

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ATIVADORES ALCALINOS NA SÍNTESE DE LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS À BASE DE RESÍDUOS DO PROCESSO BAYER

INFLUENCE OF ALKALINE ACTIVATOR CONCENTRATION ON THE SYNTHESIS OF GEOPOLYMERS BASED ON BAYER PROCESS WASTE

Cardoso, L.C.S.¹; Santana, D.O.¹; Souza, M.M.S.^{1*}; Cardoso, M.A.A.¹;
Oliveira, A.T.B.¹; Silva, A.L.M.F.³; Souza, J.A.S.^{2,3}

1. Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
2. Faculdade de Engenharia Química, FEQ – ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil
3. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil
Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

Este estudo investigou o efeito de diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) como ativador na produção de geopolímeros a partir de metacaulim e lama vermelha. A calcinação do caulim a 800°C promoveu a amorfização necessária para a reação de geopolimerização, resultado observado na análise de DRX. Os resultados de resistência à compressão revelaram que concentrações de 10 e 15 mol/L de NaOH proporcionaram os melhores desempenhos, atingindo valores de 14,105 e 29,31 MPa, respectivamente, após 28 dias de cura. Concentrações mais elevadas levaram à formação de poros e carbonatação, comprometendo a resistência. Os resultados indicam que o geopolímero produzido com 15 mol/L de NaOH apresenta grande potencial para aplicações estruturais, oferecendo uma alternativa mais sustentável ao concreto convencional.

Palavra-chave: Concentração; Ativadores; Geopolímeros;

ABSTRACT

This study investigated the effect of different sodium hydroxide (NaOH) concentrations as an activator in the production of geopolymers from metakaolin and red mud. The calcination of kaolin at 800°C promoted the amorphization necessary for geopolymerization, as observed in the XRD analysis. The compressive strength results revealed that concentrations of 10 and 15 mol/L of NaOH provided the best performance, reaching values of 14.105 and 29.31 MPa, respectively, after 28 days of curing. Higher concentrations led to the formation of pores and carbonation, compromising the strength. The results indicate that the geopolymer produced with 15 mol/L of NaOH has great potential for structural applications, offering a more sustainable alternative to conventional concrete.

Keywords: Concentration; Activators; Geopolymers.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a sustentabilidade ambiental impulsionou a busca por materiais de construção mais ecológicos. Os geopolímeros emergem como uma alternativa promissora, oferecendo um ciclo de vida mais sustentável em comparação aos materiais tradicionais. Seu processo de produção, que demanda menos água e pode ser integrado a fontes de energia renovável, reduz significativamente a pegada de carbono, além disso, a utilização de resíduos industriais como matéria-prima minimiza a extração de recursos naturais e o descarte em aterros sanitários.^[1]

