

Análise microestrutural de geopolímero desenvolvido a partir de cinza de olaria, tijolo refratário dolomítico *post-mortem* e metacaulim

Jailes de Santana Moura (MOURA, J. S.)

Márcio Paulo de Araújo Mafra (MAFRA, M. P. A.)

Adriano Alves Rabelo (RABELO, A. A.)

Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury (FAGURY, R. L. R. P.)

Elias Fagury Neto (FAGURY NETO, E.)

Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará

jailesmoura@hotmail.com/fagury@unifesspa.edu.br

RESUMO

Os geopolímeros são um dos temas amplamente discutidos da ciência dos materiais, nos últimos tempos, devido ao seu vasto potencial como material ligante alternativo ao cimento. Este trabalho visou a análise microestrutural de pastas geopoliméricas desenvolvidas a partir de cinza de olaria, tijolo refratário dolomítico post-mortem e metacaulim. Um estudo preliminar já foi realizado, obtendo resultados expressivos de resistência à compressão: a melhor formulação da pasta geopolimérica obteve aproximadamente 25 MPa. A análise microestrutural, por microscopia eletrônica de varredura, da pasta geopolimérica, nos permitiu verificar a homogeneidade, distribuição dos materiais, e possibilitando a evidência de matérias primas que não reagiram, se houve fase cristalina, porosidade e a densidade da estrutura.

Palavras-chaves: geopolímeros, cinza, tijolo dolomítico, microestrutura, caracterização.

INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais devido às emissões de CO₂ provenientes do processo de fabricação do Cimento Portland Comum (CPC) tem incentivado vários pesquisadores a investigar a adequação do material alternativo para substituir o CPC no concreto. O geopolímero foi introduzido pela primeira vez por Joseph Davidovits em 1972. Abordagem de se utilizar menos CPC aumentou sua popularidade como um ligante ambientalmente amigável e convidou vários pesquisadores para investigar mais profundamente a sua viabilidade como agregados ligantes no concreto (1).

Davidovits (2008) (2) resume de uma forma simples, que a ativação alcalina é uma reação química de polimerização, através da qual o material de uma fonte de aluminossilicatos, misturado com uma solução de elevada alcalinidade, forma um novo material cimentante, conhecido como geopolímero.

Das adições minerais com potencialidade de uso em geopolímeros, destaca-se, por ter grande porcentagem de dióxido de silício (SiO_2) em sua composição, a cinza residual resultante da queima de madeira na fabricação de cerâmicas vermelhas. Geralmente, estas cinzas são descartadas em aterros sem um manejo eficiente (3).

Há vários relatos de pesquisadores sobre rejeitos com alto teor de cálcio também serem insumos apropriados para produzir um bom geopolímero. A cinza volante é um dos rejeitos muito citados, pois favorece a cura a temperatura ambiente como um resultado da reação do cálcio no sistema (4).

O refratário dolomítico é utilizado na indústria siderúrgica no forno panela de aço. Após atingir a sua vida útil, é descartado no meio ambiente, no qual em contato com o ar, hidrata tornando-se inviável para diversas aplicações, tais como na indústria cimentícia, entre outras. Por ser rico em óxido de cálcio e óxido de magnésio, foi utilizado neste trabalho para avaliação de sua potencialidade em termos de reutilização.

A microestrutura geopolimérica tem sido discutida na literatura, mas na maioria dos casos, tem sido usada para explicar o desenvolvimento da resistência mecânica. Tem sido relatado que a microestrutura geopolimérica a base de cinzas volantes se desenvolve a partir de uma solução formada, devido à dissolução parcial de cinzas volantes na solução alcalina. A microestrutura bem como a razão Si/Al e Na/Al do gel de aluminossilicato sofre alterações em função do tipo de ativador. Relata-se que o produto da reação principal entre o álcali ativado e cinzas volantes é N-A-S-H ($\text{N}=\text{Na}_2\text{O}$, $\text{A}=\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{S}=\text{SiO}_2$, $\text{H}=\text{H}_2\text{O}$), independentemente do tratamento térmico e o tempo de cura. No entanto, a microestrutura varia, em grande medida, dependendo das características das cinzas volantes e os parâmetros de síntese (5).

