

Análise da síntese do gel N-A-S-H em geopolímeros à base de metacaulim por meio de microscopia eletrônica de transmissão

(Analysis of N-A-S-H gel synthesis in metakaolin-based geopolymers by transmission electron microscopy)

L. M. Costa^{1*}; N. G. S. Almeida¹, F. M. A. Santos¹, P. R. Cetlin¹, M. T. P. Aguiar¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais.

Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais - CEP: 31.270-901

*leoncosta13@gmail.com

Resumo

Materiais álcali-ativados à base de metacaulim, ou geopolímeros, podem desenvolver alta resistência mecânica inicial, estabilidade em temperaturas elevadas e adsorver contaminantes de efluentes industriais. Estas propriedades estão relacionadas à formação do gel N-A-S-H ou K-A-S-H, constituídos por uma estrutura tridimensional de sílica e alumina tetraédricas estabilizadas por um cátion alcalino (Na^+ ou K^+ , respectivamente). Neste contexto, este estudo analisa a síntese do gel N-A-S-H em geopolímero à base de metacaulim por meio de microscopia eletrônica de transmissão. O ativador alcalino foi uma mistura entre solução de NaOH 8 M e silicato de sódio (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$). As análises de microscopia mostram que novas fases constituídas por precipitados esféricos e nano-poros foram formadas na ativação alcalina. Isto indica que ocorreu a síntese do gel N-A-S-H no geopolímero. Fases oriundas do metacaulim também foram detectadas na estrutura do gel.

Palavras chave: geopolímero, metacaulim, gel N-A-S-H, microscopia eletrônica de transmissão

Abstract

Metakaolin-based alkali-activated materials, or geopolymers, can develop high mechanical strength at early ages, stability at high temperatures and adsorb contaminants from industrial wastewaters. These properties are associated to N-A-S-H or K-A-S-H gel formation, which are constituted by three-dimensional structure of silica and alumina tetrahedral stabilized by an alkaline cation (Na^+ or K^+ , respectively). In this context, this study analyses the N-A-S-H gel synthesis in metakaolin-based geopolymer by transmission electron microscopy. The alkaline activator was a mixing NaOH 8M solution with sodium silicate (molar relation $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,2$). The microscopy analysis shows that new phases constituted by spherical precipitates and nano-pores were formed in the alkali activation. This indicates the N-A-S-H gel synthesis in the geopolymer. Phases from metakaolin also were detected in the gel structure.

Keywords: geopolymer, metakaolin, N-A-S-H gel, transmission electron microscopy

INTRODUÇÃO

Materiais álcali-ativados com propriedades aglomerantes, incluindo os geopolímeros, têm sido pesquisados como alternativa ao uso de cimento Portland em determinadas aplicações na construção civil [1], [2]. No processo convencional (*two part mix*), estes materiais são produzidos por meio da mistura de um precursor aluminossilicato de alta reatividade (como metacaulim) em um meio alcalino de alto ou médio pH (sobretudo soluções de NaOH, KOH e silicatos de sódio ou potássio), denominado ativador alcalino [3], [4].

Geopolímeros à base de metacaulim ou cinza volante de baixo teor de cálcio são constituídos principalmente por fases sem ordenamento de longo alcance e com estrutura tridimensional de sílica e alumina tetraédricas estabilizadas pelo cátion oriundo do ativador alcalino (Na^+ ou K^+) [5], [6]. Estas fases são denominadas gel N-A-S-H ou gel K-A-S-H, quando o cátion disponível é o Na^+ ou K^+ , respectivamente. A formação destas fases é fundamental para o desenvolvimento das principais propriedades ou parâmetros de durabilidade dos geopolímeros: como alta resistência mecânica inicial, estabilidade a temperaturas elevadas e capacidade de realizar trocas iônicas e capturar compostos contaminantes em efluentes industriais [7]–[9].

Diferentes métodos podem ser usados para avaliar a formação de N-A-S-H ou K-A-S-H em geopolímeros, tais como difração de raios X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão [4], [10]. O uso de microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite identificar mudanças de estrutura e morfologia das fases do precursor após a ativação alcalina, fornecendo melhores evidências da formação de novas fases na geopolimerização [11], [12]. Neste contexto, este estudo analisa a formação de N-A-S-H em geopolímeros à base de metacaulim utilizando MET, a fim de contribuir no entendimento sobre a estrutura e morfologia das fases originadas na geopolimerização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de geopolímeros foram confeccionadas à base de metacaulim comercial de alta pureza (Metacaulim do Brasil HP Ultra). O metacaulim possui composição química com 51,3 %p de SiO_2 e 38,0 %p de Al_2O_3 e relação molar Si/Al = 1,15. Como ativador alcalino, utilizou-se uma mistura entre solução de NaOH 8M e silicato de sódio alcalino comercial (52,30 %p de H_2O ; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,22$).

