

ESTUDO DE PASTA GEOPOLIMÉRICA COM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO METACAULIM DA REGIÃO NORTE POR ESCÓRIA DE ALTO FORNO *

Ana Beatriz Rodrigues Porto¹
Mathaus Moraes Lucas²
Sérgio Neves Monteiro³
Verônica Scarpini Candido⁴
Alisson Clay Rios da Silva⁵

Resumo

Os Geopolímeros são polímeros inorgânicos de uma nova classe de materiais que apresentam características particulares, sendo sintetizados a partir de reações de geopolimerização de vários constituintes, como matérias-primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos, que conferem a este material, boas propriedades mecânicas. A necessidade de redução de consumo de energia e de emissão de CO₂ é uma exigência constante na indústria de cimento Portland, gerando esforços na melhoria da eficiência dos processos de fabricação, assim como o aproveitamento de resíduos e subprodutos de outras indústrias, apresentando grande potencial de aplicação no desenvolvimento de novos produtos para a construção civil. O presente trabalho teve como objetivo, o estudo de dosagem das pastas geopoliméricas com Escória de Alto Forno (EAF) e sem EAF. Foram avaliadas as propriedades mecânicas das pastas geopoliméricas através do ensaio resistência à Compressão e foram feitas análises da superfície de fratura destas pastas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Os resultados mecânicos, mostraram que a pasta geopolimérica com 45% de EAF obteve maiores ganhos de resistência com 37,37 Mpa comparados com a pasta com 0% de EAF que obteve 31,25 Mpa. Os resultados microestruturais mostraram que a pasta geopolimérica com 45% de EAF obteve uma superfície com menor porosidade e estrutura, mas densa e compacta em comparação com a pasta de 0% de EAF.

Palavras-chave: Escória; Metacaulim; Geopolímero; Pasta.

STUDY OF GEOPOLYMERIC PASTE WITH PARTIAL SUBSTITUTION OF METACAULIM OF THE NORTH REGION FOR BLAST FURNACE SLAG.

Abstract

Geopolymers are inorganic polymers of a new class of materials that have particular characteristics and are synthesized from the geopolymerization reactions of various constituents as natural raw materials of geological origin containing aluminosilicates which give this material good mechanical properties. The need to reduce energy consumption and CO₂ emissions is a constant requirement in the Portland cement industry, generating efforts to improve the efficiency of manufacturing processes, as well as the use of waste and by-products from other industries, presenting great potential of application in the development of new products for the civil construction. The present work had as objective, the dosage study of geopolymer slurries with Blast Furnace Slag (EAF) and without EAF. The mechanical properties of the geopolymer slides were evaluated by the Compressive Strength test and fracture surface analysis of these slides was performed by Scanning Electron Microscope (SEM). The mechanical results showed that the 45% EAF geopolymer gave higher strength gains with 37.37 Mpa compared to the 0% EAF slurry yielding 31.25 MPa. The microstructural results showed that the 45% geopolymer paste EAF obtained a

surface with lower porosity and structure, but dense and compact compared to the 0% EAF paste.

Keywords: Slag; Metacaulim; Geopolymer; Paste.

¹ *Engenheira de Materiais, Ananindeua, Pará, Brasil.*

² *Graduando em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua, Pará, Brasil.*

³ *Engenheiro de Materiais, PhD em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professor, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais/Departamento de Engenharia mecânica e Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.*

⁴ *Bióloga, Doutora em Ciência dos Materiais, Professora Adjunta I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*

⁵ *Químico industrial, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor Adjunto I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Há anos se vem buscando diversos tipos de materiais para se utilizar em construções civis, nos quais estes materiais necessitam ter alta resistência mecânica, durabilidade e resistência a intemperes [1]

Os geopolímeros, também chamados polissialatos, são polímeros inorgânicos de uma classe de materiais que apresentam características físicas e químicas singulares. Na produção de geopolímeros, aluminossilicatos são dissolvidos parcialmente com soluções alcalinas contendo NaOH ou KOH, o resultado é uma matriz amorfa com partículas cristalinas dispersas provindas de material não reativo [2]. A razão Silício/Alumínio (Al/Si) é a principal variável no processo de geopolimerização. São obtidos por um processo semelhante àquele empregado na síntese de zeólitas cristalinas, processo consiste na polimerização hidrotérmica em ambiente altamente alcalino [3].