O desenvolvimento da microestrutura geopolimérica depende das características das matérias primas, da concentração do álcali, temperatura de cura e também do tempo de cura. O trabalho atual é uma continuação de pesquisas realizadas pelos autores, cujo alvo foi o desenvolvimento de

geopolímeros a base de cinza de olaria, no qual apresentou resultados promissores, tais como, uma elevada resistência, portanto, o objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo complementar, visando avaliar a evolução da morfologia e microestrutura do geopolímero derivada de cinzas de olaria, rejeito do tijolo dolomítico *post-mortem* e metacaulim em relação à concentração de álcalis e temperatura de cura.

MATERIAIS E MÉTODOS

A cinza de olaria (COL) é proveniente do município de Marabá-PA, refratário dolomítico *post-mortem* (RDPM) foi cedido por uma siderúrgica da região e o caulim fornecido a partir de uma empresa do município de Paragominas-PA, foram peneirados manualmente até a granulometria de 100 mesh Tyler. Em seguida o RDPM e o caulim foram calcinados a 550°C, por um período de 4 horas, obtendo-se o RDPM calcinado e o metacaulim. Como ativador alcalino, foi preparada uma solução de NaOH 14M, com pureza de 96-99%. Após a calcinação foi realizada a mistura dos pós de metacaulim, RDPM e COL. A solução alcalina foi adicionada ao pó e misturada manualmente por cinco minutos. As formulações desenvolvidas para a síntese estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição dos geopolímeros sintetizados.

FORMULAÇÃO	PORCENTAGEM EM VOLUME (%)		
	Metacaulim	RDPM	COL
I	30	30	40
II	30	20	50

Fonte: Autor

As amostras curadas por 28 dias a 50 °C em estufa (Nova Ética), foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com auxílio de um equipamento da Marca Hitachi modelo TM-3000, acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS, Oxford), para realização de análise química e mapeamento de composição das microestruturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resistência Mecânica

No primeiro estudo realizado (6), os resultados de resistência à compressão obtidos variaram entre 10 a 25 MPa, como pode ser observado na Figura 1. Mostrando-se uma formulação ideal, com uma proporção adequada entre as matérias-primas, com razão Si/Al = 6:1, e obtendo-se os melhores resultados dentre as duas ensaiadas, a F1 apresentou uma maior resistência nas idades iniciais e aos 28 dias de cura. Acredita-se que a elevada resistência à compressão seja devido à uma grande dissolução das matérias prima por parte do ativador, favorecendo a geopolimerização da matriz.

