



PREPARAÇÃO DE ARGAMASSAS GEOPOLIMÉRICAS A PARTIR DE REJEITOS DE MINÉRIO SULFETADO DE COBRE E CINZAS

Adrieli Oliveira da Silva
Elias Fagury Neto

Agência financiadora: CNPq

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Pinto (2006) os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos. Davidovits propôs que um líquido alcalino poderia ser utilizado para reagir com o Si e o Al em uma fonte de material de origem geológica ou materiais de subproduto, tais como cinzas volantes, escória de alto forno, e cinza de casca de arroz para produzir ligantes. O fato da reação química que ocorre neste caso ser um processo de polimerização, o autor cunhou o termo 'geopolímero' para representar estes produtos. (RANGAN, 2014).

O cimento de espuma é um material leve que é preparado pela formação de espuma na pasta de cimento sem necessidade de tratamento térmico em autoclave. Existem muitas vantagens no uso de cimento de espuma na indústria da construção, especialmente para habitação pré-fabricada. O peso mais leve dos blocos de construção minimiza a carga morta do edifício e torna a construção mais fácil e rápida. Os vazios do ar em blocos de baixa densidade reduzem significativamente a condutividade térmica dos blocos e a velocidade do som através das paredes e atuam como isolador térmico e sonoro que melhora a sustentabilidade dos edifícios. Além disso, ao diminuir a quantidade necessária de material de construção e custo de construção, o cimento de espuma desempenha um papel na melhoria da acessibilidade da habitação. As espumas geopoliméricas adicionam vantagem aos blocos de construção leves, pois utilizam materiais de construção mais ecológicos.

No decorrer do trabalho um aumento de volume considerável nos corpos de prova suscitou uma investigação acerca do comportamento da reação e observou-se que a massa final formada apresentou elevada porosidade. Com isso, decidiu-se alterar um pouco os objetivos do trabalho no intuito de melhor entender o comportamento da reação que levou à formação de uma espuma geopolimérica, com aplicações tecnológicas interessantes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram discutidas quais matérias primas se tornariam viáveis e quais iriam melhorar em algum aspecto o desenvolvimento do trabalho, levando em consideração a disponibilidade e a qualidade, resultando na escolha da cinza de casca de arroz (CCA) por ser considerado um resíduo abundante e que é considerado uma boa fonte de sílica para o balanço molar do geopolímero. Consequentemente, a CCA foi adquirida através de uma beneficiadora de arroz da região, que posteriormente foi calcinada para a eliminação de voláteis que ainda não foram eliminados no primeiro processo de queima, em uma temperatura de 600°C por 4 horas. Seguindo, a outra matéria prima utilizada foi o rejeito de minério sulfetado de cobre (RMSC), que é obtido a partir do processo de flotação de minérios de cobre. Para ser aplicado na confecção das argamassas deste trabalho, o RMSC passou por um processo de calcinação na temperatura de 600°C por 4 horas. A solução ativadora utilizada foi NaOH 14M, que foi preparado pela dissolução de 560g de soda cáustica em 1L de água.

Foi utilizado também como fonte de sílica (SiO₂), fundamental para reação de síntese do geopolímero, microssílica oriunda da empresa Dow Corning Silício do Brasil Indústria e Comércio Ltda. que foi obtido como rejeito da reação de refino do silício metálico.

Para teste de formulações foram feitas a adição de 70% de CCA e 30% de RMSC, e 30% de microssílica e 70% de RMSC misturados em um recipiente de plástico com adição de 100 ml de NaOH 14M. A mistura foi inserida em molde de PVC com as medidas de 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, isolados individualmente com filme plástico de polietileno. O processo de cura dos corpos de prova ocorreu em estufa a 60 °C por 28 dias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, é apresentado na Tabela 1 o resultado da análise da composição química das matérias primas utilizadas no projeto.