De acordo com [4], afirma que dependendo da razão Si/Al os arranjos são formados e a Figura 1 expressa esquematicamente os diversos polissialatos, onde os arranjos tridimensionais se dão de acordo com a razão Si/Al, sendo classificado em três tipos, Poli(sialate) com razão Si/Al=1, Poli(sialate-siloxo) com razão Si/Al=2 e Poli(sialate-disiloxo) com razão Si/Al=3 [5].

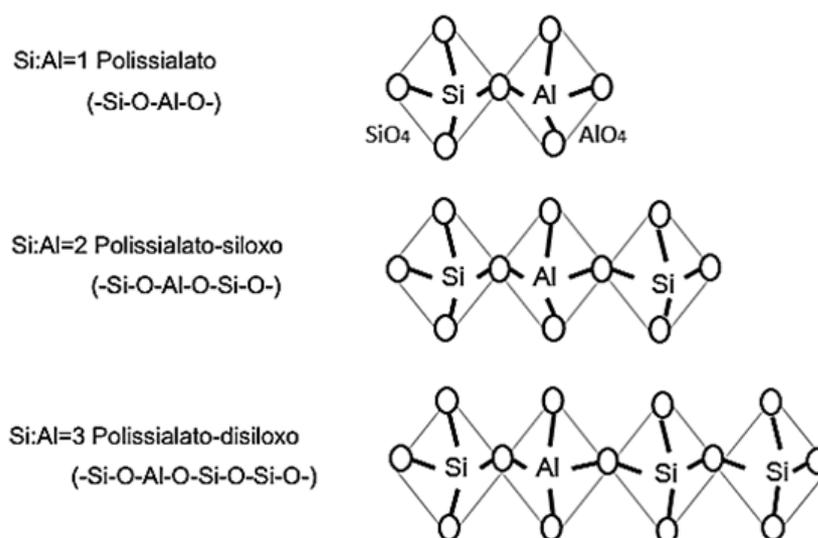


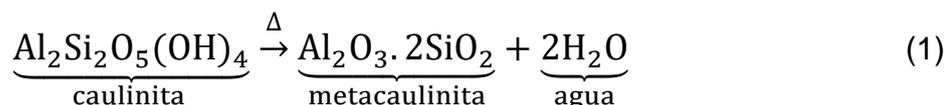
Figura 1. Representação esquemática dos polissialatos [4].

As diferentes formas de síntese dos geopolímeros são baseadas nas composições molares entre os compostos reagentes, que influenciam diretamente nas propriedades do produto obtido. As principais matérias-primas utilizadas são o metacaulim, como fonte de silício e alumínio e as escórias como fonte de cálcio, além de uma fonte de álcalis (KOH) ou (NaOH) [6].

A matéria-prima para a produção do metacaulim é o caulim, que é uma argila formada pela alteração de uma variedade de rochas amorfas e cristalinas, sendo que a caulinita é o principal argilomineral constituinte do caulim [7]. A caulinita sendo um filossilicato, é formada por uma combinação de folhas tetraédricas de sílica e folhas octaédricas de gibbsita (íon coordenado alumínio), sendo esta combinação é de tal modo que os vértices livres de cada tetraedro apontam todos na mesma direção para as folhas octaédricas, situando-se nos planos dos octaedros, com O e

OH dessa folha, quando passada por tratamento térmico (calcinação), está se encontra Amorfa (+ reativa) [8].

Para se produzir metacaulim é através de tratamento térmico do caulim, no qual a temperatura varia entre 500 e 850°C. O metacaulim é um material amorfo, que apresenta pouca ou nenhuma organização cristalina. Tal processo remove os grupos estruturais de hidroxila e cria uma instabilidade química, pela mudança do número de coordenação do alumínio de seis para quatro [5]. O processo de desidroxilação do caulim para metacaulim pode ser descrito pela reação da Equação 1.



No estudo os autores [9, 1, 10], tais defendem a influência do cálcio na estrutura do geopolímero lhe fornecendo o aumento de resistência à compressão correspondente a uma estrutura compacta, com menor porosidade, nesse caso se for praticada às baixas temperaturas [11]. Uma das perspectivas dos geopolímeros, é a utilização de resíduos da indústria.