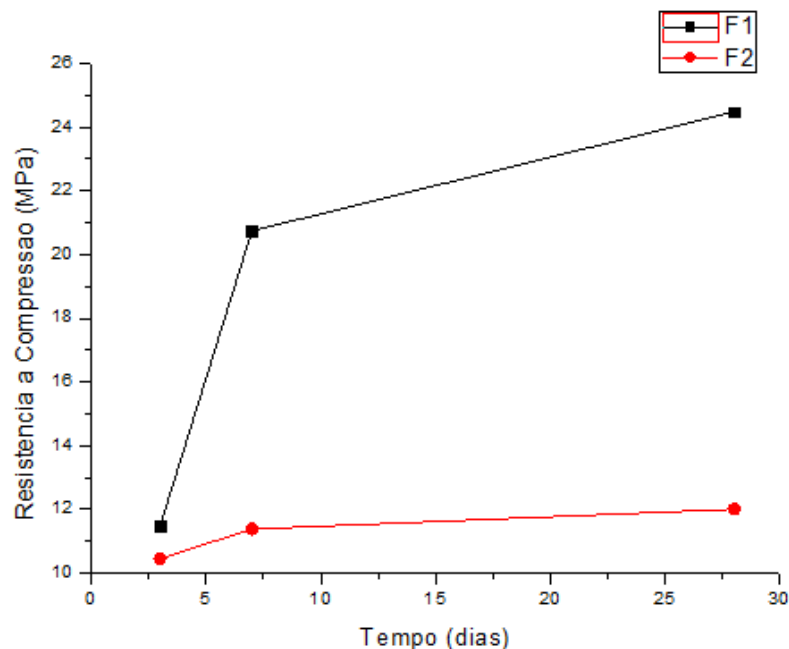


Figura 1 - Resultados das resistências à compressão (MPa) em relação com o tempo de cura dos geopolímeros.

Análise Microestrutural

De acordo com Nath (2016) (5) com o aumento da concentração de álcalis a razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ aumenta, o que é mais eficaz no desenvolvimento da fase geopolimérica. Uma alta concentração de álcalis aumenta o pH, o que favorece o desenvolvimento da fase amorfa. Devido a esses fatores foi preferível utilizar uma concentração alcalina elevada. As imagens dos geopolímeros

obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são de superfície de fratura e foram ativadas com solução 14 mol de NaOH.

A Figura 2 mostra a microestrutura observada das pastas geopoliméricas a base de cinzas de olaria. O geopolímero F1 (Figuras 2a e 2b) possui uma maior uniformidade, estrutura de poros mais densos, uma melhor compactação, com a menor quantidade de partículas não reagidas, possuindo uma característica morfológica de forma lamelar. Isto é consistente com a elevada resistência à compressão observada em F1, cerca de 25 MPa (Figura 1). Em contrapartida, o geopolímero F2 (Figuras 2c e 2d) possui uma natureza mais heterogênea, com um aumento do número de partículas não reagidas/parcialmente reagida, além de apresentar uma estrutura mais porosa e com maiores diâmetros, que reflete em sua resistência à compressão, aproximadamente 12 MPa (Figura 1), além de apresentar uma estrutura mais esponjosa, caracterizando-se na forma tubular.

