

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE MISTURA PARA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO

C. E. Pereira¹; L. B. Melo¹; R. R. Menezes², B. V. de Sousa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química

²Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais

E-mail para contato: dudaduda5@gmail.com; bianca@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de otimizar o processo de síntese do geopolímero utilizando o planejamento experimental de misturas. Uma batelada do geopolímero foi preparada com diferentes proporções a partir da lama de bauxita (R), cinza da casca de arroz (C) e o metacaulim (M). A ativação alcalina do aluminossilicato foi realizada com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração 12 mol/L. O material obtido permaneceu por 6 horas na estufa e curado a temperatura ambiente por 28 dias. O material obtido foi caracterizado através da combinação de diferentes técnicas experimentais: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Através dos resultados de resistência a flexão verificou-se que o material geopolimérico (R6C2M) obteve maior resistência no período de 7 dias de cura (0,60 MPa), porém, as demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura.

Palavras-chave: geopolímero, lama de bauxita e ativação alcalina

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da concorrência e das preocupações com a melhoria da qualidade do meio ambiente, as indústrias vêm se procurando alternativas para diminuir os custos associados aos impactos ambientais ⁽¹⁾. A tecnologia utilizada na produção de materiais geopoliméricos é uma solução viável para a reutilização e reciclagem de resíduos sólidos industriais e subprodutos. Isso proporciona um desenvolvimento sustentável e de baixo custo para muitos problemas onde, os resíduos perigosos têm de serem tratados e armazenados sob condições ambientais críticas ⁽²⁾.

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos à base de óxido aluminossilicatos polimerizados a temperatura ambiente. Quando a relação Si/Al no polissialato é igual ou superior a 3, é possível obter um arranjo 3D (tridimensional) com ligações

cruzadas, irregular e de baixa mobilidade ⁽³⁾. A obtenção do geopolímero poder ser a partir de resíduos industriais, tais como a lama de bauxita e a da casca de arroz que após sua queima gera um subproduto rico em sílica, sendo uma fonte alternativa de obtenção de sílica amorfa e de alto grau de reatividade. De modo que a adição de materiais calcinados pode ativar estes desperdícios industriais para dar forma a geopolímeros mecanicamente fortes ^(4,5).

O geopolímero requer um meio fortemente alcalino para dissolver certa quantidade de sílica e alumina com o objetivo de promover a hidrólise da superfície das partículas da matéria-prima ⁽⁶⁾. Este meio pode ser obtido usando um só ativador ou em combinações. Os ativadores mais comuns no processo de geopolymerização utilizados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3).

As propriedades mecânicas dos geopolímeros são complexas e são afetadas por uma grande variedade de parâmetros de síntese, incluindo as propriedades do material, grau de geopolymerização das matérias-primas, a composição química (por exemplo, razão Si/Al) do ligante geopolimérico, as frações relativas e as cargas não ativas, características enchimentos inativos (por exemplo, tamanho de partícula, forma e intensidade), porosidade e densidade, elementos de impurezas (por exemplo, Ca, Mg, Fe), e as reações paralelas associadas ⁽⁷⁾.

O planejamento experimental de misturas deve ser empregado no desenvolvimento de produtos, quando se quer alterar as proporções entre componentes, para poder estudar simultaneamente o efeito dos fatores com diferentes níveis. Este trabalho tem como objetivo avaliar a melhor composição dos materiais geopoliméricos utilizando o planejamento de misturas. As proporções dos materiais para realização dos ensaios foram calculadas matematicamente, e após o modelo numérico estabelecido para a resposta de interesse, seguiu-se à comprovação experimental da eficiência do modelo gerado por meio da Análise de Variância (ANOVA) ⁽⁸⁾.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do geopolímero

Neste trabalho foi adotado o planejamento experimental de delineamento de misturas, utilizando o Software Statistica 7, com o objetivo de desenvolver uma

metodologia para otimizar a mistura dos resíduos sólidos. Três matérias foram selecionadas para a síntese: lama de bauxita, CCA e metacaulim. As relações dos resíduos sólidos foram determinadas por meio do diagrama de fase ternária triangular esquemático apresentado na Figura 01.

