

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE GEOPOLÍMEROS PRODUZIDOS A PARTIR DE METACAILIM

*

Ana Beatriz Rodrigues Porto¹
Verônica Scarpini Candido²
Sergio Neves Monteiro³
Alisson Clay Rios Silva⁴

Resumo

Recentemente vários estudos vêm sendo realizados para a utilização dos materiais compósitos avançados, com a intenção de superar algumas deficiências e inconvenientes nos materiais existentes, por exemplo a ação da temperatura. O geopolímero apresenta resistência a altas temperaturas, acima de 1000°C, boa aderência com o concreto e boa durabilidade, apresentando grande potencial de aplicação no desenvolvimento de novos produtos para a Engenharia estrutural. O presente trabalho tem como objetivo, a partir do estudo de dosagem, o desenvolvimento de pastas geopoliméricas para a produção de produtos com propriedades refratárias. Foram avaliadas as propriedades termomecânicas dos geopolímeros através dos ensaios mecânicos antes e após a exposição a altas temperaturas. Os resultados termomecânicos, após exposição a altas temperaturas, mostraram que os geopolímeros permanecem íntegros e mantendo suas características estruturais. Os resultados microestruturais mostraram que os geopolímeros não apresentaram degradação significativa até 500°C.

Palavras-chave: Geopolímero, Refratário, norte, metacaulim

STUDY OF THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMERS PRODUCED FROM METACAILIM

Abstract

Various recent studies are being performed for the utilization of advanced composite materials, with the intention of overcoming some deficiencies and inconveniences in existing materials, for example, the way they are affected by temperature. The geopolymer has high temperature resistance, higher than 1000°C, good adherence to concrete and good durability, showing great potential for application in the development of new products for Structural Engineering. The present work aims, from dosing study, the development of geopolymer folders for the production of products with refractory properties. We evaluated the thermomechanical properties of geopolymer through mechanical test before and after exposure to high temperatures. Thermomechanical results after exposure to high temperatures, showed that the geopolymer remains intact and maintaining their structural characteristics. The results showed that the microstructure showed no significant degradation to geopolymers 500°C.

Keywords: Geopolymer, Refractory, north, metacaulim.

¹ Graduanda em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil

² 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.

- ³ *Bióloga, Doutora em Ciência dos Materiais, Professora Adjunta I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*
- ⁴ *Químico industrial, Doutor em Ciência dos Materiais, Professor Adjunto I, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua-PA, Brasil.*
- ⁵

1 INTRODUÇÃO

Os geopolímeros ou polissialatos, uma terminologia adotada para abreviatura de poli-silico-aluminatos, 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 alumino-silicatos, que conferem a esse material boas propriedades como elevada resistência, dureza, estabilidade química e durabilidade. (DUXON, 2006; PROVIS, 2006; SILVA, 2006).

A matéria-prima para a produção desse material é praticamente inesgotável, pois os aluminossilicatos representam mais de 75% da parte sólida inorgânica da crosta terrestre, estando presentes na maioria das rochas e dos solos que resultam da desagregação física e química das rochas (SILVA, 2006).

No estudo desenvolvido em materiais geopoliméricos, o caulim exerce um importante papel, pois é um insumo para a produção da principal matéria-prima do geopolímero (metacaulim) (SILVA, 2006).

A Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) é um resíduo não metálico da produção de ferro-gusa. Quando resfriada bruscamente (granulada) possui propriedades aglomerantes.

Os ativadores mais utilizados na obtenção de ligantes geopoliméricos são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio, e sobre tudo misturas destes compostos (DUXON, 2006; PROVIS, 2006).

DAVIDOVITS (2002) estudou o comportamento da resina geopolimérica em contato com fogo ao longo do tempo. O autor atribuiu o melhor desempenho a natureza inorgânica das resinas geopoliméricas, que são formadas basicamente por ligações Si-Al e Si-Si.