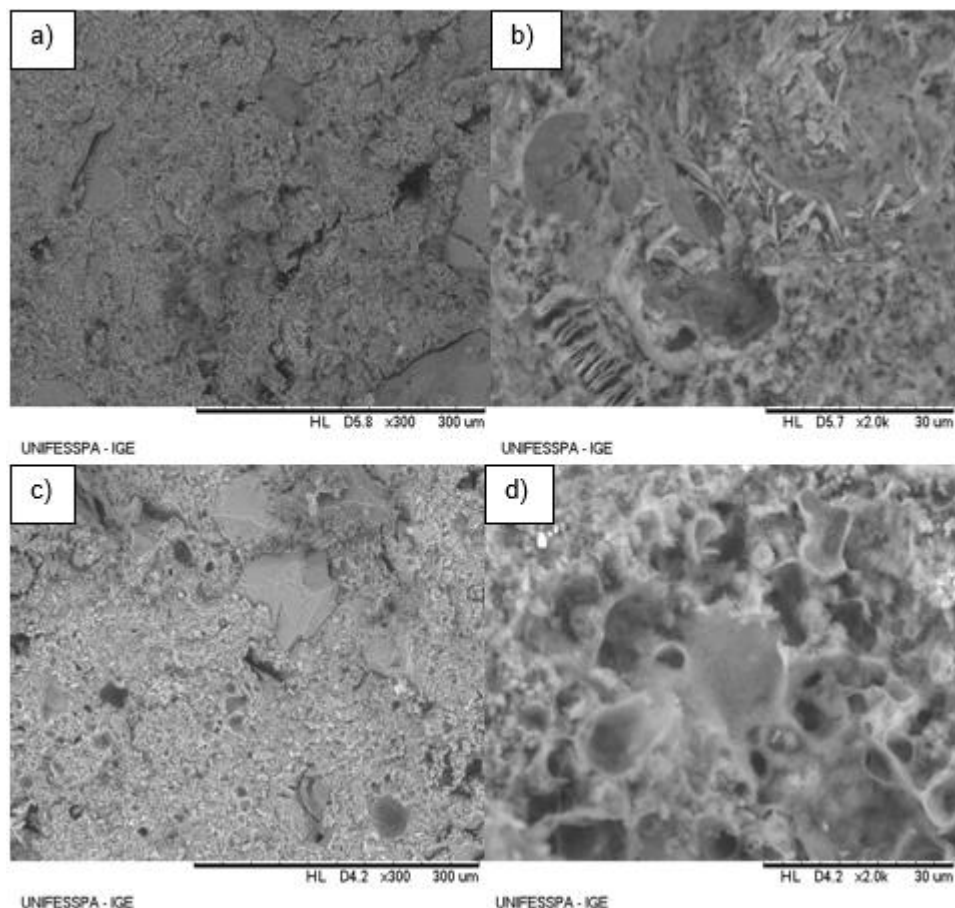


Figura 2 - Micrografias de MEV de amostras analisadas após 28 dias de cura. Geopolímero F1 (a e b); geopolímero F2 (c e d).

Dombrowski *et al.* (2007) (7) avaliaram a influência do teor de cálcio no desempenho do ligante geopolimérico à base de cinza volante ativado com NaOH (8 mol/l). Através das medidas de densidade e de micrografias de MEV, verificou-se que as matrizes com maior teor de hidróxido de cálcio foram mais compactas e densas.

Alguns pesquisadores ainda citam, que a cinza volante é um resíduo industrial que não se deriva de um material inicial bem definido. Possuem essencialmente fases vítreas e fases cristalinas em pequenas quantidades. A inclusão de impurezas na composição química do geopolímero, como o cálcio e o ferro das cinzas volantes, tem o efeito de adicionar caminhos de reações durante a geopolimerização. Estes caminhos de reações são conhecidos por causarem grandes mudanças nas propriedades dos materiais durante a síntese e no produto final, como resultado de mudanças no tempo de pega, trabalhabilidade, resistência e retração (8).

A presença de materiais contendo cálcio, por exemplo, escória, calcário e dolomita, exercem uma influência importante nos compósitos geopoliméricos álcali-ativados – estes materiais exercem um efeito favorável, com o tempo, no desenvolvimento da resistência. Os íons cálcio entram na estrutura tetraédrica do geopolímero e compensam a carga nos átomos de alumínio – geralmente este balanceamento é feito pelos íons Na⁺; contudo é bem provável que os íons Ca²⁺ interconectem as cadeias individuais Si-O-Al-O dando origem a uma estrutura mais forte caracterizada por altos valores de densidade e resistência (4).

As partículas não reagidas/parcialmente reagidas podem ser observadas nas Figuras 3 e 4 com o auxílio do EDS. O geopolímero F1 (Figura 3), apesar de apresentar partículas não reagidas, em uma menor proporção, tais como o quartzo, possui uma matriz bem definida, coesa, na qual houve um alto grau de geopolimerização. O EDS permite evidenciar que houve um grau mais baixo de geopolimerização ocorrido em F2 (Figura 4), confirmando a existência de partículas não reagidas e parcialmente reagidas. A formação do geopolímero é confirmada pela presença da matriz N-A-S-H e C-A-S-H, além da presença de Mg, proveniente do tijolo dolomítico.

Alguns fatores são de extrema importância para que possa ocorrer uma elevada reação de geopolimerização. Dentre estes destaca-se a água em

excesso ou em falta, que influencia nas propriedades da pasta geopolimérica. A água é um fator importante na geopolimerização, a qual é necessária como meio de reação de modo que o aluminossilicato dissolve-se por hidrólise alcalina. Além de que a presença de matérias primas não reagidas podem estar associadas à baixa reatividade da própria matéria prima e/ou à ativação alcalina-insuficiente do material (9).