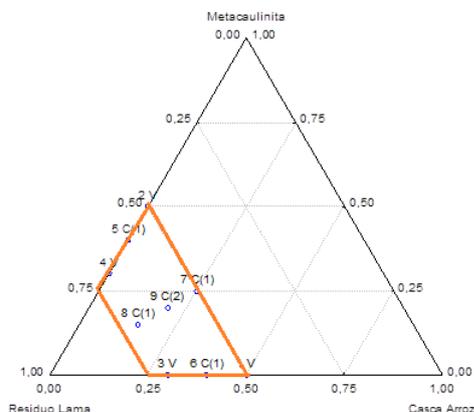


Figura 01 – Diagrama de fase ternária triangular esquemático da lama de bauxita, CCA e metacaulim.

As composições dos materiais geopoliméricos, conforme o diagrama (Figura 01), estão descritas na Tabela 01.

Tabela 01 -Proporções de lama de bauxita, CCA e metacaulim para a preparação do material geopolimérico.

Planejamento	Legenda	Lama de bauxita (%)	CCA (%)	Metacaulim (%)
1 V	R5C5	0,50	0,50	0,00
2 V	R5M5	0,50	0,00	0,50
3 V	R7C3	0,70	0,30	0,00
4 V	R7M3	0,70	0,00	0,30
5 C	R6M4	0,60	0,00	0,40
6 C	R6C4	0,60	0,40	0,00
7 C	R5C25M	0,50	0,25	0,25
8 C	R7C15M	0,70	0,15	0,15
9 C	R6C2M	0,60	0,20	0,20

A preparação da pasta geopolimérica foi realizada baseada em ⁽⁹⁾. Inicialmente, a lama de bauxita, CCA e o metacaulim foram misturados manualmente. A esta mistura foram adicionados a solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 12mol/L sob agitação mecânica até obter uma mistura homogênea. O material obtido foi moldado e curado em estufa por 6h a 60

°C. Após esse período o material permaneceu em temperatura ambiente, por até 28 dias.

2.2 Caracterização

2.2.1 Análise química através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva (EDX)

Para determinar as composições da lama de bauxita, CCA e metacaulim foram obtidos pelo método do pó, foi utilizado um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva – EDX-700 Shimadzu. Esse ensaio é necessário para avaliar-se a possibilidade de utilização da lama de bauxita residual, como material pozolânico. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 02 – Condições de análises pelo o EDX.

Método	Qual-Quant
Atmosfera:	Vacuo
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Óxido

2.2.2 Difrações de raios-X (DRX)

As difrações de raios-X (DRX) no pó foram realizadas utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com Cu K α , um tamanho de passo de 0,020, 2 θ tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5° a 45° . Os valores de espaçamentos interplanares (dhkl) puderam ser obtidos utilizando a Lei de Bragg descrita na equação 1:

$$n\lambda = 2 dhklsen\theta \quad (1)$$

Onde:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

dhkl: distância entre o índice de planos (hkl);

hkl: índice de Miller

2.2.3 Espectroscopia de infravermelho

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. O aparelho utilizado foi Spectrum 400 da Perkin Elmer.

2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), possibilita a obtenção de imagens que permitem visualizar com apreciável detalhe os aspectos da microestrutura do material. As análises foram realizadas no aparelho da Shimadzu SSX-55. Para a obtenção das micrografias, os corpos de provas foram cortados em formas quadráticos.

2.2.5 Teste de resistência mecânica a flexão do geopolímero

Os ensaios de resistência seguiram o procedimento da ABNT NBR 12142/1994 e foram realizados em um equipamento de ensaios universais da Shimadzu, modelo AG-X PLUS, com capacidade de carga de 50 kN, de forma retangulares de dimensões 10x20 cm (altura x largura), para serem ensaiados para casa tipo de cimento geopolimérico sintetizado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise química através do espectrômetro de raios X por energia dispersiva na bauxita in natura, lama de bauxita, CCA e metacaulim

A Tabela 02 apresenta as composições químicas da matéria prima utilizada na obtenção de geopolímeros, na forma de óxidos, das amostras de bauxita In Natura, lama de bauxita, CCA e metacaulim.