As Escórias de Alto Forno (EAF) se formam pela fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque. A escória fundida é uma massa que, por sua insolubilidade e menor densidade, sobrenada no ferro gusa e é conduzida por canais, até o lugar de resfriamento de acordo com a empresa Arcelor Mittal [12]. Em que é granulada durante o processo de resfriamento brusco e posteriormente moída. As propriedades físico-químicas da escória granulada de alto-forno a tornam um material de grande utilização tanto para o cimento Portland quanto para o geopolímero.

Neste trabalho, foi realizada a análise microestrutural da pasta geopolimérica contendo EAF e a comparação com a pasta sem EAF. O procedimento para caracterização dos materiais, mistura e moldagem, bem como as rupturas dos corpos-de-prova, foram realizados de acordo com as prescrições normativas e procedimentos usuais utilizados para pasta à base de cimento Portland.

A microscopia eletrônica de varredura para análise de superfícies de fratura da pasta, as amostras por serem não condutoras, houve a necessidade de deposição de ouro sobre todas as amostras para evitar o carregamento eletrostático. Este trabalho teve como objetivo principal produzir Pasta de Cimento Geopolimérico a partir da substituição parcial do Metacaulim da região norte do Brasil pela adição de resíduo de Escória de Alto Forno (EAF).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação da pasta de cimento geopolimérico foi utilizado metacaulim como fonte de alumínio e silício, obtido pela calcinação do caulim e como fonte de cálcio foi utilizado Escória de Alto Forno. A solução ativadora utilizada foi composta por Hidróxido de potássio e silicato de sódio (alcalino).

A Figura 2, apresenta as matérias-primas e a solução utilizados para a produção da Pasta de Cimento Geopolimérico.

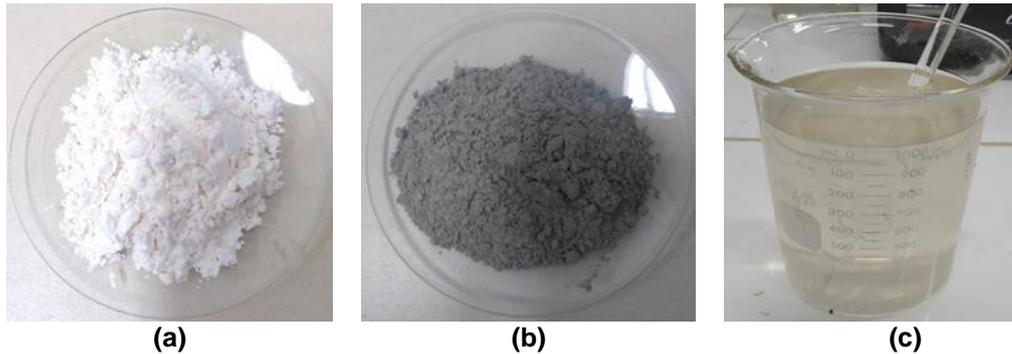


Figura 2. Matérias-primas utilizadas na produção da Pasta de Cimento Geopolímero: (a) Metacaulim, (b) escória de alto forno (c) solução de KOH comercial em escamas e silicato de Sódio alcalino.

2.1 Métodos

A calcinação do caulim, para a produção do metacaulim, foi realizada em um forno mufla da marca ZEZIMARQ, com capacidade de aquecimento de até 1200 °C, a uma temperatura de 850°C por um período de 2h. O tempo e a temperatura empregados foram estabelecidos com base nos estudos preliminares de Porto (2018), antes da produção deste trabalho seguiu-se recomendações dos estudos de Silva (2011).

A secagem da escória de alto forno foi realizada em estufa, marca QUIMIS por 24 horas à 100 ±5° C, esta foi moída em um moinho de bolas de marca MATOLI – 070M016. Os materiais mencionados acima foram utilizados o passante na peneira de # mesh.

A produção da pasta geopolimérica obedeceu a uma sequência de inserção das matérias primas, desenvolvidas pelos estudos do grupo de Materiais Compósitos da Universidade Federal do Pará – UFPA – Campus Ananindeua. Os geopolímeros foram moldados em moldes metálicos cilíndricos de (Ø2,5 x 5,0) cm de acordo com a figura 3 onde foram produzidos 4 corpos-de-prova (CP's) para cada percentual. Os percentuais escolhidos para estudo foram 0%, 35%, 45%, 55%, 60% e 65%. o tempo de cura de 7 dias, para posterior ensaio de compressão em prensa hidráulica de 200ton de marca EMIC, o ensaio foi realizado no Instituto Federal do Pará - IFPA.