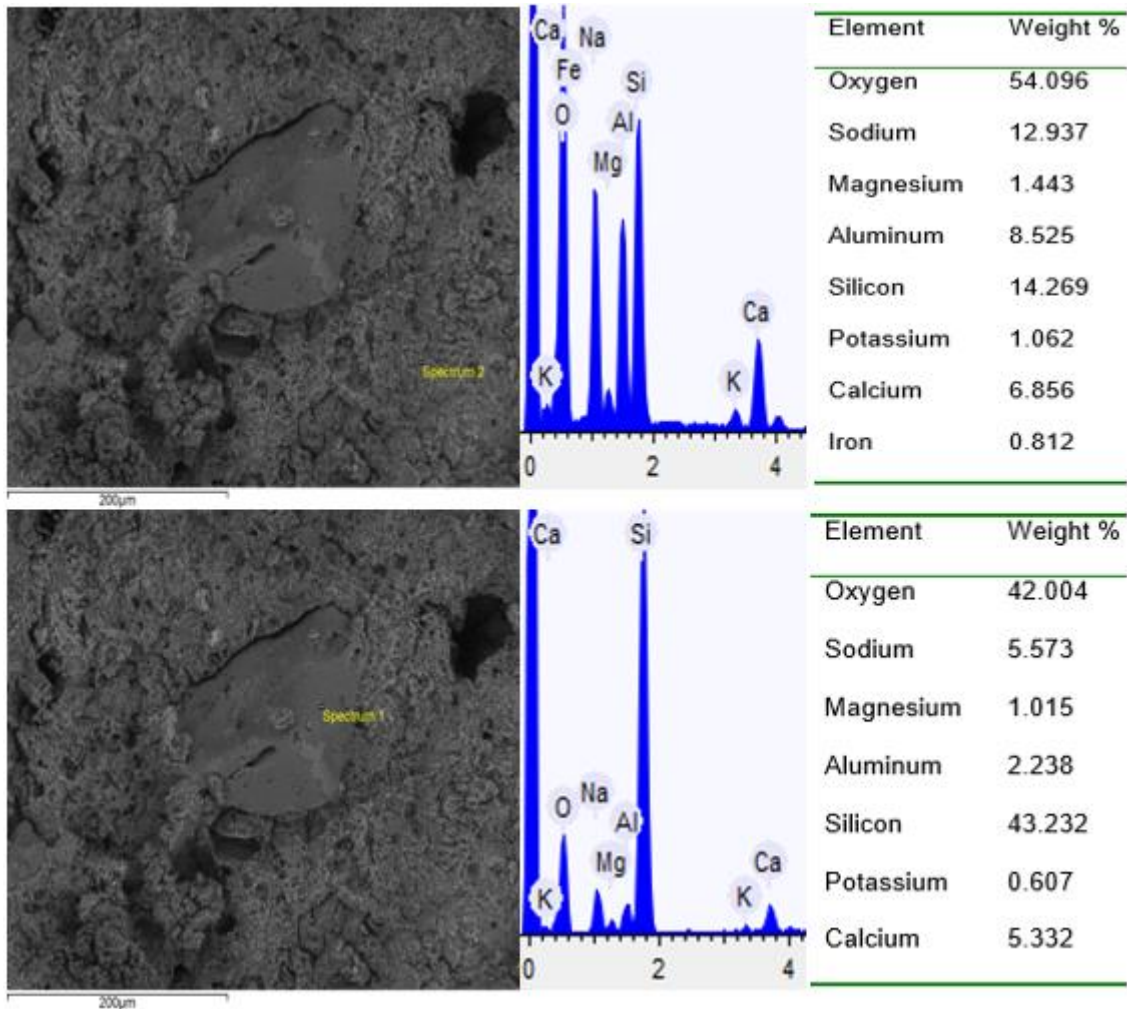


Figura 3 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F1 curado por 28 dias a 50°C.