Tabela 02 - Composição química da amostra bauxita In natura, lama de bauxita, CCA e metacaulim.

Componentes	Bauxita In Natura (%)	Lama de Bauxita (%)	CCA (%)	Metacaulim (%)
Al ₂ O ₃	67,00	24,87	1,97	47,33
Fe ₂ O ₃	18,65	36,64	0,31	0,37

SiO ₂	12,05	17,72	83,41	51,64
Na ₂ O	1,92	10,66	-	-
CaO	-	4,59	0,65	-
TiO ₂	0,16	4,12	-	-
K ₂ O	-	-	2,53	0,52
Outros óxidos	0,22	1,40	1,58	0,14
Perda ao fogo	-	-	9,55	-

A partir dos dados da Tabela 02 observou-se, após o Processo Bayer, a presença de óxidos de sódio, silício, alumínio e ferro em maiores quantidades. A amostra possui alto teor de alumina e sílica, uma vez que são estes os principais constituintes do minério analisado.

De acordo com a Tabela 02 pode-se observar que a CCA é composta por alto teor de sílica 83,41%, além da presença de outros óxidos, que podem ser considerados como impurezas ⁽¹⁰⁾. O teor e o tipo de impureza, bem como o percentual de sílica contida, variam de acordo com a espécie da planta, o sistema de cultivo, as condições climáticas e geográficas, o ano de colheita, os teores e tipos de fertilizantes empregados na plantação, à preparação da amostra e os métodos de análise ⁽¹¹⁾.

A análise química por EDX do metacaulim mostrou que a composição química das amostras é formada por sílica e alumina nas composições (51,64 % de SiO₂ e 47,33 % de Al₂O₃).

3.2 Difração de Raios-X das amostras do geopolímero

A Figura 02 apresenta os resultados de difração de raios X das amostras dos materiais geopolímeros GEO padrão, R7C3 e R6C4.

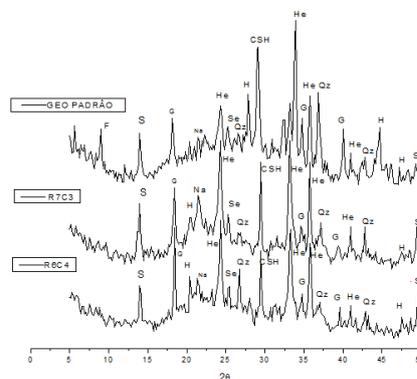


Figura 02 -Difratogramas das amostras de geopolíméro GEO padrão, R7C3 e R6C4, onde :S = sodalita, G = gibbsita, H = hidróxido de Alumínio, Na = alumínio silicato de sódio, He = hematita, Se = sepoilita, CSH = silicato de cálcio hidratado, Qz = quartzo.

Analisando os difratogramas de raio X das amostra GEO padrão, R7C3 e R6C4 é possível observar picos 6,97Å, 6,4Å, 1,85Å e 1,84 caracterizado pela presença de sodalita $[\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}]$; gippisita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ foi identificado nos picos 4,90Å, 4,81Å, 4,79Å, 2,60Å, 2,58Å, 2,57Å, 2,29Å, 2,28Å e 2,25Å. A presença de alumínio silicato de sódio $[\text{Na}(\text{AlSiO}_4)]$ é caracterizados pelos picos 4,15Å e 4,13Å. A hermatita $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ foi evidenciada nos picos 3,66Å, 2,70Å, 2,68Å, 2,65Å, 2,51Å, 2,50Å, 2,2Å e 2,20Å; picos de hidróxidos de alumínio foram identificados 4,36Å, 3,19Å, 2,03Å e 1,91Å. Verificou-se a presenta da sílica não reativa na forma de quartzo nos picos 3,37Å, 3,34Å, 3,33Å, 2,4Å, 2,42Å, 2,12Å e 2,11Å. Os picos apresentados nos matérias geopoliméricos 3,02Å, 3,03Å e 3,07Å evidenciaram que o cálcio reagiu com a SiO_2 na presença da solução alcalina (NaOH) formando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que caracteriza a formação do geopolíméro.