Componentes	CCA (%)	RMSC (%)	Microsílica
Al ₂ O ₃	0,86	11,19	-
CaO	0,63	9,46	-
Fe ₂ O ₃	1,16	23,05	-
K ₂ O	3,09	0,87	-
MgO	0,68	5,34	-
P ₂ O ₅	4,79	3,52	-
SiO ₂	86,37	44,49	95,50
SO ₃	-	1,7	-
V ₂ O ₅	-	0,15	-
MnO	-	0,007	-
CuO	-	0,04	-
Orgânicos*	2,1	0,008	1,60

Tabela 1- Análise química da CCA, RMSC e Microsílica (*Eliminados após a calcinação).

Fonte: Autor

Como foi já mencionado, a CCA é utilizada como fonte de sílica que tem também em sua composição pequenas quantidades de outros materiais como óxido de cálcio, óxido de ferro, óxido de potássio, óxido de magnésio, óxido de fósforo e matérias orgânicas.

Os primeiros testes de geopolimerização foram realizados, misturando-se as matérias primas inicialmente selecionadas nas proporções de 70% de CCA e 30 % de RMSC. Observou-se que a quantidade de NaOH adicionada foi suficiente para molhar adequadamente a massa de material sólido, promovendo assim o início da dissolução dos materiais.

Outra formulação utilizada (e caracterizada) foi obtida pela adição de 30% de microsílica e 70% de RMSC, substituindo a CCA por microsílica por conter maior quantidade de sílica ativa. Contudo, observou-se que houve expansão das amostras durante a cura à 60°C, formando uma espécie de espuma sólida. Este material foi avaliado através de microscopia eletrônica de varredura, difratograma de raios-X e infravermelho para determinar a natureza da porosidade formada, e os resultados estão apresentados abaixo.

Mesmo com a expansão, o material, como dito anteriormente, solidificou-se, sendo esta uma evidência da eficiência da reação de geossíntese, com o ativador NaOH 14M.

As Figuras 1 e 2 a seguir, mostram as micrografias de MEV das espumas geopoliméricas desenvolvidas. É mostrada também a imagem de EDS, que idêntica pontualmente os componentes químicos presentes no material.

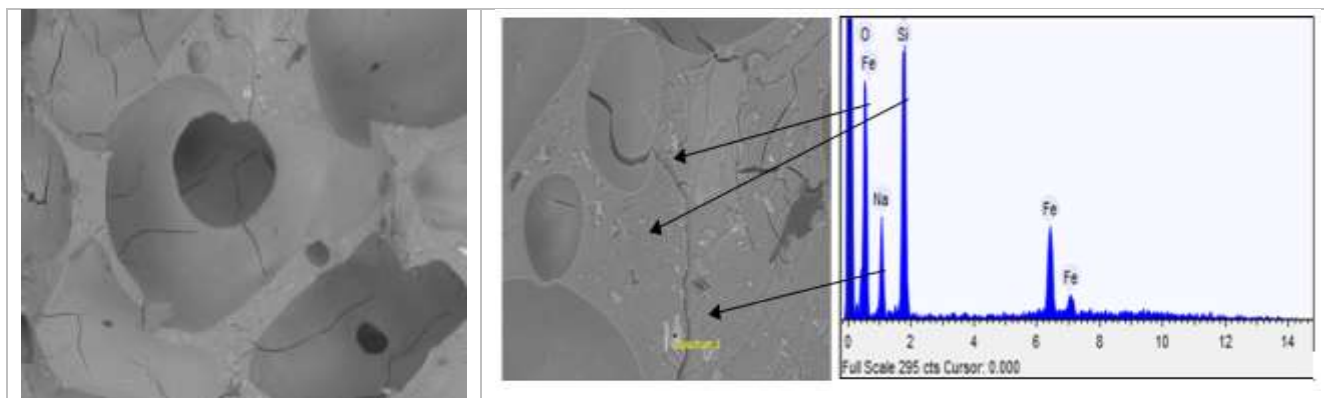


Figura 1- Micrografia de MEV e espectro de EDS da região de fratura.