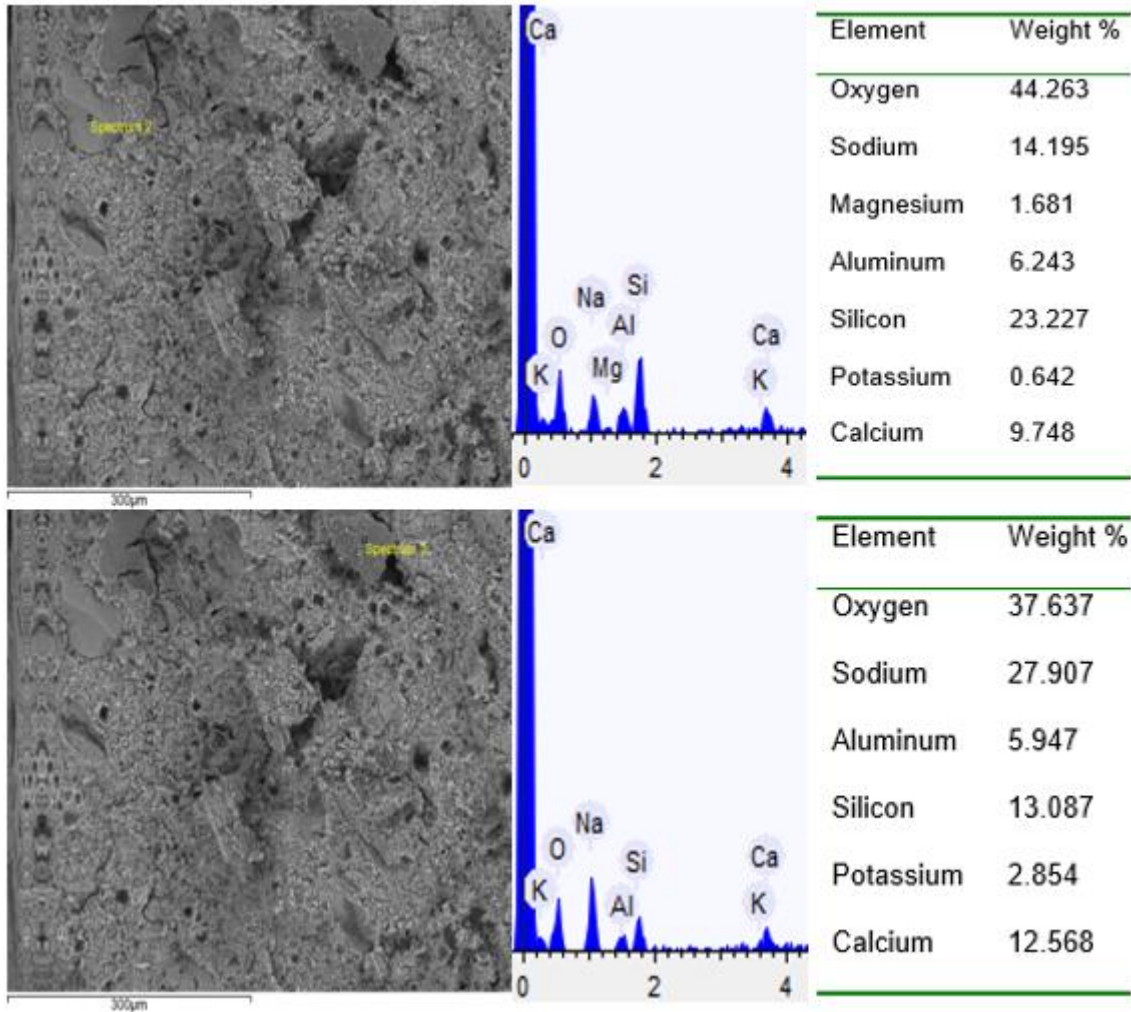


Figura 4 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F2 curado por 28 dias a 50°C.