De uma forma resumida, pode-se dizer que o desenvolvimento dos geopolímeros é dividido por duas grandes linhas de aplicações. Uma dirigida à obtenção de materiais de baixo custo, para utilização em grandes quantidades, como materiais de construção (SILVA, 2000).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do geopolímero foi utilizado Metacaulim (MK), como principal fonte de alumínio e silício e Escória Granulada de Alto Forno (EGAF) como fonte de cálcio. Para a ativação alcalina foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) e silicato de sódio alcalino (SS) em solução.

2.1 MATERIAIS

O metacaulim foi obtido através da calcinação a 850°C por duas horas, conforme estudos desenvolvidos por SILVA (2010), pelo tratamento térmico do caulim fornecido pela Metacaulim do Nordeste S.A. proveniente das jazidas localizadas no Estado do Rio Grande do Norte. A Fonte de CaO, Escória Granulada de Alto Forno (EGAF), foi produzida e fornecida pela Siderúrgica de Tubarão. Foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) comercial, fabricado pela Panamericana S.A. Como fonte de SiO₂, foi utilizado silicato de sódio (Na₂SiO₃nH₂O) alcalino comercial, fornecido pela Una-Prozil S.A.

2.1.1 MÉTODOS

A calcinação do caulim, para a produção do metacaulim, foi realizada em um forno mufla da marca EDG equipamentos, modelo EDG3P-S, com capacidade de aquecimento de até 1200°C, a uma temperatura de 850°C por um período de 2h.

Com base nas patentes de DAVIDOVITS referentes as formulações do geopolímero, procurou-se determinar as relações molares que estivessem dentro das faixas recomendadas pelo autor e que pudessem atender as necessidades do estudo.

A produção do geopolímero obedeceu a uma sequência de inserção das matérias primas, desenvolvidas nos diversos estudos do grupo de Materiais Compósitos da Universidade Federal do Pará - UFPA. Os geopolímeros foram moldadas em moldes metálicos cilíndricos de (Ø2,5 x 5,0) cm, confeccionados no Laboratório de Materiais Compósitos (LMC) da UFPA, para a determinação da resistência à compressão das pastas geopoliméricas segundo a norma ASTM D 695M – 91.

2.2 PROCEDIMENTO DE ENSAIO TÉRMICO

Devido à indisponibilidade de uma câmara de fogo, a alternativa encontrada para expor os CP a temperaturas elevadas foi colocá-los em fornos com grande capacidade de aquecimento tendo como objetivo simular a quantidade de calor a que o elemento estrutural ficaria sujeito se estivesse em uma situação de temperaturas extremas. A taxa de aquecimento definida para o aquecimento do mesmo até o patamar desejado foi de 8 °C/min.

2.2.1 TEMPERATURA DE EXPOSIÇÃO

Quatro patamares foram definidos e estão apresentados na TAB. 1.

TAB. 1: Temperaturas de exposição

| Temperatura de exposição | Convenção |
|--------------------------|-----------|
| 25°C (Ambiente) | T25 |
| 80°C | T80 |
| 160°C | T160 |
| 240°C | T240 |
| 500°C | T500 |
| 800°C | T800 |

De acordo com os estudos de BALAGURU (2000) os geopolímeros demonstram ter resistência térmica próxima aos 1000°C devido a sua natureza inorgânica.

2.2.2 TEMPO DE EXPOSIÇÃO

O requisito de garantia da estabilidade estrutural geralmente é traduzido sob a forma de um Tempo Requerido de Resistência ao Fogo (TRRF), expresso em

unidades discretas de tempo (30, 60, 90, 120 e 240 min). Os intervalos de tempo de exposição estão listados na TAB. 2.

TAB. 2: Tempos de exposição usados.

| Tempo de exposição (min) | Convenção | OBS |
|--------------------------|-----------|---------------|
| 0 | T0 | CP Testemunho |
| 30 | T30 | -- |
| 60 | T60 | -- |
| 120 | T120 | -- |

2.2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Geociência da UFPA. O equipamento utilizado foi o TGA-50 da marca SHIMADZU. O aquecimento das amostras ocorreu da temperatura ambiente até 800°C, numa taxa de 10°C por minuto sob atmosfera de argônio usada nas análises com esse equipamento.