Fonte: Autor

Assim como visto na micrografia, a amostra apresenta elevada porosidade e com grandes quantidades de microtrincas oriundas do processo de inchamento que a mistura sofre assim que é colocada no molde, e durante o processo de cura. A grande quantidade de poros se deve a eliminação de gás durante (H_2). Na imagem da Figura 2 pode-se observar pelo espectro de EDS a presença dos elementos Si, Fe, Na e O, o que caracteriza a formação da matriz geopolimérica típica. A reação de formação da espuma se deve ao fato de estar presente nas matérias-primas materiais componentes metálicos, como é o caso da microssílica utilizada que apresenta em pequenas quantidades de silício metálico resultante do seu processo de obtenção. Esta pequena quantidade de material metálico juntamente com a NaOH causa essa reação, liberando gases e formando poros, sendo esta a responsável pela formação da espuma.

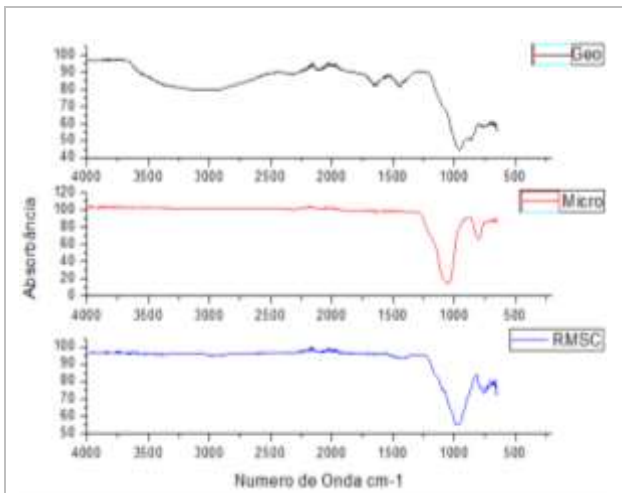


Figura 2- Espectros de FTIR da amostra e das matérias-primas.

Fonte: Autor

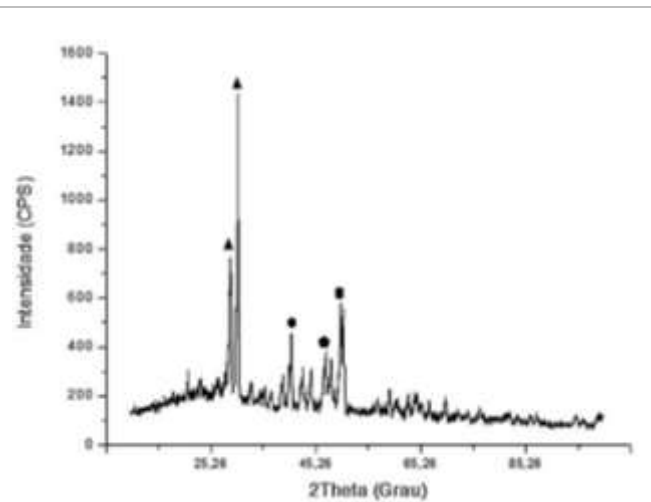


Figura 3- Difratoograma de raios X da amostra de espuma geopolimérica.

Fonte: Autor.

A partir do difratograma foram identificadas as principais fases formadas como: quartzo SiO_2 (▲), silicato de sódio e ferro $NaFe(SiO_3)_2$ (●), silicato de sódio hidratado $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ (◆) e trona $Na_3H(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (■), que são obtidos a partir da reação de síntese de formação da espuma geopolimérica, como visto a reação ocorre de forma bem rápida, mas o suficiente para formação de algumas fases. As trincas são resultantes do inchamento da estrutura pela liberação de gases e formação de poros, que ocorre enquanto a amostra está se consolidando e endurecendo.

No espectro referente ao geopolímero, observa-se as vibrações características $\approx 780 \text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações Si-O-Si decorrentes da formação da estrutura e dissolução gerada pela reação de geopolimerização.

Bandas entre 463-672 cm^{-1} são atribuídas as vibrações dos tetraedros de sílica ou alumina. Bandas próximas a 796 cm^{-1} e a 693 cm^{-1} estão relacionadas à presença de alumínio e quartzo, respectivamente, fazendo parte da composição química do metacaulim. A banda próxima a 800 cm^{-1} está relacionada às vibrações de AlO_4 , enquanto que a banda próxima a 688 cm^{-1} está relacionada às vibrações simétricas de estiramento do Si-O-Si (DE VARGAS, 2015).