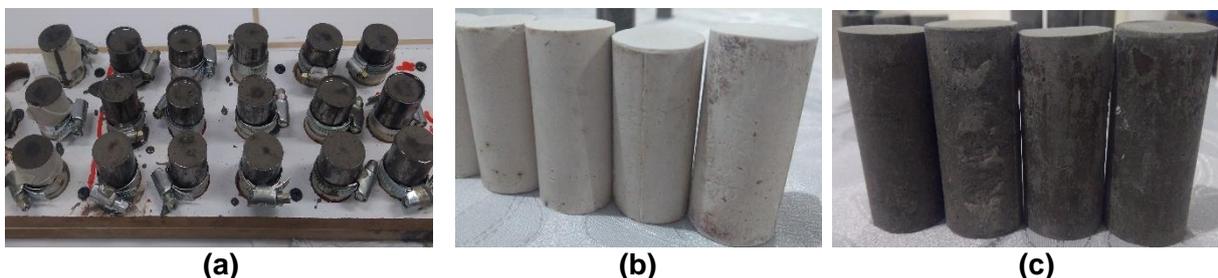


Figura 3. Moldagem das pastas: (a) moldes preenchidos, (b) CP's 0% de EAF e (c) CP's com 45% de EAF.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resistência média à compressão da pasta geopolimérica com EAF (45%), fcm, com 7 dias foi igual a 37,37 MPa foram superiores a pasta geopolimérica sem EAF (0%) que obteve 31,25 MPa. Os resultados comparativos dos percentuais estudados estão no gráfico da figura 4.

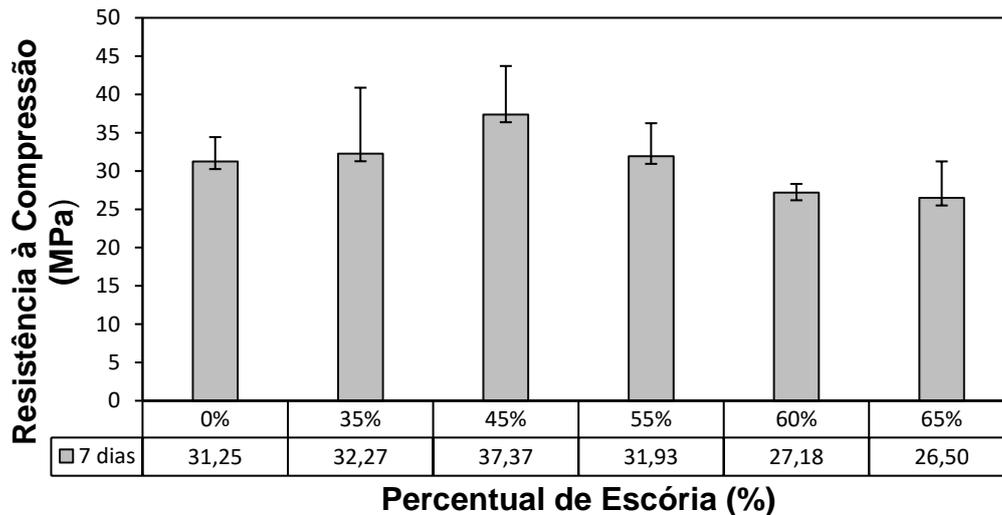


Figura 4. Ensaio de Resistência a compressão das pastas geopoliméricas com as variações em percentuais de EAF

Observa-se nos ensaios de compressão do Gráfico da figura 1, que a influência da adição de escória de alto forno, com valores de até 45% de EAF, apresentam os maiores ganhos de resistência.

Para percentuais acima de 45% de EAF ocorre uma redução da resistência a compressão. Segundo os autores [13, 14], a redução de resistência pode ocorrer devido a maior quantidade de material não reagido na matriz, em razão das maiores quantidades de escória usadas em valores percentuais acima de 45%.

Souza (2005)[14], avaliou o geopolímero em seus estudos através da síntese de metacaulim com hidróxido de potássio e 45% em massa de escória granulada de alto forno, concluiu que o percentual de 45% confere estabilidade ao geopolímero em que trata a relação de Cálcio/Silício (Ca/Si) e Cálcio/Alumínio (Ca/Al), serem equilibradas na estrutura do geopolímero produzido, lhe conferindo ganho de resistência maiores.