2.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os geopolímeros foram analisados no Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFPA, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Jeol.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DOSAGEM

Diante dos estudos realizados pelo grupo de compósitos da UFPA, foram adotados os seguintes percentuais em massa, A – 49% e B – 51%.

3.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO SOB ALTASTEMPERATURAS.

Os ensaios de compressão seguiram as recomendações da Norma NBR 5738 (1994). Os ensaios foram divididos em dois grupos.

O primeiro grupo (GP1) foi submetido a exposição térmica, resfriado até a temperatura ambiente e submetido aos ensaios mecânicos.

O segundo grupo (GP2) foi submetido à exposição térmica e imediatamente após sua saída do forno ou estufa foram realizados os ensaios mecânicos, não havendo tempo de resfriamento total.

Os gráficos a seguir (FIG.1) apresentam os resultados de resistência à compressão do geopolímero submetido a exposição térmica nas temperaturas de 80°C, 160°C e 240°C. Os tempos de exposição térmica, em cada temperatura, foram de 30, 60 e 120 minutos. Para a realização dos ensaios de compressão, após exposição térmica, foi respeitado o tempo de resfriamento de 60 minutos para os CP do grupo 1 e de 1 minuto para os CP do grupo 2.

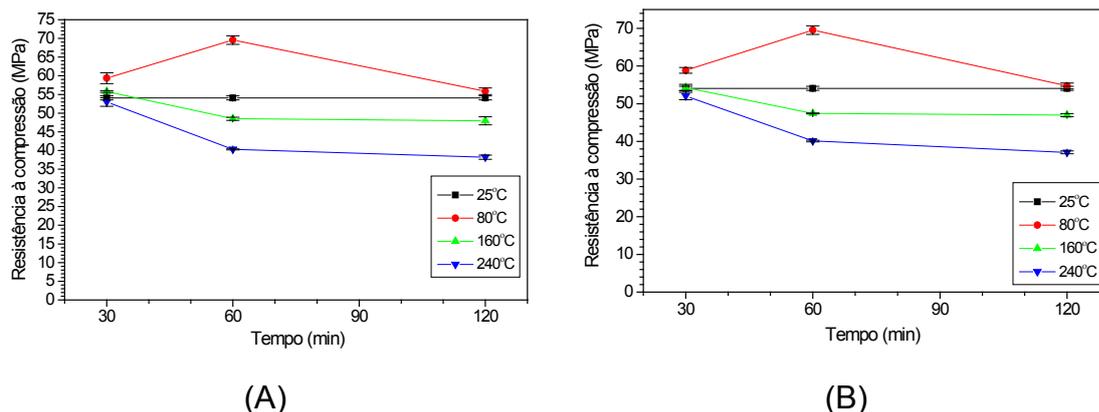


FIG. 1: Desempenho termomecânico do geopolímero: (A) com resfriamento; (B) sem resfriamento.

Nota-se na FIG. 1 que os resultados na temperatura de 80°C foram maiores que os resultados de resistência à compressão na temperatura de 25°C em todos os tempos de exposição. No caso dos tempos de exposição térmica à 80°C, nota-se que o maior valor de resistência encontrado para essa temperatura ocorreu no tempo de 60 minutos e que a partir desse tempo, os valores de resistência à compressão diminuem consideravelmente.

O que ocorre é que a temperatura de 80°C atua de forma positiva na estrutura do geopolímero até o tempo de 60 minutos, através do ganho de resistência. Isso pode ser visualizado no intervalo entre 30 e 60 minutos da FIG. 1 (A) e FIG. 1 (B). Entretanto, para tempos maiores que 60 minutos, parece que as reações de geopolimerização praticamente já ocorreram quase que em sua totalidade. Assim, para a exposição do geopolímero na temperatura de 80°C em tempos maiores que 60 minutos, ocorre o início do processo de degradação da mesma, pela saída da água livre, não reagida, prematuramente da estrutura do material. Isso pode justificar a queda acentuada no intervalo entre 60 e 120 minutos. Em seus estudos, SILVA (2000) relata que nos geopolímeros a água funciona principalmente como dispersante e meio de condução iônica.

