

SINTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO GEOPOLIMÉRICO DE ESCÓRIA ALTO FORNO CONTENDO NIÓBIA (NB₂O₅) *

Ana Paula dos Santos Pereira¹

Marcelo Henrique Prado da Silva²

Jheison Lopes dos Santos³

Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos^{4*}

Resumo

Os materiais geopoliméricos são obtidos pela ativação alcalina de fontes de aluminossilicatos. Também denominados geopolímeros; possuem alta resistência mecânica, inércia química e podem ser fabricados a partir de uma série de subprodutos da indústria. Nesse trabalho as amostras de geopolímeros foram produzidas pela ativação alcalina, com NaOH, de escória de alto forno (EAF) com adição de 3% p/p, 4% p/p e 5% p/p de nióbia (Nb₂O₅). As amostras de geopolímeros foram produzidas em diferentes razões entre sólido e líquido adotando a razão em peso com os valores de 1,2; 1,4 e 1,6. O estudo foi baseado na análise da porosidade aparente pelo método de Arquimedes, bem como a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que através desta foi possível observar a superfície, microestrutura, relação interfacial dos híbridos de aluminossilicatos sinterizados, e por fim a processabilidade de materiais sustentáveis, como no caso de geopolímeros de escória de alto forno. A pesquisa demonstrou a viabilidade do processo de sinterização dos geopolímeros para possível aplicação como material de engenharia. Os corpos-de-prova produzidos alcançaram estabilidade dimensional e porosidade variável. O material processado apresentou grande possibilidade, com potencial para ser usado como um bom meio de adsorção de gases e líquidos, além de diversas aplicação, tais como revestimento térmico e acústico, já que o produto processado se trata de um material cerâmico.

Palavras-chave: Geopolímero; Escória de alto forno; Nióbia; Sustentabilidade.

SINTERIZATION OF GEOPOLYMER COMPOSITE OF BLAST FURNACE WASTE BASED FROM NIOBIA (NB₂O₅)

Abstract

The geopolymer materials are obtained by the alkaline activation of aluminosilicate sources. Also called geopolymers; have high mechanical strength, chemical inertia and can be manufactured from a number of by-products in the industry. In this work the geopolymer samples were produced by the alkaline activation with NaOH of blast furnace slag (EAF) with addition by weight of 3%, 4% and 5% of nióbia (Nb₂O₅). The geopolymer samples were produced in different solid to liquid ratios by adopting the ratio by weight with values of 1.2; 1.4 and 1.6. The study was based on the analysis of the apparent porosity by the Archimedes method, as well as the analysis of scanning electron microscopy (SEM), through which it was possible to observe the surface, microstructure, interfacial interface of the sintered aluminosilicates hybrids, and finally the processability of sustainable materials, as in the case of blast furnace slag geopolymers. The research demonstrated the feasibility of the sintering process of geopolymers for possible application as engineering material. The specimens produced reached dimensional stability and variable porosity. The material presented a great possibility, with potential to be used as a good gas and liquid adsorption medium, besides several applications, such as thermal and acoustic coating, since the processed product is a ceramic material.

Keywords: Geopolymer; blast furnace; Niobium; Sustainability

- ¹ *Engenharia Civil, doutoranda em Ciência de Materiais, Seção de Ciência de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ² *Engenheiro metalúrgico, Pós doutor, Professor, Seção de Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ³ *Graduação em Licenciatura em Física, Professor, Departamento de Física, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*
- ⁴ *Desenho Industrial – Projeto de Produto, Pós doutor, pesquisador, Seção de Ciência de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A necessidade pela constante produção de materiais sustentáveis, que proporcionem a diminuição de emissão de gás carbônico, assim como outros gases nocivos à sociedade, bem como minimizem a degradação do meio ambiente, tem tornado necessária o emprego de novos materiais de engenharia [1].

Alguns materiais responsáveis por essas novas pesquisas são consequentes da contínua fabricação de concreto, cimento, aço, e utilização de madeiras pelas termoelétricas, os quais comprometem o meio-ambiente global. Dentre os materiais que mais têm destaque nos setores de pesquisa, estão os geopolímeros, devido a suas características térmicas, mecânicas, físicas e químicas já comprovadas. Diversas pesquisas têm sido direcionadas para adequação da produção de geopolímeros para diversas aplicações [2-5].