As Figuras 5 e 6 apresentam as análises microestruturais das pastas com 0% e 45% de EAF e análise por EDs. E a Figura 7 apresenta a análise microestrutural por mapas químicos com a representação da presença dos principais elementos químicos encontrados na superfície da pasta de 45% de EAF.

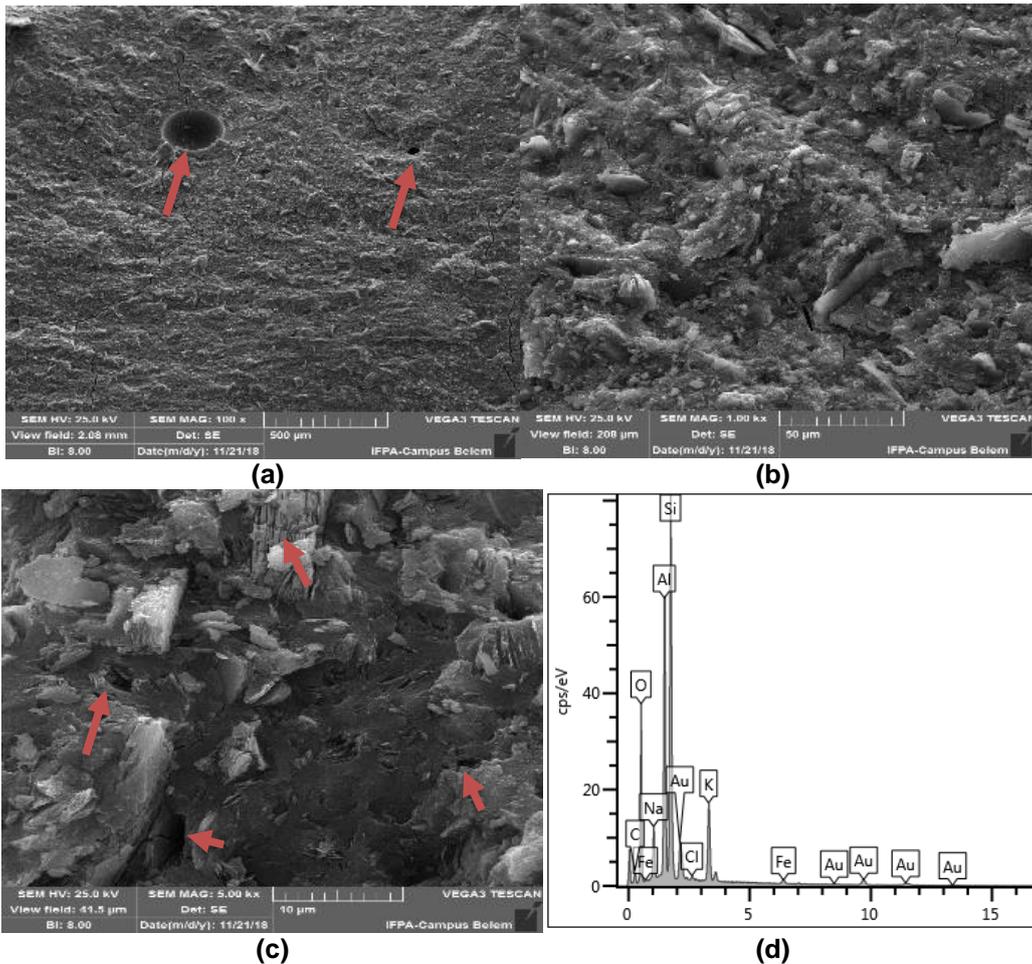


Figura 5. Pasta Geopolimérica com 0% de EAF. (a) Aumento de 100X; (b) Aumento de 1000X; (c) Aumento de 5000X e (d) Análise de EDS.

De acordo com a análise microestrutural, a pasta de geopolímero sem EAF (0%), apresentou vazios que podem ter decorrido devido a formação de aprisionamento de ar (Figura 5a).

A superfície da Figura 5b revela morfologia de superfície densa e rugosa, maior porosidade, apresentando partículas de metacaulim não reagido, representado pelos picos de tons mais claros na Figura 5c. Isso pode ter ocorrido pela forma que a mistura foi realizada, manualmente, por se tratar de um estudo preliminar e embasado em outros estudos de pasta.