No caso das temperaturas entre 160°C e 240°C, foi observada uma perda de resistência à compressão no intervalo de tempo entre 30 e 60 minutos. Isso pode ser atribuído ao fato do geopolímero ser um produto a base de água, que exposta à ação térmica, gera internamente vapor saturado ou superaquecido, dependendo das condições de exposição.

Entretanto, após os 60 minutos de exposição nas temperaturas de 160°C e 240°C (FIG.1) a resistência estabiliza até o tempo de 120 minutos. Isso pode ser justificado pelo fato da maior parte das modificações estruturais geradas pela ação da temperatura, sejam elas positivas como no caso da exposição a 80°C, ou negativas, como nas temperaturas de 160°C e 240°C, ocorrerem nos primeiros 60 minutos em razão da evaporação da água livre da estrutura do material.

Em relação aos resultados da FIG. 1 (B), não foram observadas mudanças significativas na resistência do geopolímero do GP2 em relação ao geopolímero do GP1.

Além da exposição até 240°C do geopolímero foram realizados ensaios nas temperaturas de 500°C e 800°C, com o objetivo de avaliar o comportamento deste material em condições mais extremas. A FIG. 2 apresenta os resultados.

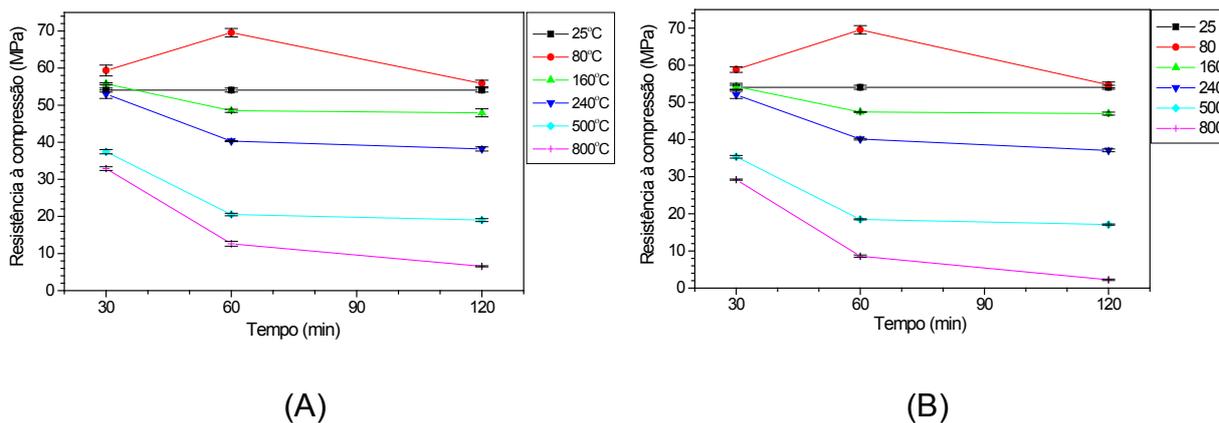


FIG. 2: Desempenho termomecânico do geopolímero: (A) com resfriamento; (B) sem resfriamento.

Avaliando o desempenho do geopolímero na FIG. 2 (A) é possível notar que mesmo em temperaturas extremas, como 500°C e 800°C, o geopolímero apresenta um bom desempenho termomecânico. A perda de resistência na temperatura de 500°C foi de 49% em 60 minutos e de 51% no tempo de 120 minutos de exposição em relação ao geopolímero a 25°C. A 800°C a perda percentual foi de 62% em 60 minutos e 81% em 120 minutos, quando comparados com geopolímeros sem exposição térmica.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que o geopolímero apresentaram excelentes resultados termomecânicos em todas as temperaturas e tempo de exposição, não apresentando diferença significativa entre os resultados com e sem resfriamento devido a sua natureza inorgânica formada basicamente por Si e Al.