Joseph Davidovits, através de vários estudos com materiais com altos teores de aluminossilicatos, demonstrou a viabilidade da produção de materiais concretícios a partir desses insumos. A intenção foi a utilização nos setores da engenharia de construção civil, e o autor denominou esses materiais como geopolímeros, pelo fato desses materiais serem reativos em meio alcalino e provenientes de fontes cerâmicas [4]. Entretanto, em anos posteriores, Nie e colaboradores, através do estudo com outra fonte de aluminossilicatos, como no caso da lama vermelha, proveniente da manufatura da bauxita, demonstraram que esses materiais têm alto potencial para tratamento de solos e resíduos de água [5].

O Nb_2O_5 (nióbia) é outro material utilizado em aplicações que visam o processo de hidrogenação de CO_2 para metano. Alguns autores têm reportado o Nb_2O_5 como um suporte alternativo para hidrogenação do CO_2 , como aditivo alternativo aos catalisadores heterogêneos comumente utilizados tais como óxido de alumínio, titânio, níquel, zircônio, cobalto, entre outros [6;7].

Em estudo recente, Hernández Mejía e col. (2017) reportaram a utilização de nióbia com porosidade controlada para utilização com suporte para cobalto na síntese pelo método de Fischer–Tropsch, envolvendo materiais gasosos com a mistura de H_2 e CO para reações químicas de fontes de combustíveis mais limpos, através de reações de catálise, os quais têm se mostrado altamente relevantes industrialmente na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa [8]. Um derivado da nióbia é o ácido nióbico ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$), um ácido sólido para catálise que tem sido utilizado extensivamente para reações catalíticas, e é utilizado para impregnação em materiais, como Nb_2O_5/Al_2O_3 , Nb_2O_5 e outros componentes, os quais exibem ótimas propriedades como estabilizantes térmicos a temperaturas em cerca de $850^\circ C$. Entretanto, quando esses óxidos são suportados em condições hidrotérmicas em fase aquosa, sob temperaturas acima de $200^\circ C$, existe uma perda de área superficial tendo uma desativação desse suporte com o carbono [9-10]. A adição de Nb_2O_5 em alguns óxidos, como a alumina, resulta na redução da temperatura de sinterização, além de um aumento significativo da densificação [11].

Nesse estudo, novos produtos à base de escória de alto forno (subproduto sustentável), impregnados com baixos teores de nióbia, foram produzidos e caracterizados. Os materiais são peças com meso/microporos interconectados, e podem ser utilizados como absorvedores de gases nocivos, dentre outros produtos prejudiciais a sociedade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de escória de alto forno (EAF) foram geopolimerizadas com NaOH (0,32g/ml). Durante a síntese dos geopolímeros, foram adicionadas três proporções em massa de nióbia, 3% p/p, 4% p/p e 5% p/p, para diferentes frações de nióbia e escória / solução alcalina de NaOH (1,2, 1,4 e 1,6g/ml), sob agitação constante, pelo período de 3min. Na etapa posterior, os materiais resultantes foram sinterizados à taxa de 1°C/min até a faixa de temperatura de 150-160°C. A seguir, os pós foram aquecidos até 380°C pelo período de 1 hora. Na etapa posterior, as misturas foram aquecidas à taxa de 8 °C/min até alcançar a temperatura de 1.000°C, e a temperatura elevada até 1.300°C à taxa de aquecimento de 5°C/min. Os materiais sinterizados foram resfriados até a temperatura de 25°C, sob a taxa de 5°C/min, para manter a estabilidade dimensional. As amostras foram posteriormente analisadas por ensaio de Arquimedes para medição da porosidade aparente e densificação, de acordo com a norma NBR 6220. As microestruturas das amostras resultantes foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um equipamento fabricado pela FEI Company, modelo Quanta FEG 250.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Método de Arquimedes

Segundo os resultados do teste de Arquimedes, as amostras na relação escória de alto forno/nióbia para 1,6 alcançaram a maior densificação, em relação às frações de 1,2 e 1,4g/ml. De acordo com o teor de nióbia (3% p/p, 4% p/p e 5% p/p) nas misturas com os geopolímeros de escória de alto forno, foi observada uma maior densificação para os teores de 4% de nióbia para as amostras de 1,2 e 1,6. Entretanto as amostras com 1,4 demonstraram redução na densificação com a diminuição dos teores de nióbia, como podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos da densificação dos compósitos geopoliméricos contendo nióbia

EAF/ Nb ₂ O ₅ 1,2 g/ml	Densificação (%)	EAF/ Nb ₂ O ₅ 1,4 g/ml	Densificação (%)	EAF/ Nb ₂ O ₅ 1,6 g/ml	Densificação (%)
3%	41,33	3%	43,83	3%	52,61
4%	41,18	4%	44,62	4%	54,02
5%	40,01	5%	46,17	5%	53,63

Os resultados obtidos pelo ensaio de Arquimedes indicaram que a porosidade aparente dos materiais aumentou com o aumento do teor EAF/Nb₂O₅ g/ml, enquanto as menores frações de poros foram apresentadas em 1,6; 1,4 e 1,2 g/ml.