A solução de NaOH 8M foi preparada por meio da diluição de lentilhas de NaOH (98 % de pureza) em água deionizada e, em seguida, armazenada em recipiente fechado por 24 horas. Então, esta solução foi adicionada ao silicato de sódio e a mistura resultante foi homogeneizada durante 5 minutos. Este ativador foi então misturado ao metacaulim durante 10 minutos. A proporção entre ativador alcalino e metacaulim foi dosada a fim de atingir relação sólido/líquido (em massa) = 0,71 e as seguintes relações molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,67$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,05$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,29$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 12,25$. As amostras foram moldadas em tubos de PVC com diâmetro interno de 21,6 mm e altura de 42,3 mm, e seladas com fita adesiva e plástico filme. Após 24 horas, as amostras de geopolímero foram desmoldadas e vedadas em plástico filme até 28 dias de idade.

Então, as amostras foram trituradas e maceradas utilizando almofariz e pistilo de porcelana. O material passante na peneira de abertura 38 μm (#400) foi recolhido e dispersado em solução de acetona, em recipiente submetido à agitação em banho ultrassônico por 25 minutos. A amostra foi analisada por MET no Tecnai G2-20 SuperTwin FEI-200 kV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram imagens de MET do geopolímero estudado. Identificou-se a formação de uma nova fase após a geopolimerização, que é constituída por uma estrutura particulada contendo aglomerados esféricos e nano-poros aleatoriamente distribuídos [11], [12]. A presença desta fase pode ser atribuída à formação do gel N-A-S-H e é uma evidência de que ocorreu a geopolimerização.

Partículas lamelares hexagonais, típicas de caulinita não-desidroxilada e muscovita oriundas do metacaulim precursor [12], [13], também foram detectadas na estrutura do gel (Figura 2). Isto indica que impurezas cristalinas do precursor tendem a manter a sua estrutura, não reagindo ou reagindo apenas parcialmente com o ativador alcalino [10], [14], [15]. Estas figuras também destacam a microestrutura heterogênea do geopolímero, indicando que a composição química do precursor e do ativador alcalino, bem como a presença de impurezas cristalinas, exercem um importante papel na microestrutura endurecida deste material [16], [17].

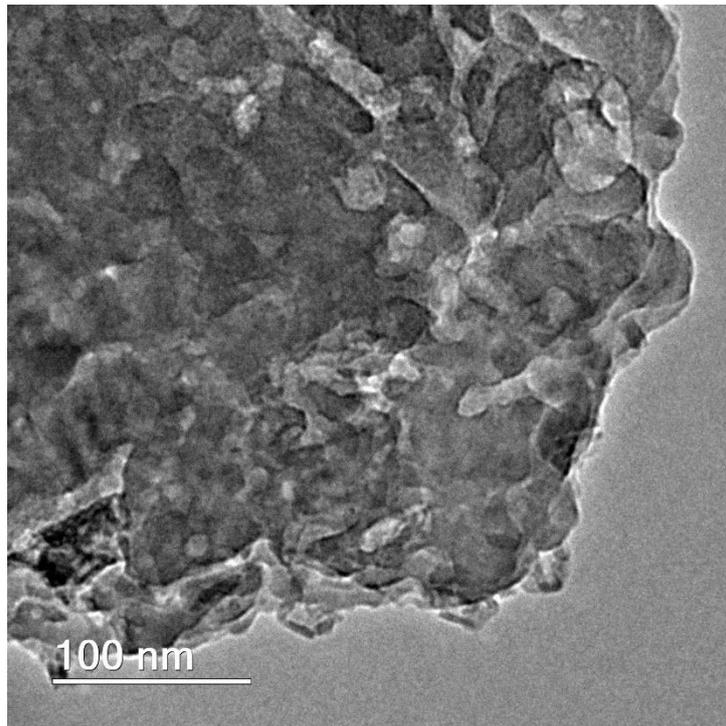


Figura 1 – Imagem de MET do geopolímero indicando a formação de fases com estrutura particulada e nano-poros (gel N-A-S-H).

