

SÍNTESE DE β -Ca₂SiO₄ PELO PROCESSO SONOQUÍMICO

M. S. Miranda, F. A. Rodrigues
Av. Dr. Cândido Xavier de Almeida e Sousa, n. 200, CEP 08780-911 - Mogi das
Cruzes/SP – Brasil
LabMar (Laboratório de Materiais e Superfície) e NCA (Núcleo de Ciências
Ambientais) - Universidade de Mogi das Cruzes
email: quimari_umc@yahoo.com.br

A casca de arroz é um material inerte e volumoso comumente disposto em aterros, terrenos baldios e margens de rios, podendo causar danos ambientais. Este resíduo apresenta alto teor de sílica, que pode ser utilizada na produção de diversos materiais. Neste trabalho a sílica extraída da casca de arroz foi utilizada para a preparação de β -Ca₂SiO₄, um dos principais constituintes do cimento Portland. A síntese envolve processos sonoquímicos e reação no estado sólido. Este material pode ser obtido a 800°C, temperatura muito inferior à utilizada no método convencional. Esse método também possibilita inserir hetero-átomos à estrutura cristalina e dessa maneira avaliar a sua influência no processo de hidratação β -Ca₂SiO₄.

Palavras Chaves: síntese, casca de arroz, silicatos.

INTRODUÇÃO:

O cimento Portland é um material de baixo custo e imensamente versátil; assim materiais a base de cimento, como concretos e argamassas, são amplamente utilizados em todo o planeta. A cada ano, cerca de 1,7 bilhões de toneladas de cimento Portland são produzidas no mundo, cerca de 250 kg/habitante do planeta. Entretanto, a produção de cimento Portland gera um volume imenso de dióxido de carbono, devido à grande quantidade de energia necessária para elevar a temperatura nos fornos de cimento (ao redor de 1450°C) e para a decomposição térmica do carbonato de cálcio. Para cada tonelada de cimento Portland produzido, é liberada aproximadamente uma tonelada de CO₂. A produção de cimento é responsável por cerca de 5-6% das emissões artificiais totais de dióxido de carbono no mundo, um número que sobe para além dos 10% em países em desenvolvimento acelerado, como a

China, que atualmente produz uma em cada três toneladas de cimento empregadas no mundo.^{1,2}

Para diminuir o impacto ambiental da produção de cimento parte desse material tem sido substituído por materiais cimentícios provenientes principalmente de resíduos industriais: a cinza volante, materiais pozolânicos, escória de alto forno, se enquadram também materiais recicláveis, plásticos, da construção civil.³⁻⁸

As vantagens dessa substituição são muito significativas, não só no setor técnico como no econômico e, sobretudo, ambiental, pois a redução de emissão de CO₂, de consumo de energia e, muitas vezes, de custo é proporcional à quantidade de adição mineral utilizada na mistura em substituição ao cimento (sendo prevista uma redução de 5% na emissão de CO₂ pela adição mineral, podendo chegar até 20%)⁹. Embora esses recursos sejam benéficos, eles não oferecem soluções em longo prazo; visto que o suprimento de combustíveis alternativo é insuficiente, a eficiência dos alto-fornos está chegando ao seu limite e a quantidade de misturas minerais são determinadas por códigos da construção civil. Sendo assim, a sustentabilidade da indústria de cimento deve vir do desenvolvimento de um novo *binder*.

Em sua composição estão presentes os silicatos de cálcio, Ca₃SiO₅ e β-Ca₂SiO₄, aluminatos de cálcio e alumino-ferratos de cálcio, entre outros. Os silicatos, que constituem 70-75% do cimento, são responsáveis pela maior parte das propriedades adesivas do concreto, assim como a sua resistência e durabilidade.

O crescente interesse em β-Ca₂SiO₄ é devido a razões econômicas e ambientais^{7,10}, já que ele pode ser preparado a temperaturas relativamente baixas, além de economizar recursos naturais, baixa emissão de CO₂, baixa liberação de calor durante a hidratação^{11,12,13}. Todavia, o silicato dicálcico reage muito lentamente com a água quando comparado ao silicato tricálcico, e contribui muito pouco para a resistência mecânica nas primeiras horas de hidratação, embora após a completa hidratação os silicatos apresentem as mesmas propriedades físicas e mecânicas.¹¹ Técnicas como sol-gel, hidrotérmica, co-precipitação, entre outras tem sido empregadas para obter o β-Ca₂SiO₄ altamente reativo e em baixas temperaturas, além disso, essas técnicas produzem materiais com alta área superficial, alta sinterabilidade,

composição química bem definida e distribuição homogênea dos elementos.