As Figuras 5 e 6 mostram os mapeamentos das distribuições dos materiais utilizados para a confecção das pastas geopoliméricas. Observa-se que F1 mostrou a melhor proporção entre as matérias primas, comprovando um dos fatores para os melhores resultados, na resistência à compressão, na trabalhabilidade e densidade em relação a formulação do geopolímero F2. Conclui-se, portanto, que houve uma melhor homogeneidade de distribuição dos componentes para F1 e uma dissolução do ativador alcalino mais eficiente, havendo uma alta taxa de geopolimerização.

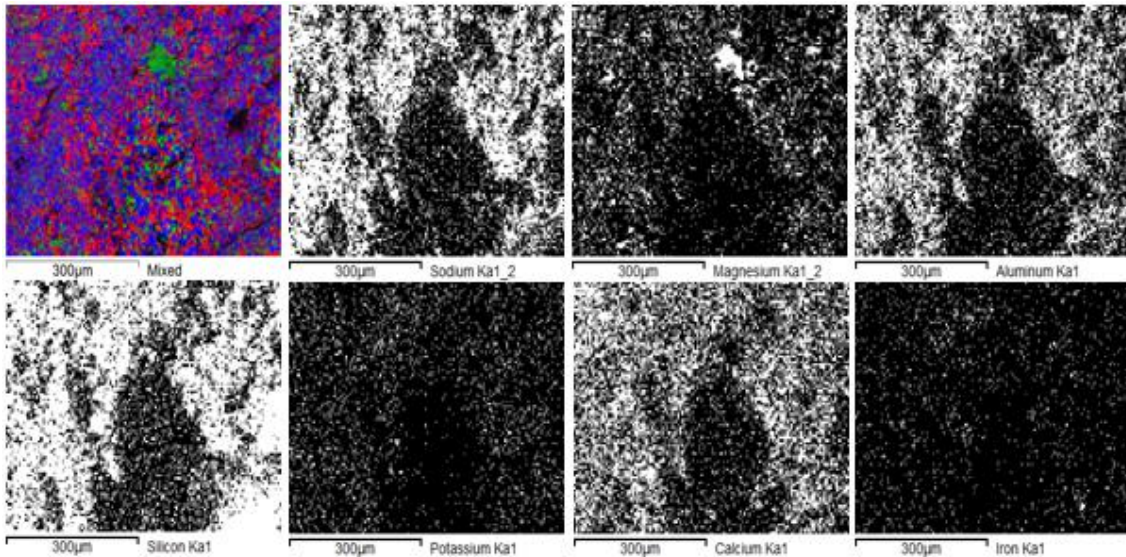


Figura 5 - Mapeamento por EDS no geopolímero F1, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul).