A Figura 5d, apresenta a análise de EDs da amostra, contendo os picos mais intensos de Silício e Alumínio como principais precursores do geopolímero.

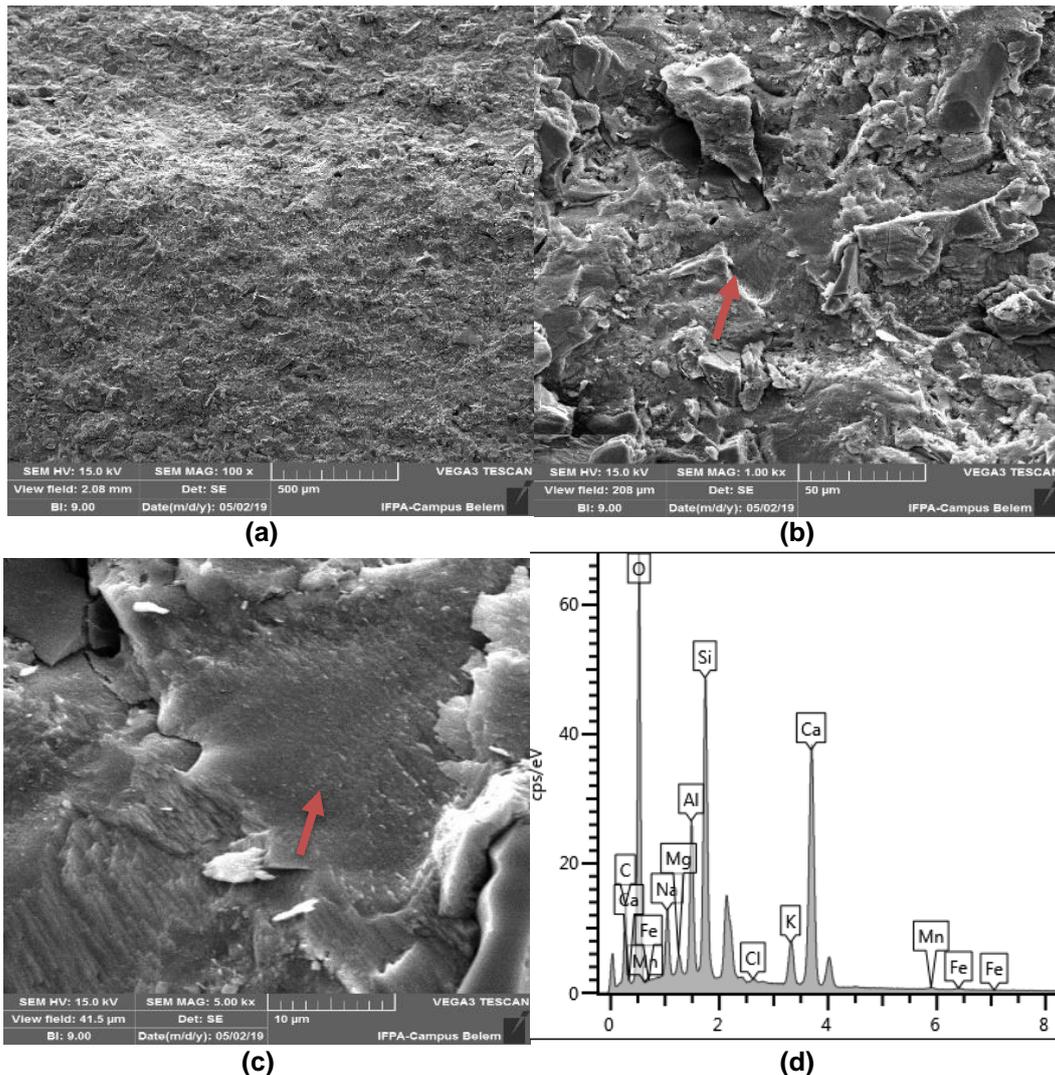


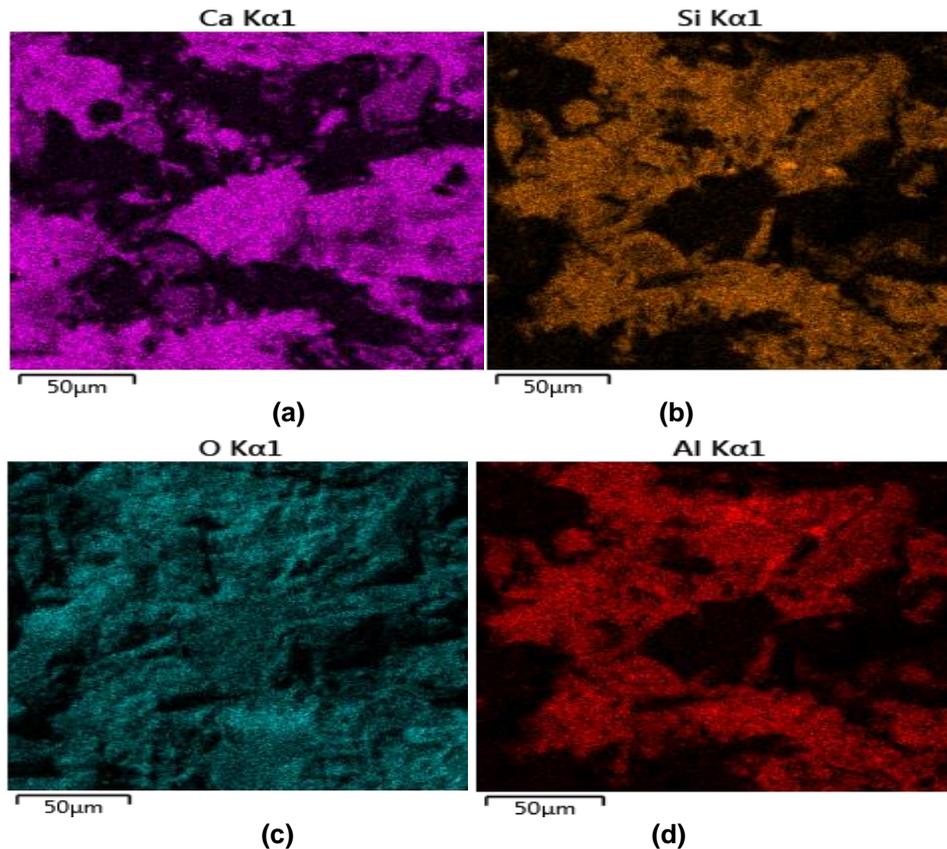
Figura 6. Pasta Geopolimérica com 45% de EAF. (a) Aumento de 100X; (b) Aumento de 1000X; (c) Aumento de 5000X e (d) Análise de EDS.

A pasta de geopolímero com 45% de EAF na Figura 6, apresentou uma área superficial com menor concentração de espaços vazios quando comparada com a pasta geopolimérica com 0% (Figura 5).

Nas Figuras 6b e 6c é possível observar uma densificação, com superfície mais lisa e sem presença de materiais não reagidos e se apresenta em uma única fase de Aluminossilicato de sódio, potássio e cálcio.

Na análise de composição química por EDs na figura 6d, é possível observar elementos como o silício, alumínio e oxigênio como elementos principais. Além desses elementos químicos, o cálcio também foi identificado com uma intensidade de pico considerável, componente em que apareceu somente nas pastas com EAF, estando associado a escória.

Este elemento pode estar relacionado com o aumento da resistência quando comparado com 0% de EAF. A Figura 7 apresenta os mapas composicionais do percentual de 45% de EAF. Estas imagens expõem as concentrações dos elementos que constitui a pasta em sua superfície, sendo este ligado a composição da pasta obtidas por EDs.



Fonte: Autora(2019)

Figura 7. EDs com mapa com os principais elementos encontrados na pasta com 45% EAF referente à figura 15b (1000x): (a) Concentrações de Cálcio (b) Concentrações de Silício (c) Oxigênio (d) Concentrações de Alumínio.

Baseados nos estudos realizados [15,16] que estudaram a relação da concentração de cálcio na EAF (Figura 6 e 7), sendo esta a única fonte de cálcio na pasta, estando relacionado com ganho de resistência a compressão dos CP's. Para estes autores durante a mistura, o íon Ca^{++} reage com íon OH^- no sistema aquoso alcalino para formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Hidróxido de Cálcio), que posteriormente reage com o CO_2 da atmosfera formando calcita, CaCO_3 , que está relacionado com o mecanismo de endurecimento, pois o cálcio se aloja nos interstícios (vazios), formando a estrutura da pasta geopolimérica mais compacta com menos quantidade de poros [17].