3.3 ANÁLISE TÉRMICA

Com relação aos resultados de ATG, a FIG. 3 apresenta o desempenho dos geopolímeros. De acordo com as curvas é possível notar a mudança de inclinação na linha base de todas os geopolímeros, o que indica início de degradação térmica. Acima de 300°C os geopolímeros tendem a estabilidade.

Os geopolímeros apresentaram um evento térmico identificado nas curvas na faixa de 50°C a 220°C e que corresponde a uma perda de massa entre 15% e 20%. O pico a cerca de 100°C está associado à evaporação da água livre e adsorvido no geopolímero.

Devido à natureza inorgânica, os geopolímeros apresentaram estabilidade térmica linear nas demais temperaturas de exposição, sem a formação de subprodutos expansivos ou fases indesejadas que pudessem degradar a estrutura do geopolímero durante a exposição térmica.

Outro ponto importante em relação a estabilidade térmica apresentada pelos geopolímeros após os 220°C, foi a ausência de perda de água quimicamente ligada em temperaturas tão altas como 800°C. SOUZA (2005) avaliou pastas geopoliméricas quanto a ação de temperaturas e constatou a progressiva perda de massa com o aumento da temperatura. O autor cita que houve perda de água quimicamente ligada até 700°C nas análises térmicas. Foram feitas as curvas de DTG a partir da derivada das curvas de TG dos geopolímeros. A FIG 3 apresenta os resultados.

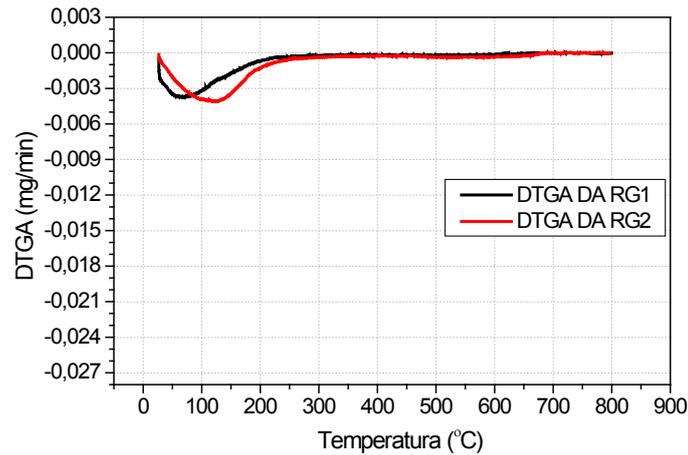


FIG. 3: Curvas termogravimétricas obtidas por DTG dos geopolímeros.

As curvas de DTG para os geopolímeros revelam a ausência de qualquer transição até 800°C, exclui qualquer indício da eventual formação de CaCO_3 .

Segundo DEVENTER (2007) os carbonatos são compostos que prejudicam as propriedades do geopolímero. Segundo o autor, esses compostos são formados pelo excesso de álcalis presentes na estrutura do geopolímero e que ficam disponíveis para reagir com o CO_2 atmosférico originando carbonato. Segundo BARBOSA (1999) a formação dos carbonatos compete com o processo de geopolimerização.

3.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

A FIG. 4 apresenta os resultados do geopolímero após a exposição térmica. Os resultados mostraram que não foi observada mudança significativa na morfologia do geopolímero exposto a até 800°C. Isso mostra a boa estabilidade térmica deste material frente à ação de altas temperaturas.