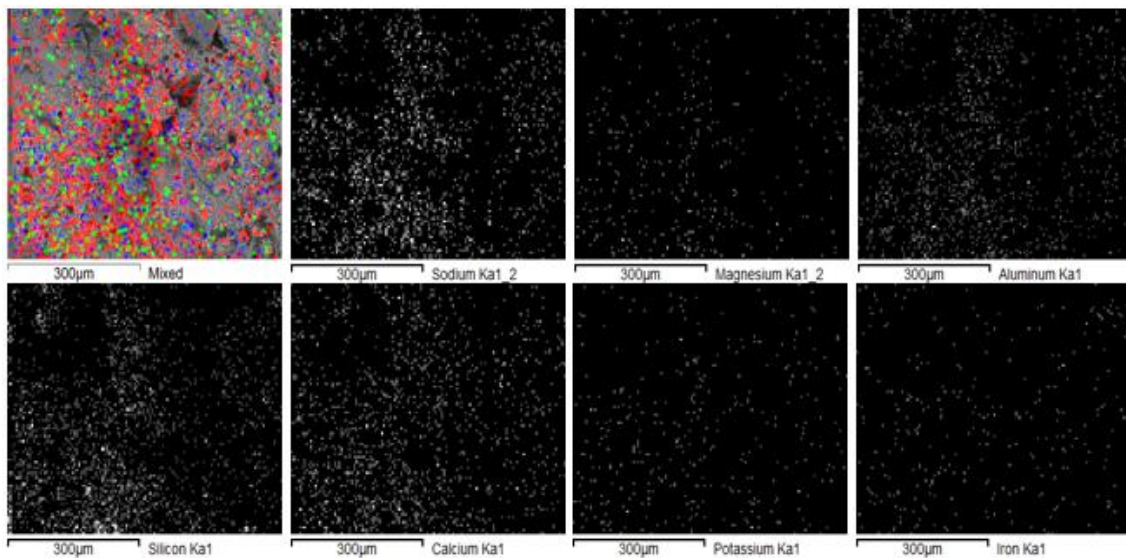


Figura 6 - Mapeamento por EDS no geopolímero F2, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul).

CONCLUSÃO

A análise microestrutural e o mapeamento por EDS dos geopolímeros à base de cinza de olaria, rejeito de tijolo dolomítico e metacaulim permitiu avaliar a homogeneidade de distribuição dos componentes e o grau de geopolimerização das estruturas. A pasta geopolimérica F1 apresentou microestrutura menos porosa, o que refletiu no melhor desempenho mecânico

em relação ao geopolímero F2. Atribui-se a este fato uma melhor proporção das matérias primas, com uma distribuição mais homogênea, ocorrendo uma razão ideal de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, havendo solubilização da estrutura dos aluminossilicatos para a formação da matriz geopolimérica de maneira mais eficiente. O MEV e o EDS confirmaram o melhor desempenho da distribuição dos materiais, através do mapeamento dos elementos.

REFERÊNCIAS

- (1) EMBONG, R. *et. al.* **Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate.** Journal of Cleaner Production, Malasia, v. 112, p. 816-822, Jun. 2015.
- (2) DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications.** 2ª edition, France, 2008.
- (3) CASLTALDELLI, V. N. **Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- (4) PHOO-NGERNKHAM, T. *et. al.* **High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material.** Construction and Building Materials. Tailândia, v. 98, p. 482-488, Ago. 2015.
- (5) NATH, S. K. *et. al.* **Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers.** Construction and Building Materials. India, v. 126, p. 756-765, Mar. 2016.
- (6) MOURA, J. S. **Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico *post-mortem* e metacaulim.** Monografia (Graduação) – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2014.
- (7) DOMBROWSKI, K., BUCHWALD, A., WEIL, M. **The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers,** Journal of Materials Science, v. 42, p. 3033-3043, 2007.
- (8) SKARF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos.** Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.
- (9) LIU, M. Y. J. *et. al.* **Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer**

concrete. India, Construction and Building Materials, v. 120, p. 112-122, Mai. 2016.

**Microstructural analysis of geopolymer developed from wood fly ash,
post-mortem doloma refractory and metakaolin**

ABSTRACT

Geopolymers are one of the widely discussed topics of materials science in recent times due to its vast potential as an alternative binder material to cement. This work aimed to evaluate the microstructure of geopolymers developed from wood fly ash, post-mortem doloma refractory and metakaolin. A preliminary study has been completed and achieved significant results compressive strength: the best formulation of geopolymer paste obtained approximately 25 MPa. Microstructural analysis by scanning electron microscopy, the geopolymer paste, allowed us to verify the homogeneity, distribution of components, and providing evidence of raw materials that do not respond if there was crystalline phase, porosity and density of the structure.

Keywords: geopolymers, wood fly ash, doloma refractory waste, microstructure characterization.