESCÓRIA COMO PRECURSOR

A. M. Silva¹, C. E. Pereira¹, F. O. Costa¹, B. V. Sousa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química.
andre.equfcg@gmail.com

RESUMO – A busca por materiais cimentícios alternativos vem crescendo atualmente visando uma redução do consumo de cimento Portland, devido ao impacto ambiental. Com base nesse argumento, essa pesquisa avaliou a escória para a síntese de geopolímeros. A obtenção do material geopolimérico é realizada através de reações que envolvam materiais nos quais em suas composições apresentam alumina-silicato que serão ativados por soluções alcalinas. O objetivo é a comparação dos materiais geopoliméricos, utilizando diferentes concentrações da solução ativadora. Para verificar o seu efeito foi necessária a caracterização do resíduo através da espectroscopia de raios X por energia dispersiva e difratometria de raios x, e a caracterização do cimento geopolimérico obtido foi através da difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de resistência à flexão. Os resultados mostram um efeito significativo da concentração do ativador alcalino.

Palavras-chave: geopolímero, escória, ativador alcalino.

1. INTRODUÇÃO

Geopolímeros são geralmente preparados por mistura de aluminossilicato com uma solução alcalina de silicato seguido de cura a temperatura ambiente (Romagnoli *et al*, 2012). Os materiais residuais como cinzas volantes, escória de forno e resíduos de minerais contêm quantidades suficientes de alumina e sílica reativas que podem ser usados como materiais de partida para reações de geopolimerização (Ribeiro, 2012).

A escolha do tipo de álcali a ser utilizado durante a síntese dependerá de muitos fatores, sendo o fator mais importante o tipo de material de partida a ser utilizado, bem como o objetivo final em termos de aplicação (Marinho, 2004). Van Jaarsveld (2000) afirma que cátions de metais alcalinos controlam e afetam quase todas as fases da geopolimerização e em particular durante a fase gel, endurecimento e formação de cristais.

Os ativadores a base de silicato promovem uma aceleração na reação geopolimérica, pelo fato da sílica presente iniciar a reação com a alumina livre na solução. O silicato favorece o processo de polimerização, levando a um produto de reação com mais Si e maior resistência mecânica (Criado, 2005).

Os aluminossilicatos, sob condições alcalina, são transformados em materiais extremamente reativos devido ao processo de dissolução de diferentes espécies de silicatos e aluminatos. A polimerização das espécies é favorecida pela elevada concentração de hidroxila, pois estas facilitam a dissociação das espécies (Phair *et al.*, 2000).

Duxson *et al* (2005), mostrou que o sódio presente na solução alcalina, quando incorporado na matriz geopolimérica tem função de proporcionar o balanceamento de carga da rede formada pelos tetraedros de silício e alumínio. Como o alumínio apresenta valência (3^+) menor do que a do silício (4^+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , que são livres para se moverem nos canais ou cavidades da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (Izumi *et al*, 1992).

Durante a síntese, os cátions de metais alcalinos desempenham um papel muito importante na ordenação das moléculas de água e, depois, na solubilização das espécies para começar o processo de nucleação que conduzirá à formação da estrutura. O tamanho do cátion, também afeta a morfologia do eventual cristal, sendo o potássio responsável por um maior grau de condensação, quando comparado ao sódio, sob as mesmas condições (Marinho, 2004). O Na^+ tendo um tamanho menor que o que K^+ exibe formação de pares com menores oligômeros de silicato (tais como monômeros). Observa-se que quanto maior o tamanho do cátion, por exemplo, K^+ , mais favorecida é a formação de maiores oligômeros de silicato na qual o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ prefere se ligar. Por conseguinte, precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH (Phair, 2002).

Baseado nesse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da concentração do ativador (NaOH) nas propriedades mecânicas do geopolímero.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os materiais utilizados para a preparação do geopolímero foram escória, metasilicato de sódio, solução de hidróxido de sódio e água destilada. A escória foi utilizada como precursor; o metasilicato de sódio foi usado como fonte alternativa de silício e soluções de hidróxido de sódio para garantir o pH alcalino desejado.