14,15, 16

A preocupação com a disposição de resíduos e do grande volume gerado faz da casca de arroz material de estudo por muitos grupos de pesquisa, devida a sua alta concentração de sílica em sua estrutura, que pode ser utilizada em vários setores industriais, tais como: eletrônico, indústria química, construção civil, cerâmica. Na área da construção civil a CCA é aplicada por apresentar características pozolânicas, ou seja, em presença de água reage com hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, e forma compostos com propriedades aglomerantes¹⁷. A adição da cinza da casca de arroz no cimento pode aumentar a resistência à compressão e durabilidade do concreto.

O presente trabalho apresenta a síntese de $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, pelo tratamento sonoquímico¹⁸, em substituição ao tratamento hidrotérmico. Sílica da casca de arroz e óxido de cálcio com materiais precursores, além do cloreto de bário como estabilizante da fase β . Com essa técnica também é possível promover a dopagem do $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ adicionando-se óxidos de outros elementos químicos tais como: Al, Mn, Zr, Zn, Fe, etc.^{19, 20,21}. Desconsiderando-se a adição de bário, a fórmula para estes silicatos, pode ser expressa por:



onde Z representa o hetero-átomo e "x" o seu grau de substituição.

METODOLOGIA:

- Extração precipitação da sílica da casca de arroz:

A sílica foi extraída da casca de arroz por lixiviamento básico na forma de silicato de sódio, sendo usados como precursores solução de $\text{NaOH } 1\text{mol.L}^{-1}$ e casca de arroz *in natura* numa proporção de 1:10 (massa:volume) a 90 °C durante 3 horas. A solução foi filtrada ainda quente e armazenada para uso posterior; a parte sólida foi lavada com água deionizada em ebulição e também filtrada em seguida. As duas soluções foram misturadas e armazenadas em frascos de polietileno.

O processo de precipitação da sílica ocorreu através de gotejamento de solução de HCl 1 mol.L⁻¹ sobre a solução de silicato de sódio sob agitação, até atingir pH 7; em seguida foi adicionado 25% do volume inicial da solução de álcool etílico e o pH foi novamente reajustado para 7, permanecendo em repouso por 24 horas. Em seguida a suspensão foi decantada e lavada por diversas vezes, levada à estufa para secagem a 60°C. A sílica seca foi moída e passada pela peneira de 200 mesh para uniformização das partículas; e caracterizada por difração de raios-X (Shimadzu).

- Síntese de β -Ca₂SiO₄:

Os reagentes sólidos, óxido de cálcio (CaO) e sílica precipitada (SiO₂) são misturados na razão Ca/Si=2, sendo que 2% do cálcio foi substituído por cloreto de bário (BaCl₂·2H₂O) a fim de estabilizar de fase β . No caso do silicato dopado por zircônio, foi utilizado óxido de zircônio IV, em substituição ao cálcio, de acordo com a (Ca_{2,0-x}Zr_x)SiO₄ **Equação 1.** Água de ionizada foi adicionada à mistura sólida na proporção 1:20 (massa:volume). Logo a suspensão foi tratada em banho de ultrassom (Thornton, 25 Hz) por 1 hora e seca em estufa 100°C. O material sólido foi moído, uniformizado em peneira de 170 mesh e calcinado em temperaturas de 600 a 800°C por 3 horas, sendo posteriormente analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho usando discos de KBr (FTIR, Spectrum One, Perkin-Elmer), e microscopia de força atômica (SPM 9600, Shimadzu) usada para observar a morfologia das amostras e difração de raios-X (Shimadzu),

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

- Obtenção da sílica:

A Figura 1: **Difratograma da sílica extraída da casca de arroz** apresenta o difratograma da sílica. Através dessa análise pode-se perceber que a sílica é amorfa e denota-se também a ausência de outras estruturas cristalinas, o que indica a efetividade da extração da sílica.