De acordo com Vassalo (2013), após a ativação alcalina duas bandas são de importante análise, sendo a primeira compreendida entre 1005-990 cm^{-1} e 960-944 cm^{-1} . A primeira banda 1005-990 cm^{-1} é atribuída à vibração dos alongamentos assimétricos de Si-O-T (T= Si ou Al) e conhecida como sendo sensível à conectividade e razão Si/Al. A segunda banda e 960-944 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamentos assimétricos de estruturas de Si-O-Na, que indica a influência da concentração de NaOH sobre as bandas.

As pastas geopoliméricas possuem uma estrutura básica de Si-O-Al-O, onde a banda principal e característica é próximo de 1000 cm^{-1} no espectro de FTIR. Bandas nesta região estão relacionadas aos estiramentos assimétricos de Al-O-Si, característicos da policondensação dos aluminossilicatos no processo de álcali-ativação. É por esta razão que ocorre um deslocamento da banda 1090 cm^{-1} (Metacaulim) para bandas de menor frequência para as amostras álcali-ativadas ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). Conforme De Vargas et al. (2015) é importante que o meio esteja fortemente alcalino para dissolver a sílica e alumínio, bem como hidrolisar a superfície das matérias-primas, para gerar a policondensação dos aluminossilicatos, de modo que quanto melhor for o processo de policondensação dos aluminossilicatos, mais definida é a banda.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A obtenção de espumas geopoliméricas foi possível a partir das matérias primas propostas neste trabalho. Através dos resultados de difratometria de raios-X observou-se a formação de fases típicas de geopolímeros, tais como silicato de sódio hidratado e trona. As micrografias de MEV mostraram a formação de uma matriz geopolimérica porosa. Os poros foram formados a partir da reação do NaOH com o Si metálico presente na microssílica, que é um subproduto da síntese do Si por redução carbotérmica. Tal reação forma gás hidrogênio durante a reação de geosíntese. As trincas observadas atestam que a formação de gases ocorreu mesmo após o início do endurecimento da matriz. As análises de FTIR mostraram a formação do geopolímero a partir das matérias primas utilizadas, com a presença das bandas de estiramento vibracional de ligações de Si-O-Si e Si-O-Al.

REFERÊNCIAS

- BARROSO, M. D. B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal da Paraíba, 64p, 2009.
- BITENCOURT, C. S. et al. **A geopolimerização como técnica para a aplicação do resíduo de bauxita**, São Paulo, v. 58, n. 345, Mar. 2012.
- D'AGUIAR, S. C. M. **Proposta de estudo sobre composição de cimento geopolimérico utilizando resíduos sólidos**. Monografia em Ciências Ambientais e Tecnológicas – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró-RN, 59p, 2012.
- DE VARGAS, A. S. et al. **Argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes álcali-ativadas contendo areia de fundição**. Cerâmica. São Paulo, vol.61, no.359, jul./set. 2015.
- DAVIDOVITS, J. Environmentally Driven. **Geopolymer Cement Applications**, Australia, p. 1-9, Out. 2002.
- DAVIDOVITS, J. et al. The European Research Project GEOASH: **Geopolymer Cement Based On European Coal Fly Ashes**, Technical Paper #22, Geopolymer Institute Library, Ago. 2014.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement. **A review**, Geopolymer Institute Library, p. 1-11, Jan. 2013.
- DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs**, Austrália, p. 1-16, Out. 2002.
- HAJIMOHAMMADI, A.; NGO, T.; MENDIS, P.; NGUYEN, T.; KASHANI, A.; DEVENTER, J. S. J. V. **Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H₂O₂: The impact of mix design**. *Materials & Design*. 2017.
- PINTO, E. N. M. G. **Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 96p, 2007.
- RANGAN, B. V. The Indian Concrete Journal. **Geopolymer concrete for environmental protection**, Australia, v. 88, p. 41-59, Abr. 2014.
- RIESSEN, A. V. et al. Cement & Concrete Composites. **Bayer-geopolymers: An exploration of synergy between the alumina and geopolymer industries**, Australia, n. 41, p. 29-33, Abr. 2013.
- VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.