2.2 Métodos

Preparação do material geopolimérico: Para a obtenção do material geopolimérico foi realizada as seguintes etapas: a escória, a solução de metassilicato de sódio e a solução de hidróxido de sódio foram misturadas manualmente com água destilada e em seguida manteve-se sob agitação mecânica até obter uma mistura homogênea. O material obtido foi transferido para o molde e submetido a um tratamento térmico em estufa por 24 h a 60 °C, após esse período o material permaneceu curando em

temperatura ambiente durante 7 dias. As superfícies dos moldes foram cobertas com filme de polietileno. Para evitar a evaporação excessiva da água na ativação alcalina na amostra durante a cura térmica (BARBOSA, 1999). Foram utilizadas três concentrações de hidróxido de sódio: 6 mol/L, 8 mol/L e 10mol/L, as quais foram obtidos o Geo 6, o Geo 8 e o Geo 10 respectivamente.

2.3 Caracterização

Espectroscopia de raios X por energia (EDX): A análise química foi realizada através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX- 700 da marca Shimadzu. Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Antes da análise a amostra foi desaglomerada em almofariz e passada em peneira ABNT nº 200 (aberturas 0,074 mm). O resultado da análise química foi expresso em óxidos.

Difratometria de raios-X (DRX): O aparelho utilizado foi XRD 6000 da marca Shimadzu, com radiação K do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 1,000s. A amostra foi varrida na faixa de 2 θ de 4 a 45°. Os valores de espaçamentos interplanares $d_{(hkl)}$ podem ser obtidos usando a Lei de Bragg, Equação 1:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

$d_{(hkl)}$: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller;

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Para a obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em formas quadráticas na superfície do material.

Resistência à flexão: Os ensaios de resistência mecânica foram realizados em um equipamento de ensaios universais da Shimadzu, as amostras foram feitas de forma cilíndricas com dimensões de 50 mm de altura e 20 mm de diâmetro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição química do metasilicato

A Tabela 1 apresenta a composição química do metasilicato de sódio puro ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 1 – Composição química do metasilicato.

Componentes	Concentração %-massa
Na ₂ O	20 – 30
SiO ₂	20 – 30
H ₂ O	20 - 60

A partir dos dados da Tabela 1 observou-se que o metasilicato apresentou uma fonte suplementar de silício (SiO₂) entre 20 e 30%.

3.2 Caracterização da Escória

Espectroscopia de raios X por energia (EDX): A Tabela 2 apresenta a composição química, na forma de óxidos, das amostras do resíduo de escória, para ser aplicado na obtenção do material geopolimérico.

Tabela 2 – Composição química da amostra de resíduo da escória.

Componentes	Concentração %-massa
CaO	39,87
Fe ₂ O ₃	27,65
SiO ₂	11,02
MgO	8,23
Al ₂ O ₃	4,62
P ₂ O ₅	1,66
TiO ₂	0,48
SO ₃	0,39
Outros	0,65

A partir dos dados da Tabela 2 observou-se que a escória apresentou óxidos de cálcio, ferro, silício, magnésio e alumínio. A escória é o precursor geopolimérico, ou seja, o fornecedor de aluminossilicatos (Al₂O₃, SiO₂) necessários para a reação de geopolimerização, constatou-se que a escória empregada possui, em média 15,44% destes dois óxidos. Através dessa caracterização é possível saber a composição química da escória e assim calcular a formulação do material geopolimérico.

Difratometria de raios-X (DRX): O resultado de difratometria de raios X do material é apresentado na Figura 1.