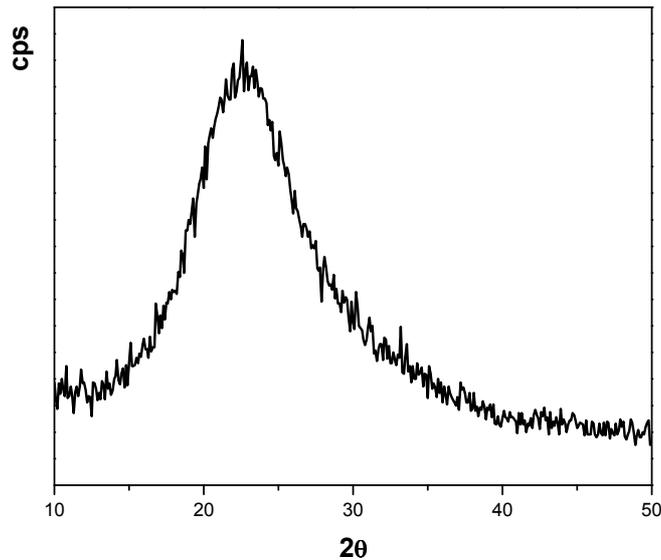


Figura 1: Difratoograma da sílica extraída da casca de arroz

- Preparação dos silicatos de cálcio dopados com zircônio

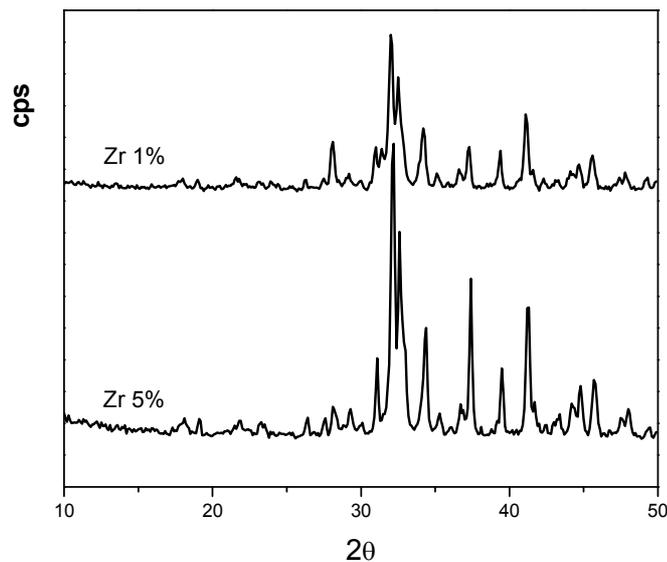


Figura 2: Difratoogramas do β - Ca_2SiO_4 dopado com zircônio com 1 e 5% de substituição

A Figura 2: **Difratoogramas do β - Ca_2SiO_4 dopado com zircônio com 1 e 5% de substituição** representa os difratogramas dos silicatos dopados com zircônio com 1 e 5% de substituição, nele pode-se verificar picos que caracterizam a estrutura do β - Ca_2SiO_4 , o mesmo tipo de comportamento pode ser observado pelo β - Ca_2SiO_4 sem dopagem.

- Microscopia de força atômica:

A seguir são apresentadas imagens (Figura 3: **Imagens obtidas por microscopia de força atômica para β -Ca₂SiO₄.**) obtidas análise de microscopia de força atômica de três amostras distintas de β -Ca₂SiO₄, onde se pode observar que o material é relativamente homogêneo quanto a sua morfologia

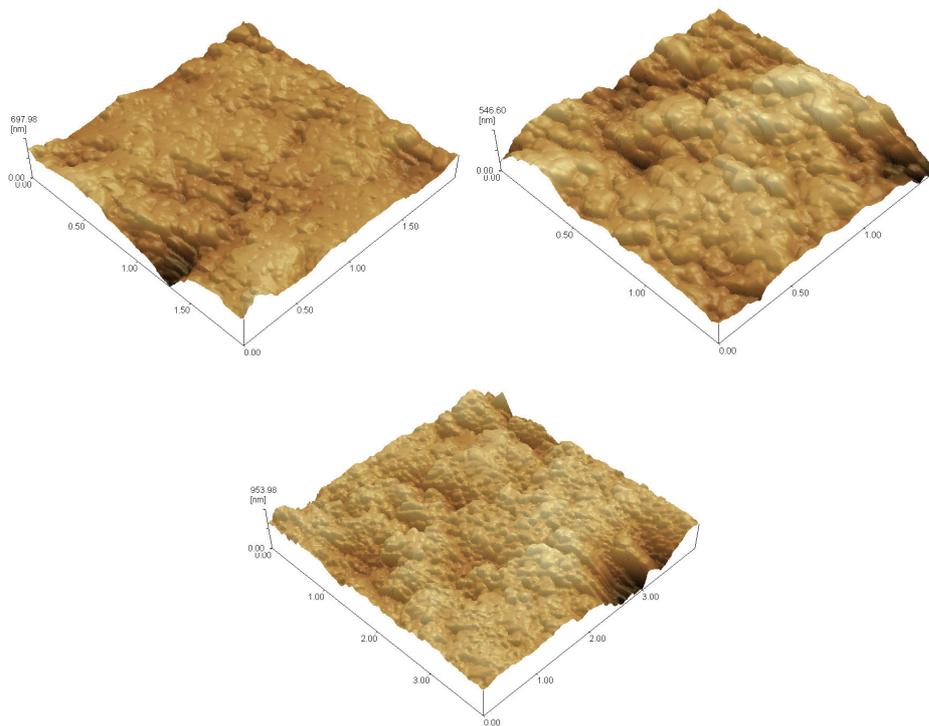


Figura 3: Imagens obtidas por microscopia de força atômica para β -Ca₂SiO₄.