4 CONCLUSÃO

- A partir do resultado de resistência compressão da pasta de cimento geopolimérico é possível constatar que o melhor percentual de EAF encontrado foi 45%, este lhe conferindo o maior ganho de resistência, de 37,37 MPa. A pasta geopolimérica é promissor como material alternativo a pasta de cimento Portland devido à elevada resistência à compressão e microestrutura densa e isenta de outras fases como a Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- A microestrutura da pasta de cimento geopolimérico sem EAF (0%), se apresentou com porosidade e presença de partículas de metacaulim não reagidos. Podendo ser justificada pela falta de elementos que conferem a densificação da estrutura geopolimérica.

- A microestrutura da pasta de cimento geopolimérico com EAF (45%), a morfologia foi caracterizada como densa e com a presença de uma pequena quantidade, sem presença de materiais não reagidos. O cálcio contido na EAF foi benéfico para o preenchimento dos interstícios contido na estrutura tetraédrica de Alumínio e Silício da pasta, onde os cátions Ca^{+2} estabilizam a cadeia, e neutralizam as cargas negativas dos alumínios, densificando as estruturas geopoliméricas, se apresentando bem distribuído nas análises de Mapas. Fazendo o cálcio desempenhar um notável aumento da resistência mecânica.

REFERÊNCIAS

- 1 Silva, A. C. R., Comportamento do concreto geopolimérico para pavimentação sob carregamento cíclico. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006a.
- 2 Candido, V. S., Silva, R. A., Simanassib, T. N. Mechanical and microstructural characterization of Geopolymeric concrete subjected to fatigue. Revista Journal of Materials Research and Technology. 2018:p.566-570.
- 3 Davidovits, J. Geopolymer chemistry and properties. Proceedings of 88 Geopolymer Conference, 1988.
- 4 Moura, J. Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico post-mortem e metacaulim. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais., Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2014:p.57.
- 5 Melo, M. L. Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria e metacaulim ativado com adição de cinza de ossos bovinos. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Instituto de Geociências e Engenharias, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2016:p.53.
- 6 Pereira, D. S. T., Silva, F. J., Porto, A.B., Monteiro, S. N., Candido, V. S., Silva, A. C. R., Análise Microestrutural entre o concreto geopolimérico e concreto Portland. 72º congress annual da ABM. ISSN 2594-5327. Vol 72 – 2017.
- 7 Bigno, I. C. Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais. Tese (Doutorado)- Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008:p.280.
- 8 Santos, P.S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras. Fundamentos. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1975. V. 1. 340 p.
- 9 Davidovits, J. "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology". Proceedings of the Second International Conference Geopolymer, 1999:p. 9- 40.
- 10 Silva, A. C. R., Compósitos geopolimérico com fibra de carbono para reforço de estruturas de concreto. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- 11 Santa, R. A. A. B. Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012:135.
- 12 AcelorMittal Tubarão. Escória Granulada de Alto-Forno [acesso em 25 mar. 2019]. Disponível em: <http://tubarao.arcelormittal.com/produtos/coprodutos/escoria-granulada-alto-forno/index.asp>.
- 13 Porto, A. B. R., Candido, V. S., Monteiro, S. N., Silva, A. C. R. Estudo das propriedades termomecânicas de geopolímeros produzidos a partir de metacaulim. In: 73º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2018: p.864-872. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/1516-392X-31513.
- 14 Souza, L. G. Geopolímeros à base de resíduos Industriais. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

- 15 Astutiningsih, S., Liu, Y. Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali. In J. Davidovits (Ed.), Geopolymer Proceedings. Institute Geopolymere. 2005, Saint Quentin, France ed., Vol. 1, pp. 69-73).
- 16 Silva, A. C. R., “Concreto geopolimérico para pavimento: uma alternativa ecológica para a indústria do cimento”, Seminário sobre a indústria e o meio ambiente, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2006b. Disponível em <http://transportes.ime.eb.br>.
- 17 Pinto, A. T. Introdução ao estudo dos geopolímeros. Apostila. Universidade de Trás-os-Montes e alto douro, Vila Real, 2006: 88p.