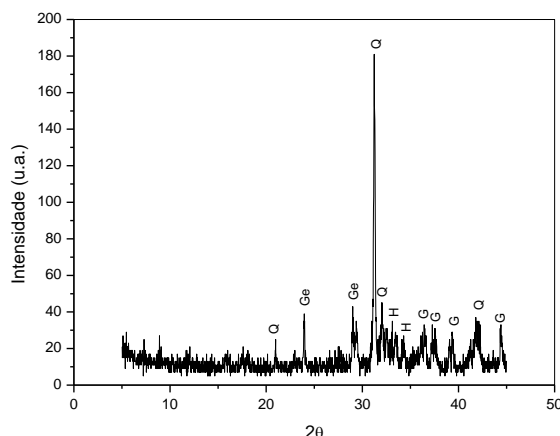


Figura 2 – Difratoograma do resíduo de escória.

Legenda: Ge = gehlenita, H = hematita, G = gibbsita e Q = quartzo.

Analisando o difratograma é possível observar picos a (4,23, 2,85, 2,78, 2,16 e 2,03 Å) que são característicos da presença de sílica [SiO₂] na forma de quartzo. Nos picos (3,71, e 3,07 Å), foi caracterizado a presença da gehlenita [Ca₂Al₂SiO₂].

Os picos apresentados no resíduo (2,70 e 2,67 Å) são característicos da hematita [Fe₂O₃]. Os picos (2,41, 2,29 e 2,03 Å) caracteriza a presença de gibbsita [Al(OH)₃].

3.2 Caracterização do Material Geopolimérico

Difratometria de Raios-X (DRX): O resultado de difratometria de raios X dos materiais geopoliméricos é apresentado na Figura 2.

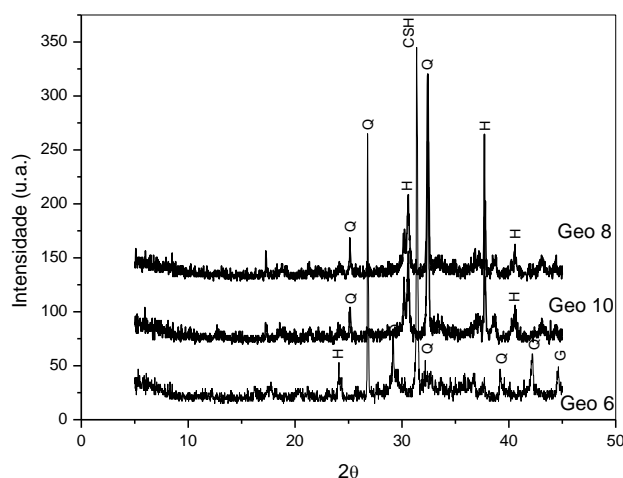


Figura 2 – Difratoagramas dos materiais geopoliméricos Geo 6, Geo 8 e Geo 10.

Legenda: H = hematita, G = gibbsita, CSH = silicato de cálcio hidratado, Q = quartzo.

Através do difratograma do Geo 6 é possível observar pico a (3,70 Å) característico da hematita [Fe_2O_3]. A presença de sílica [SiO_2] foi caracterizada nos picos (3,33, 2,85, 2,30 e 2,14 Å) na forma de quartzo. E, no pico (2,02 Å) foi caracterizado a presença de gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$]. O pico apresentado no material Geo 6 (3,07 Å) evidencia que o cálcio reagiu com a SiO_2 na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolímero (LECOMTE *et al*, 2006).

Analisando os difratogramas do Geo 8 e Geo 10 é possível observar picos a (3,54 e 2,76 Å) que são característicos da presença de sílica na forma de quartzo. Nos picos (2,92, 2,38 e 2,22 Å) foi caracterizado a presença de hematita [Fe_2O_3].

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A Figura 3 mostra as micrografias com ampliação de 500x do geopolímero sintetizado.