CONCLUSÃO

A metodologia aplicada se mostrou adequada para a produção de β -Ca₂SiO₄ a uma temperatura inferior da metodologia convencional, destacando também a sua importância para minimizar os impactos ambientais causado pela produção de cimento e o descarte inadequado da casca de arroz.

AGRADECIMENTOS:

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIA:

-
- ¹ SZABÓ, L.; HIDALGO, I.; CISCAR, J.C.; SORIA, A.; RUSS, P. Energy consumption and CO₂ emissions from the world cement industry. **European Commission-Joint Research Center**, June 2003.
 - ² GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂”. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1489–1498, 2004.
 - ³ GHRICI, M.; KENAI, S.; SAID-MANSOUR, M. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, n. 7, p. 542-549, 2007.
 - ⁴ CHIDIAC, S. E.; PANESAR, D. K. Evolution of mechanical properties of concrete containing ground granulated blast furnace slag and effects on the scaling resistance test at 28 days. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, n. 2. p. 63-71, 2008.
 - ⁵ SAIKIA, N.; KATO, S.; KOJIMA, T. Production of cement clinkers from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash. **Waste Management**, v.27, n. 9, p. 1178–1189, 2007.
 - ⁶ MEYER, C. The greening of the concrete industry. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, n. 8, p.601-605, 2009.
 - ⁷ RAUPP-PEREIRA, F.; BALL, R. J.; ROCHA, J.; LABRINCHA, J. A. E ALLEN, G. C. New waste based clinkers: Belite and lime formulations. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 511–521, 2008.
 - ⁸ PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, J.; BARBA, A; GAZULLA, M. F.; PALACIOS, M.; GÓMEZ, M. P.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clínquer production. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 9, p. 799-805, 2003.
 - ⁹ WORREL, E.; PRICE, I.; MARTIN, N.; HENDRIKS, E.; MEIDA, L.O. Carbon Dioxide Emissions from the global cement industry. **Annual Review of Energy Environment**, v. 26, p. 103-29, 2001.
 - ¹⁰ POPESCU, C.D.; MUNTEAN, M.; SHARP, J.H. Industrial trial production of low energy belite cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 689-693, 2003.
 - ¹¹ CHATTERJE, A. K. High Belite Cements – Present Status and Future Technology Option: Part I. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 8, p. 1213-1225, 1996.
 - ¹² CHATTERJE, A. K. Future Technology Option: Part II. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 8, p. 1227-1237, 1996.
 - ¹³ KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S.; TRYBALSKA, B. Belite Produced by Means of Low-Temperature Synthesis. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 51-62, 1997.

¹⁴ HAZAR, A. B. Y. Preparation and in vitro bioactivity of CaSiO₃. **Ceramics International**, v.33, p. 687-692, 2007.

¹⁵ ZHAO, W.; CHANG, J. Two-step precipitation preparation and self-setting properties of tricalcium silicate. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, p. 289-293, 2008.

¹⁶ HUANG, X-H.; CHANG, J. Low-temperature of nanocrystalline β-dicalcium silicate with high specific surface area. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p.1195-1200, 2007.

¹⁷ MEHTA, K. M. **Concrete: Structure, Properties and Materials**. New York: Prentice Hall, 1986.

¹⁸ RODRIGUES, F. A. Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1525-1529, 2003.

¹⁹ ROMANO, J. S.; MARCATO, P. D.; RODRIGUES, F. A. Synthesis and characterization of manganese oxide-doped dicalcium silicates obtained from rice hull ash. **Powder Technology**, v. 178, p. 5-9, 2007.

²⁰ ROMANO, J. S.; RODRIGUES, F. A. Cements obtained from Rice hull: Encapsulation of heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1075-1080, 2008.

²¹ MAHFOUZ, M.; MIRANDA, M. S.; OLIVEIRA, M. B. R.; CASSIOLA, F.; RODRIGUES, F. A. Biogenic cements from rice hull ash doped with aluminum and iron. **Chemosphere**, v. 73, p. 832-836, 2008

ABSTRACT

SYNTHESIS OF β-Ca₂SiO₄ BY SONOCHEMICAL PROCESS

Rice husk is an inert and bulky material commonly disposed in landfills, vacant lots and riverbanks, causing environmental damage. This residue has a high silica content, which can be used in the production of various materials. In this work, silica extracted from rice husk was used for the preparation of β-Ca₂SiO₄, a major constituent of Portland cement. The synthesis involves sonochemical processes and solid state reaction. This material can be obtained at 800 ° C far lower than the conventional method. This method also allows for hetero-atoms insertion into the crystal structure and thus assesses their influence on the hydration process of β-Ca₂SiO₄.

Key words: synthesis, rice hulls, silicates.