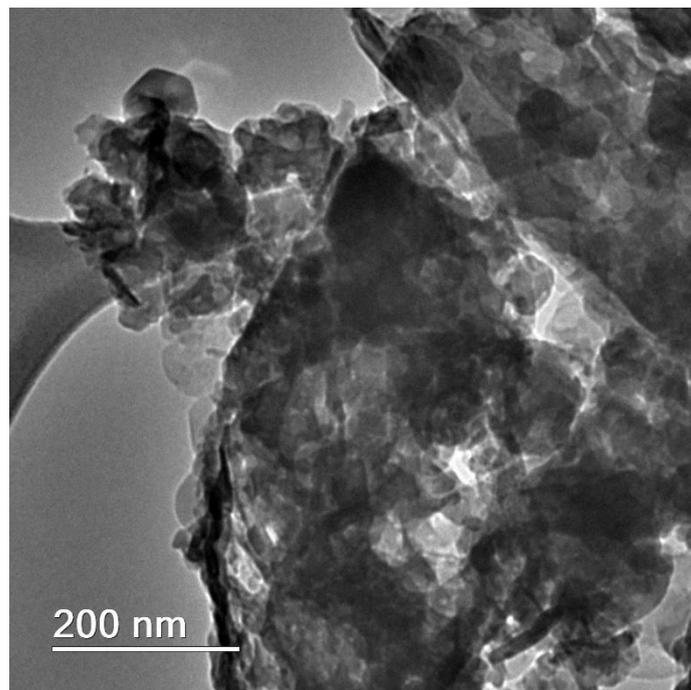


Figura 2 – Imagem de MET da microestrutura do geopolímero, indicando a presença de fases cristalinas oriundas do metacaulim.

CONCLUSÕES

Neste estudo, é possível identificar a ocorrência de geopolimerização e a formação do gel N-A-S-H. Esta fase tende a ter estrutura particulada com aglomerados esféricos e nano-poros aleatoriamente distribuídos. Partículas cristalinas oriundas do metacaulim que não reagiram ou foram parcialmente consumidas pela ativação alcalina também foram detectadas no gel, evidenciando a microestrutura heterogênea característica dos geopolímeros.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científica e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- [1] J. L. Provis, *Cement Concrete Research* 114 (2017) 40.
- [2] J. Davidovits, *Geopolymer: chemistry & applications*, 3rd Edition. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère (2011).
- [3] M. Lizcano, H. S. Kim, S. Basu, M. Radovic, *Journal of Materials Science* 47, 6 (2012) 2607.
- [4] Q. Wan F. Rao, S. Song, R. E. García, R. M. Estrella, C. L. Patiño, Y. Zhang, *Cement Concrete Composites* 79, mai. (2017) 45.
- [5] J. L. Provis, A. Palomo, C. Shi, *Cement and Concrete Research* 78 (2015), 110.
- [6] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernández-Jiménez, *Materiales de Construcción* 64, 315 (2014) 22.
- [7] K. Gao, K. L. Lin, D. Wang, C. L. Hwang, H. S. Shiu, Y. M. Chang, T. W. Cheng, *Construction and Building Materials* 53 (2014) 503.
- [8] R. M. Novais, G. Ascensão, D. M. Tobaldi, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, *Journal of Cleaner Production* 171, out. (2018) 783.
- [9] H. Tanyildizi Y. Yonar, *Construction and Building Materials* 126 (2016) 381.
- [10] L. G. de A. Melo, R. A. Pereira, E. F. C. Pires, F. A. I. Darwish, F. J. da Silva, *Materials Research* 20, supl. 2 (2017) 236.
- [11] N. Belmokhtar, M. Ammari, J. Brigui, L. Ben allal, *Construction and Building Materials* 146 (2017) 621.
- [12] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, *Journal of Colloid and Interface Science* 408, 1 (2013) 43.
- [13] P. Aparicio, E. Galán, G. Valdrè, D. Moro, *Applied Clay Science* 46, 2 (2009) 202.
- [14] S. Kumar, G. Mucsi, F. Kristály, P. Pekker, *Advanced Powder Technology* 28, 3 (2017) 805.
- [15] D. Koloušek, J. Brus, M. Urbanova, J. Andertova, V. Hulinsky, J. Vorel, *Journal of Materials Science* 42, 22 (2007) 9267.
- [16] J. L. Bell, P. Sarin, W. M. Kriven, *Microscopy and Microanalysis* 12, supl. 2 (2006) 738.

[17] H. Yan, C. Xue-Min, M. Jin, L. P. Liu, X. D. Liu, J. Y. Chen, *Microporous and Mesoporous Materials* 161 (2012) 187.