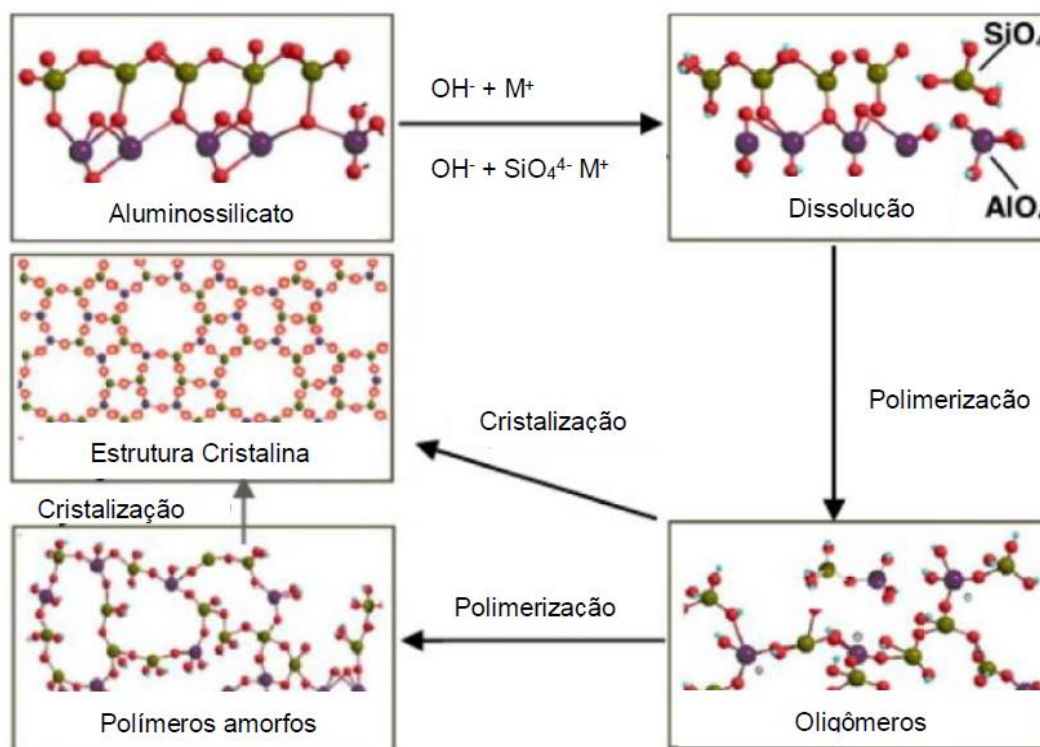
Os Geopolímeros são baseados na química de ligantes inorgânicos ativados por álcalis e são considerados uma solução de alto potencial para reduzir a emissão de CO₂, no domínio dos materiais de construção. Na década de 1970, Davidovits cunhou o termo “geopolímero” e desenvolveu a ideia de um polímero inorgânico com rede amorfa altamente reticulada que resultou a reação de hidroxilação e policondensação do caulim termicamente ativado (metacaulim) em solução alcalina.^[2]

A Transformação térmica do caulim ocorre primeiramente na faixa de 400°C, onde há uma desidratação nesta etapa, a água intercalada e a água de estrutura presentes no caulim são removidas. Entre 500 e 700°C, ocorre a dehidroxilação, na qual grupos hidroxila (OH) são removidos da estrutura da caulinita, convertendo-a em metacaulim. Este processo é essencial, pois transforma a caulinita em uma forma mais reativa e adequada para a síntese de geopolímeros.

Esses materiais são produzidos em uma ampla faixa de temperaturas, a partir de fontes de aluminossilicatos (precursores) como minerais naturais, argilas calcinadas ou resíduos industriais. A ativação desses precursores é realizada através da adição de soluções alcalinas, geralmente contendo silicatos e hidróxidos de sódio, que fornecem os cátions alcalinos necessários para a reação de polimerização.^[3]

A ativação alcalina promove uma alteração fundamental na estrutura do aluminossilicato, pois num intervalo de tempo curto, a estrutura plana hexagonal do filo-silicato, que são predominantes em argilas do tipo caulinitas, vai transformar-se numa estrutura espacial, típica de um tecto-silicato, pois os ânions tetraédricos de SiO₄ e AlO₄ vão ligar-se, alternadamente, compartilhando todos os oxigênios dos vértices. A Figura 1 evidencia o esquema de geopolimerização.^[4]

Figura 1: Esquema da reação de geopolimerização por meio ativação alcalina



Fonte: Valente, Sambucci e Sibai ^[4]

A quantidade de ativador deve ser suficiente para neutralizar a carga negativa dos tetraedros de alumínio (AlO_4^-), garantindo o balanceamento de cargas com os cátions de sódio (Na^+) ou potássio (K^+), porém, o excesso de ativador pode levar à formação de carbonato em contato com o ar, comprometendo as propriedades do material ^[5].