3.2 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises em MEV dos geopolímeros obtidos mostraram superfícies internas rugosas, adequadas à permeabilidade interna a gases e líquidos, como pode ser observado na Figura 1.

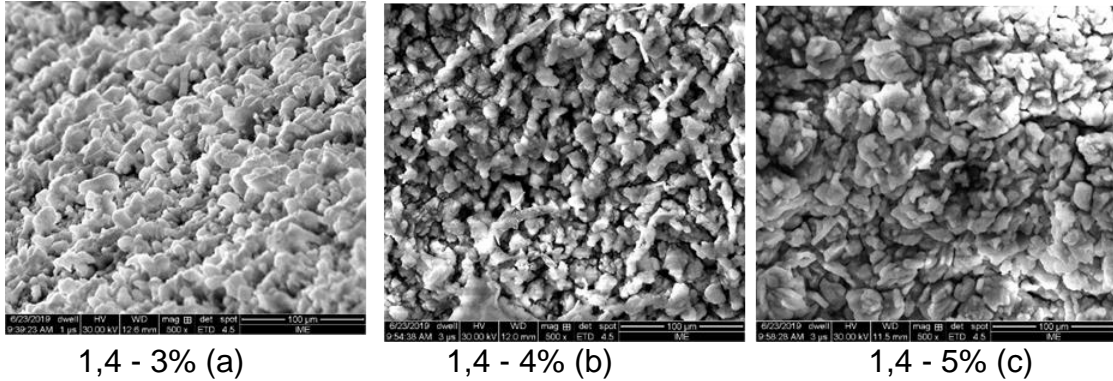


Figura 1 – Micrografia das superfícies rugosas pelas partículas geopoliméricas dos compósitos com nióbia.

As análises dos compósitos em MEV mostraram, ainda, a presença de fases aciculares dispersas nos compósitos geopoliméricos, de acordo com a Figura 2.

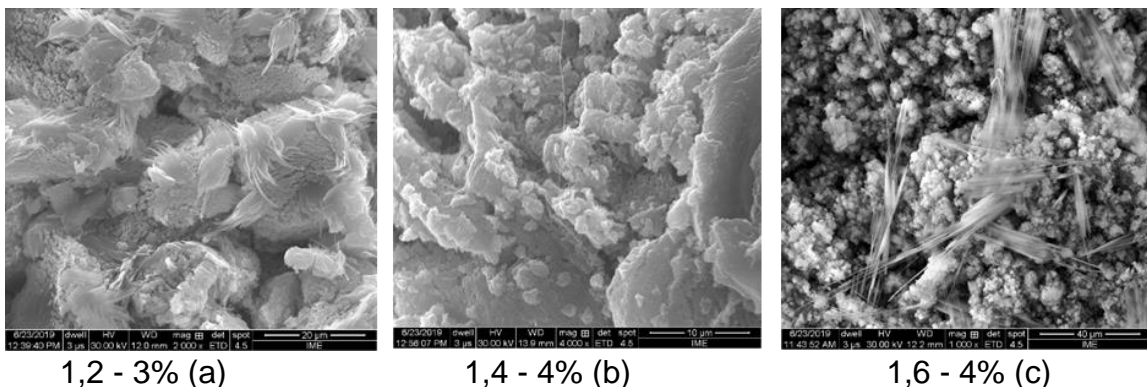


Figura 2 - Micrografia das superfícies com a formação de fibras cerâmicas nos compósitos geopoliméricos contendo nióbia.

Na Figura 3, é apresentada a formação de uma região amorfa e de cristais coesos na matriz geopolimérica com escória de alto forno ativada alcalinamente com NaOH sob diversas concentrações durante sinterização.