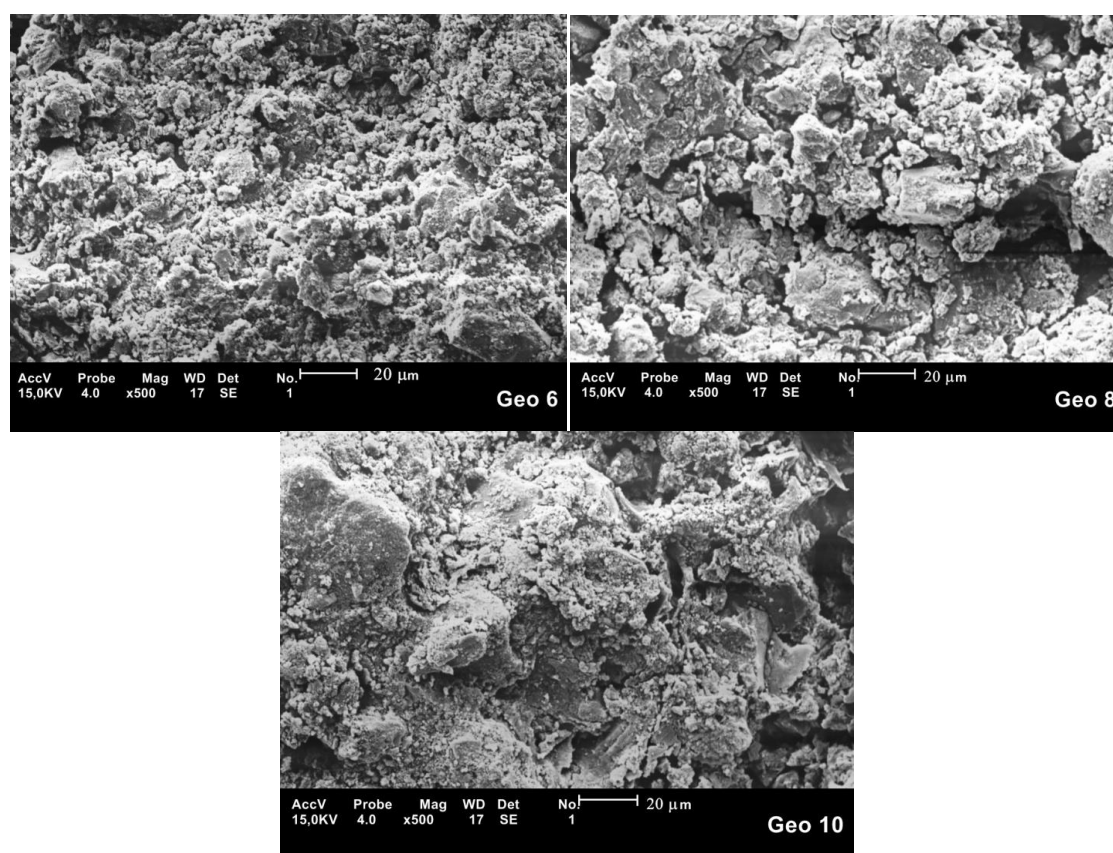


Figura 3 – Micrografias dos materiais geopoliméricos Geo 6, Geo 8 e Geo 10.

Observa-se na micrografia Geo 6 uma estrutura mais compactada, o que explica o fato desta amostra apresentar uma maior resistência mecânica. Nas micrografias Geo 8 e Geo 10 observa-se uma quantidade maior de espaços vazios entre os agregados de partículas com morfologia indefinida. Estas superfícies com espaços vazios podem estar interferindo na resistência mecânica, pois favorece a ruptura do material com mais facilidade. Portanto, o fator influenciado pela concentração do ativador alcalino irá afetar significativamente as propriedades mecânicas do material geopolimérico.

Resistência à flexão: A Figura 4 apresenta a resistência mecânica à flexão dos materiais geopoliméricos, com os ativadores alcalinos 6 mol/L, 8 mol/L e 12 mol/L e tempo de cura com 7 dias.