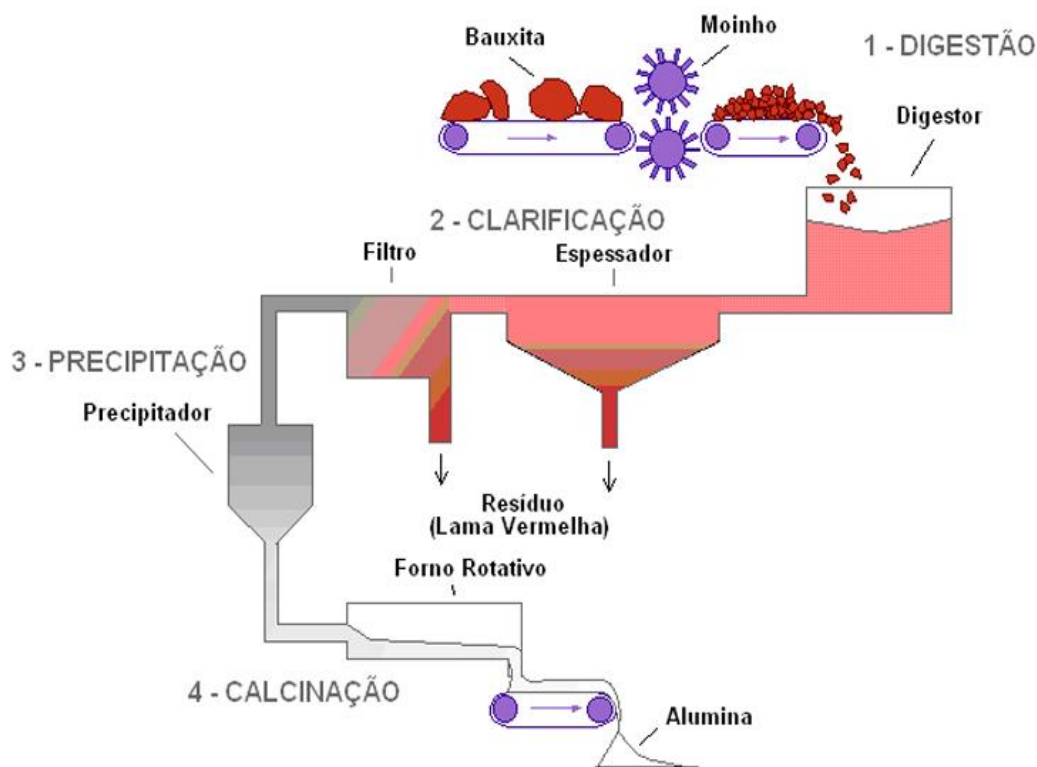
Por outro lado, a razão entre sílica (SiO_2) e óxidos de sódio ou potássio também exerce um papel fundamental na reação de polimerização. Aumentar a concentração de Na_2O ou K_2O , através da adição de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, geralmente resulta em um aumento da resistência mecânica, uma vez que a cinética da reação é favorecida por valores de pH mais elevados. Entretanto, uma baixa concentração desses óxidos pode diminuir o pH e comprometer a eficiência da reação. ^[6]

O desenvolvimento de geopolímeros utilizando a lama vermelha, proveniente do processo Bayer, se mostra promissor como uma alternativa sustentável para a construção civil. Ao valorizar um resíduo industrial, essa tecnologia contribui para a redução de passivo ambiental e a diminuição da exploração de recursos naturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A lama vermelha utilizada neste trabalho foi proveniente da refinaria de alumina Hydro Alunorte SA. Resíduo gerado na cadeia de produção da alumina na etapa de clarificação do processo Bayer, a lama vermelha também é chamada de resíduo de bauxita (RB), as etapas do processo estão especificadas na Figura 2.

Figura 2: Fluxograma e esquema do processo bayer



Fonte: WAO [8]

A lama vermelha atuou como fonte de aluminossilicato para a síntese geopolimérica, além desse precursor foi utilizando também o caulim soft originário da mina Imerys rio capim sendo tirado da camada da formação Ipixuna localizada abaixo da cama de caulim Flint (Duro). Para maior reatividade o caulim foi calcinado em uma temperatura de 800°C durante duas horas.