3.3 Espectroscopia de infravermelho do geopolíméro

Os resultados da espectroscopia de infravermelho dos materiais geopoliméricos são apresentados na Figura 03. As bandas de transmissão detectadas em 3472 cm^{-1} e 1687 cm^{-1} , para amostra do Geo padrão e em 1664 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , para as amostras, R7C3 e R6C4 representa vibrações de alongamento do grupo OH e de H_2O molecular. As bandas encontradas nos espectros em 1471 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} , ocorrem devido às vibrações de alongamento de CaO, fato que confirma a presença de grupos carbonatos. As vibrações referentes a Si-O e O-Si-O, foram detectadas em 986 cm^{-1} e 971 cm^{-1} , e em 840 cm^{-1} , respectivamente, comprova a presença de grupos silicatos. Bandas em 793 cm^{-1} representam vibrações de alongamento das ligações Al-O^(12, 13).

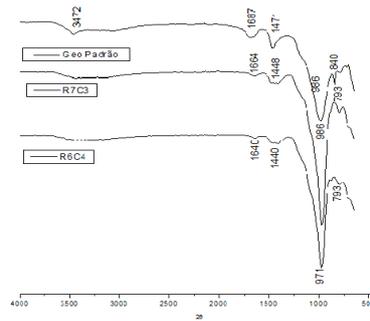


Figura 03. Espectros de transmissão e absorção na região do infravermelho do geopolímero das amostras GEO padrão, R7C3 e R6C4.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais é apresentada na Figura 04, mostra um indicativo do seu comportamento superficial e a forma como as partículas e/ou grãos estão compactados ou arranjados na superfície do geopolímero. Verifica-se na Figura 3A uma superfície com maior aglomerados de grãos. Enquanto que as Figuras 3B e 3C apresentaram uma superfície mais porosa, com tamanhos de poros variando de $2\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. Como também grãos com morfologia não uniforme medindo $0,2\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$. Estas características apresentadas podem ser atribuídas à evaporação da água durante o tempo de cura. Portanto, o fator influenciado pela concentração da solução alcalina e o metacaulim, irá afetar significativamente as propriedades físicas e mecânicas no fim da síntese de geopolimerização.

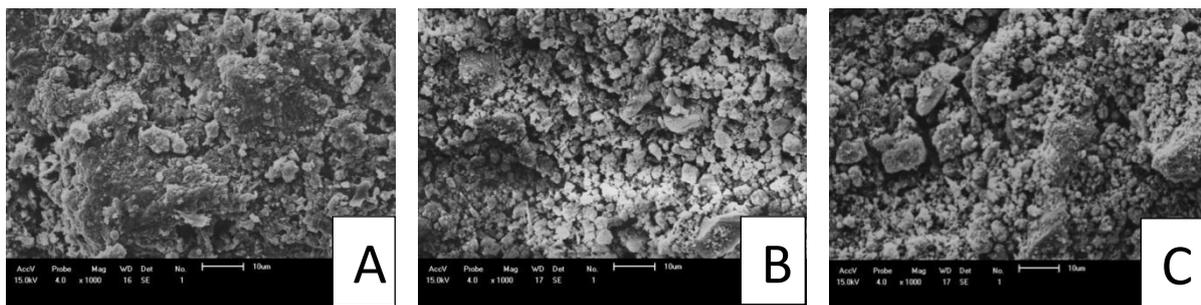


Figura 04 –Micrografias mostrando a microestrutura do geopolímero das amostras A – Geo padrão, B – R7C3 e C – R6C4

3.5 Resistência a flexão do geopolímero

Analisados os resultados do GEO padrão a resistência a flexão, Figura 05, nos tempos de curas 13 e 20 dias, apresentou maior desempenho aos em torno de

4MPa com 20 dias. Sendo assim, em relação ao tipo de material precursor e a solução alcalina ocorreu à dissolução da Si^{4+} e Al^{3+} permitindo a polimerização da rede^(4, 14). A partir dos resultados da resistência mecânica a flexão mostrados na Figura 06, das amostras obtidas a partir do planejamento experimental, verifica-se que a amostra R6C2M obteve maior resistência a flexão no período de 7 dias de cura, 0,60 MPa. Porém com o aumento do tempo de cura (28 dias) percebeu-se que essa amostra apresentou menor resistência. As demais amostras apresentaram um aumento da resistência após 28 dias de cura.