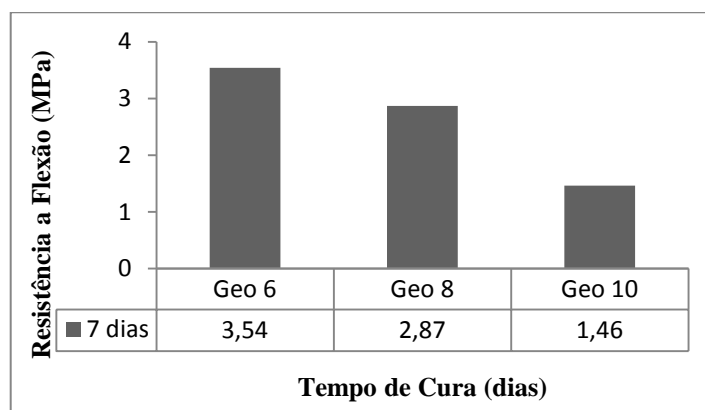


Figura 4 – Resistência à flexão dos materiais geopoliméricos sintetizados, com tempo de cura de 7 dias.

A partir dos resultados observados na Figura 4, verificou-se que o maior valor de resistência a flexão do material geopolimérico no período de 7 dias de cura foi de 3,54 MPa para o Geo 6, cuja concentração do ativador alcalino foi de 6 mol/L. Para os outros materiais geopoliméricos (Geo 8 e Geo 10), cujas concentrações são 8 mol/L e 10 mol/L respectivamente, observou-se que com o mesmo tempo de cura houve uma diminuição do valor da resistência.

Portanto foi investigada a resistência de materiais geopoliméricos de escória álcali ativadas com hidróxido de sódio e silicato de sódio, onde foi verificado que para cura a temperatura ambiente, ambos são necessários para a obtenção de uma elevada resistência. A concentração da solução de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória. Comprovou-se que das concentrações de NaOH analisadas a melhor resistência à flexão foi para o material geopolimérico, cuja concentração de ativador foi de 6 mol/L.

4. CONCLUSÃO

Através do EDX observou a composição química do precursor, evidenciando a presença de grupos silicatos e aluminatos, componentes essenciais para a síntese de material geopolimérico, além de evidenciar que o componente em maior quantidade no precursor foi o CaO, sendo esse componente importante pois o principal produto da reação de geopolimerização é o CSH (silicato de cálcio hidratado). Na caracterização do material geopolimérico pode-se confirmar no difratograma a presença do silicato de cálcio que corresponde à formação do geopolímero. Na micrografia foi possível identificar que a morfologia do material é um indicativo de que a concentração do ativador alcalino influencia nas propriedades mecânicas do material. E o teste de

resistência comprovou que o melhor comportamento de rompimento do geopolímero foi de 3,54 MPa para 7 dias empregando a concentração de ativador alcalino de 6 mol/L.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CAPES/DEQ/UAEQ/UAEM/UFCG.

REFERÊNCIAS

BARBOSA, V. F. F. Síntese e caracterização de Polissialatos. 1999, 150p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, IME/RJ, Rio de Janeiro.

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part I: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *J. of Cem. and Com. Comp.*, v. 84, p.2048 – 2054, 2005.

DUXSON, P.; LUKEY G.; SEPAROVIC F.; VAN DEVENTER J., Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 832, 2005.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M., Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions, 1992. 166 S., geb. 128.00 DM. — ISBN 3-527-29011-7, VCH: New York.

LECOMTE, I.; HENRISTC.; LIÉGEOIS, M.; MASARI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R., (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. *J. of the Euro. Cer. Soc.*, v. 26, p. 3789–3797, 2006.

MARINHO, E.P. Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo. 2004, Tese (Doutorado em Centro de Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN/RN, Natal.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J.; SMITH, J. D., Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p.2925–2934, 2000.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J., Characterisation of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 4242 – 4251, 2002.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE E.; GUALTIERI M. L., Rheology of Geopolymer by DOE approach. *Cons. and Buil. Mat.* v. 36 p 251–258, 2012.

RIBEIRO, D. B., Influência da adição de cálcio nas propriedades de pastas geopoliméricas destinadas a cimentação de poços de petróleo. 2012, 69p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN/RN, Natal.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J., The stabilization of mine tailings by reactive geopolymerisation. *AusIMM.*, v. 5, p. 363–371, 2000.