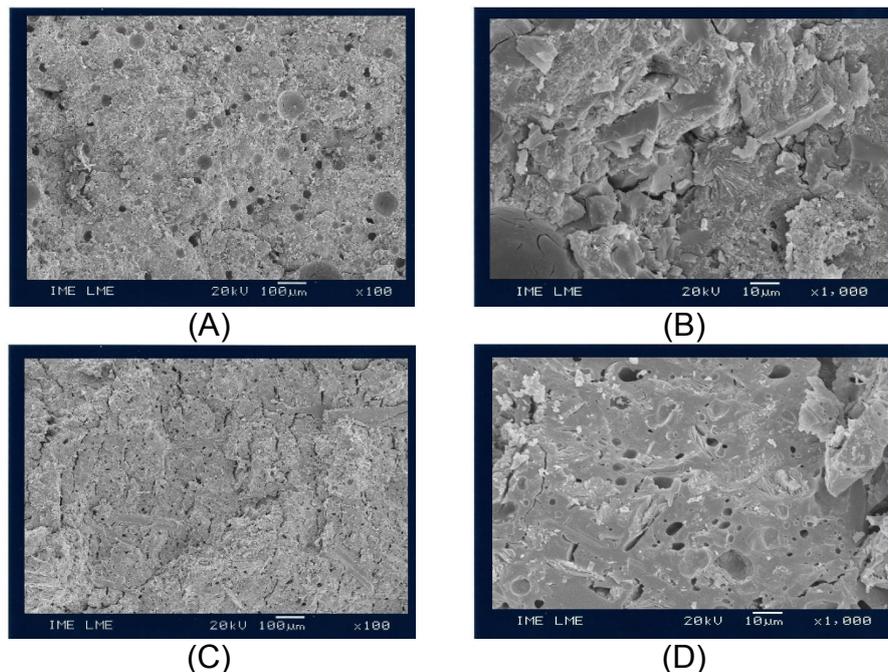


FIG. 4: Microestrutura do geopolímero: (A) Na temperatura ambiente (100X); (B) Na temperatura ambiente (1000X); (C) na temperatura de 800°C (100X); (D) na temperatura de 800°C (1000X).

Para a exposição a 800°C é possível observar a morfologia densa e com a presença de uma pequena quantidade de vazios na microestrutura após a exposição. Esses resultados comprovam o bom desempenho dos geopoliméricos ao longo dos estudos do presente trabalho.

4 CONCLUSÃO

- Os resultados de dosagem do geopolímero mostram a grande influência do percentual de escória adicionada na formulação do geopolímero, onde o melhor valor encontrado foi de 45% em massa de escória adicionada na formulação.
- Os resultados termomecânicos do geopolímero apresentaram excelentes desempenhos termomecânicos em todas as temperaturas e tempo de exposição, não apresentando diferença significativa entre os resultados com e sem resfriamento devido a sua natureza inorgânica formada basicamente por Si e Al.
- Os resultados mostraram que não foi observada mudança significativa na morfologia do geopolímero exposto a até 500°C e para a temperatura de 800°C a morfologia foi caracterizada como densa e com a presença de uma pequena quantidade de vazios na microestrutura após a exposição.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, CAPES e PROPESP da UFPA pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BALAGURU, P. N., LYON, R. E., HAMMEL, J. A., **“Strength retention of fire resistant aluminosilicate-carbon composites under wet-dry conditions”**, Composites engineering, 3, 107-111, 2000.
- DAVIDOVITS, J., **“Mineral Polymers and Methods of making Them”**, U.S. Patent 4.349.386, 1982.
- DAVIDOVITS, J., **“30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications”**, Market Trends and Potential Breakthroughs”, Keynote Conference on Geopolymer Conference 2002, Melbourne, Australia, 2002.
- PROVIS, J. L., **“Modelling the formation of geopolymers”**, Doctor of Philosophy, Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, 2006.
- SILVA, F.J., **“Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada”**, Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2000.
- 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, <http://transportes.ime.eb.br> Rio de Janeiro, 2006.
- SILVA, A. C. R., **“COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS COM FIBRA DE CARBONO PARA REFORÇO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO”**, Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) – Rio de Janeiro, 2010.
- SOUZA, L.G., **“Geopolímeros à base de resíduos industriais”**, Tese de Doutorado em Ciências dos Materiais – Instituto Militar de Engenharia (IME) , Brasil, 2005..