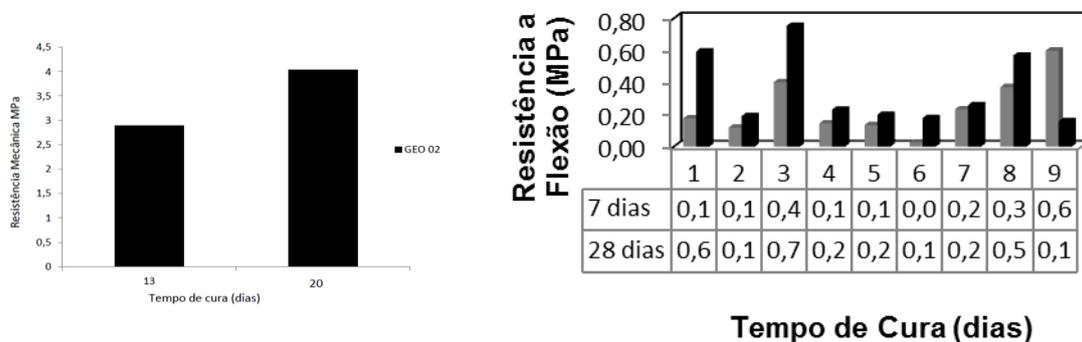


Figura 05 – Resistência mecânica do geopolímero, com tempo de cura de 13 e 20 dias.

Figura 06 – Resistência mecânica do geopolímero, com Tempo de cura de 7 e 28 dias onde 1=R5C5, 2=R5M5, 3=R7C3, 4=R7M3, 5=R6M4, 6=R6C4; 7=R5C25M e 9=R6C2M

Este fato pode ser atribuído ao aparecimento de excesso de precipitado de hidróxido de cálcio no produto final⁽¹⁵⁾. Como também, o baixo grau de geopolimerização das amostras pode ter sido causado pela presença de carbono na CCA, que reduzem a velocidade de dissolução do material na presença da solução alcalina.

A Tabela 03 sintetiza o resultado obtido na análise de variância (ANOVA) na relação entre os resíduos sólidos e a interação dessas variáveis nos resultados de resistência a flexão das amostras com tempo de cura de 7 e 28 dias, ao nível de significância de 95%.

Tabela 03 -Análise de variância (ANOVA) entre os resíduos sólidos e da interação dessas variâncias dos resultados de resistência a flexão do geopolímero.

Modelo	SS efeito	Dfefeito	MS efeito	SS erro	Dferro	MS erro	F
Linear	0,029266	2	0,014633	0,228648	6	0,038108	0,383987
Quadrático	0,097695	3	0,032565	0,130953	3	0,043651	0,7446031

Especial Cubico	0,044511	1	0,044511	2	2	0,043221	1,029845
Total Ajuste	0,257913	8	0,032239				

SS: Soma quadrática; **df:** grau de liberdade; **MS:** Média quadrática; **F:** valor calculado para o nível de significância de 95%; **R:** coeficiente de determinação.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) para os resultados de resistência a flexão descritos na Tabela 03, mostra que o coeficiente de correlação e a percentagem de variância explicada não foram satisfatórios. Observa-se que, o modelo linear apresentou o valor de $F_{\text{calculado}}=0,383987$ e menor que o $F_{\text{tabelado}}= 5,14$. Deste modo, pode-se afirmar que os modelos não apresentaram significância estatística e que os mesmos não podem ser utilizados para fins preditivos. A Figura 07 mostra o diagrama de Pareto para o modelo linear dos resultados de resistência a flexão.