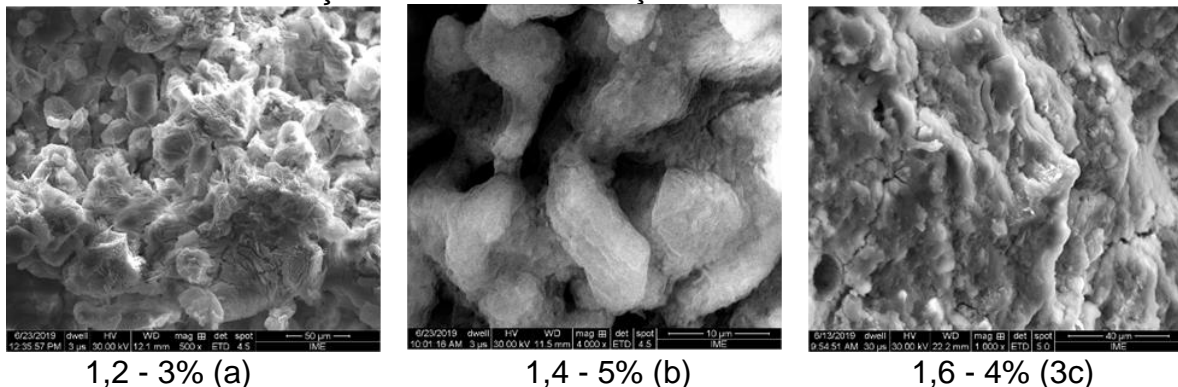


Figura 3 – Micrografia da região amorfa nos compósitos e cristais diferentes nas diferentes proporções.

4 CONCLUSÃO

A utilização da nióbia durante a sinterização dos compósitos geopoliméricos melhorou a estabilidade dimensional, bem como a homogeneidade da superfície. Um compósito sustentável com boa estabilidade dimensional, secagem rápida à temperatura ambiente e baixo custo pode ser produzido com esse tipo de material, que se encaixa no atual contexto global e constante preocupação com as condições do meio ambiente.

Os valores obtidos pelo ensaio de Arquimedes nos geopolímeros produzidos um indicativo da presença de meso/microporos nos materiais, fator que credencia o produto para utilização na permeação de gases e líquidos, tornando-o um material sustentável de adsorção. Pelos resultados obtidos, abre-se um leque de grandes possibilidades de pesquisa em materiais com maior complexidade para produção de produtos sustentáveis inovadores.

Agradecimentos

Agradecimentos aos órgãos de fomento CAPES e CNPq, bem como o Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo suporte nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Xiaolu Guo, Xuejiao Pan. Mechanical properties and mechanisms of fiber reinforced fly ash–steel slag based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, v.179, p.633–641, 2018.
- 2 Tao Bai, Zi-Ge Song, Yan-Guang Wub, Xiao-Di Hua, Hua Bai Influence of steel slag on the mechanical properties and curing time of metakaolin geopolymer. *Ceramics International*, v.44, p.15706–15713, 2018.
- 3 Malindu Sandanayake, Chamila Gunasekara, David Law, Guomin Zhan, Sujeeva Setunge. Greenhouse gas emissions of different fly ash based geopolymer concretes in building construction. *Journal of Cleaner Production*, v.204, p.399-408, 2018.
- 4 Davidovits, J. *Properties of Geopolymer Cements, Alkaline cements and Concretes*, Kiev-Ukraine, 1994
- 5 Hu, W., Nie, Q., Huang, B., Shu, X., He, Q. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes. *Journal of Cleaner Production*, v.186, p.799-806, 2018.
- 6 Qingke Nie, Wei Hu, Baoshan Huang, Xiang Shu, Qiang He. Synergistic utilization of red mud for flue-gas desulfurization and fly ash-based geopolymer preparation. *Journal Hazardous Materials*, v.369, p.503-511, 2019.
- 7 Edwin S. Gnanakumar, Narendraraj Chandran, Ivan V. Kozhevnikov, Aida Grau-Atienza, Enrique V. Ramos Fernández, Antonio Sepulveda-Escribano, N. Raveendran Shiju. Highly efficient nickel-niobia composite catalysts for hydrogenation of CO₂ to methane. *Chemical Engineering Science*, v.194, p.2–9, 2019
- 8 Rawesh Kumar, Srikanth Ponnada, Nagasuresh Enjamuri, Jai Krishna Pandey, Biswajit Chowdhury. Synthesis, characterization and correlation with the catalytic activity of efficient mesoporous niobia and mesoporous niobia–zirconia mixed oxide catalyst system. *Catalysis Communications*, v.77, p.42–46, 2016.

- 9 C. Hernández Mejía, J.H. den Otter, J.L. Weber, K.P. de Jong. Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A, General*, v.548, p.143–149, 2017.
- 10 Haifeng Xiong, Michael Nolan, Brent H. Shanks, Abhaya K. Datye. Comparison of impregnation and deposition precipitation for the synthesis of hydrothermally stable niobia/carbon. *Applied Catalysis A: General*, v.471, p.165– 174, 2014.
- 11 Trindade, W. Influência da geometria e da microestrutura no comportamentodinâmico da alumina aditivada com nióbia. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012