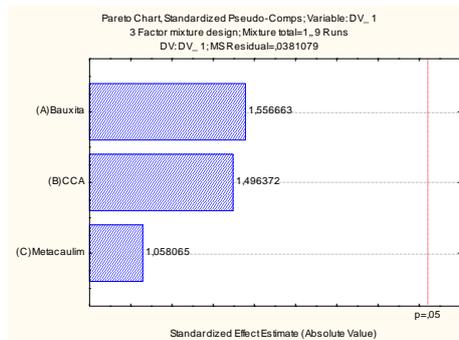


Figura 07 - Diagrama de Pareto dos resultados de resistência a flexão do geopolímero

3. CONCLUSÕES

Os difratogramas dos geopolímero obtidos apresentaram picos característicos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além disso, picos agudos de fases cristalinas dos materiais de origem, indicando que as fases cristalinas não envolvidas na reação geopolimerização. As micrografias dos materiais geopoliméricos apresentaram espaços vazios que afetaram a resistência do material. Os resultados obtidos revelam que o GEO padrão apresentou uma maior resistência mecânica a flexão nos 20 dias de cura de 4MPa. A amostra sintetizada com CCA, R6C2M obteve maior resistência a flexão no período de 7 dias de cura, 0,60 MPa. Porém, com o aumento do tempo de cura (28 dias) percebeu-se que essa amostra que esta amostra apresentou menor resistência.

4. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química da UFCG pela infra-estrutura e pelo apoio financeiro para a execução deste projeto de pesquisa.

5. REFERÊNCIAS

1. COSTA, M. “Resíduos sólidos; os caminhos para resolver o problema”, Revista Banas Ambiental, São Paulo, n.º6, pp. 14-18, Abril, 2000.
2. HE, J.; ZHANG J.; YU, Y.; ZHANG G. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Construction and Building Materials* v. 30. p. 80–91, 2012
3. NEVILLE, A.; AİTCIN, P. C. High performance concrete - An overview *Materials and Structures*. vol. 31 p. 111 - 117, 1998.
4. DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. In: First international conference of alkaline. *Cements and concretes*, p. 131–49, 1994.
5. XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation of multiple minerals, in: *Minerals Engineering*. 15, pp 1131, 2002.
6. VAN JAARVELD, J. G. S., VAN DEVENTER J. S. J., LORENZEN L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Miner Eng*;10(7):659–69, 1997.
7. JIAN H.; ZHANG J.; YU Y.; ZHANG G.; The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. *Construction and Building Materials* v. 30, p. 80–91, 2012.
8. CALADO, V., MONTGOMERY, D., Planejamento de experimentos usando o statistica, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.
9. CHENG, T. W.; CHIU, J. P. Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. In: *Minerals Engineering* v.16, p. 205-210, 2003.
10. CHANDRASEKAR, S.; SATYANARAYANA, K. G.; PRAMADA, P.M.; RAGHAVAN, P.; GUPTA, T. N.; Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk — an Overview. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 3159-3168, 2003
11. DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de Resíduos Agroindustriais: Cinza de Casca de Arroz como fonte Alternativa de Sílica. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

12. GOK, A.; OMASTOVÁ, M.; PROKES, J. Synthesis and Characterization Of Red Mud/Polyaniline Composites: Electrical Properties And Thermal Stability. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 2471-2480. República Checa, 2007.
13. SAHU, R. C.; PATEL, R. K.; RAY, B. C. Neutralization of Red Mud Using CO₂ Sequestration Cycle. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 28-34. India, 2010.
14. DUXSON, P. The structure and thermal evolution of metakaolingeopolymers. Thesis of Doctor of Philosophy in Engineering of Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.
15. TORGAL, F. P., Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da Panasqueira, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2007.

EXPERIMENTAL PLANNING OF MIXTURE TO OBTAIN GEOPOLYMER

ABSTRACT

This work had the aim to optimize the synthesis process of a geopolymer using experimental planning of mixtures. The geopolymer was prepared with different proportions of bauxite mud (R), rice husk ash (C) and metakaolin (M). The aluminosilicate alkaline activation was made with Sodium Hydroxide (NaOH) solution of 12 mol/L. Afterwards, the obtained material was submitted for a thermal treatment for 6 hours in an oven followed by a cure time of 28 days at room temperature. The final material was characterized through combinations of different techniques as Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction. Through careful analysis of the results of flexural strength, it was possible to conclude that the geopolymeric material (R6C2M) had a greater resistance in the seventh cure day at 0,60 MPa, however, also it can be said that the other samples presented an increase in the resistance over the 28 days of cure.

Key-words: geopolymer, red mud e alkaline activation