O ativador utilizado na síntese geopolimérica foi uma solução composta por hidróxido de sódio (NaOH) micro perla (Neon, 97% pureza) e silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) (Manchester Química do Brasil S.A., SiO₂/Na₂O = 3,2). As concentrações dos ativadores tais como a proporção das soluções estão evidenciadas na Tabela 1:

Tabela 1: Concentração molar e proporções da solução ativadora

Ativador	NaOH (Mol/Litro)	Na ₂ SiO ₃ (Mol/Litro)
Concentração solução 1	10	10
Concentração solução 2	15	10
Concentração solução 3	30	10
Concentração solução 4	40	10
Proporção NaOH/ Na ₂ SiO ₃	1:3 em massa de solução	

Fonte: Autor

Foi realizado de difração de raios-X afim de se obter informações cristalográficas sobre os precursores: caulim in natura e caulim calcinado a 800°C, além da fluorescência de raio-x para obtenção das porcentagens de óxidos presentes. Após o resultado dos ensaios foi confeccionado um geopolímero (A) com as relações de óxidos evidenciados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição formulada entre a Lama Vermelha e o metacaulim para obtenção do geopolímero

Geopolímero	Metacaulim (%)	Lama Vermelha (%)	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
A	90	10	2,03

Fonte: Autor

As misturas foram homogenizadas em misturador mecânico e moldadas em cilindros de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. A cura ocorreu em ambiente controlado a 28°C e umidade relativa controlada. Após períodos de cura de 1, 7, 28 e 60 dias, os corpos de prova foram ensaiados à compressão em prensa Emic SSII300.

Também foram avaliadas as propriedades físicas do geopolímero como a Densidade, Absorção de água e porosidade podendo os ativadores influenciarem na porosidade final do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta o resultado do ensaio de Fluorescência de Raio-x da lama Vermelha e metacaulim.

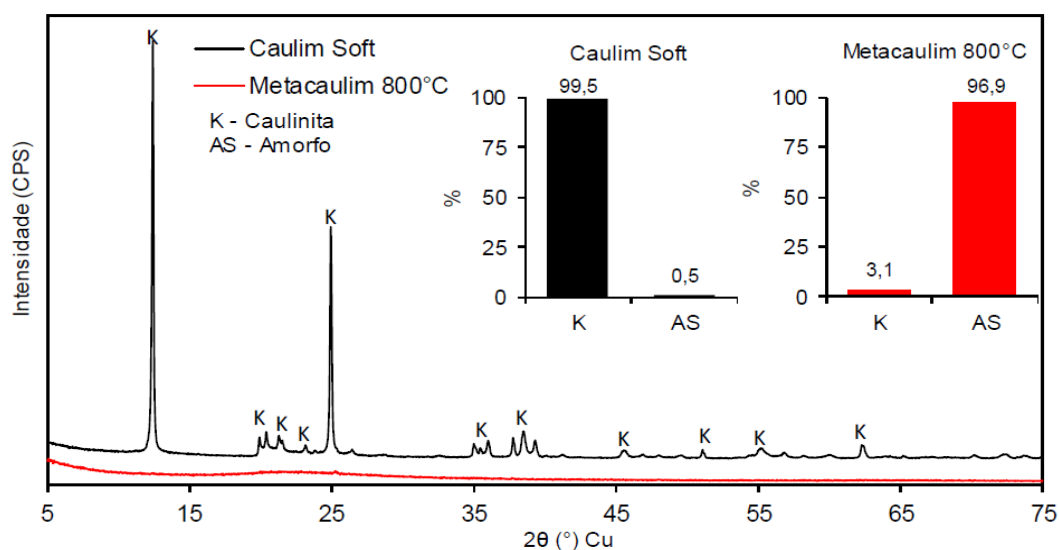
Tabela 3: Composição química em porcentagem de massa da lama vermelha e metacaulim

Óxidos	(%) Lama vermelha	(%) Metacaulim
Al_2O_3	32,22	43,58
SiO_2	21,904	53,36
CaO	3,697	0
Fe_2O_3	23,977	0,6
Na_2O	9,321	0,33
TiO_2	3,139	1,51
P_2O_5	0,554	0,130
Outros	5,188	0,49

A análise química dos precursores revelou um teor elevado de Si e Al, elementos essenciais para a formação de geopolímeros. Esses resultados corroboram com os dados obtidos nos ensaios de resistência à compressão, que demonstraram um aumento gradual da resistência com o tempo de cura, indicando a ocorrência da reação de polimerização.^[9]

A Figura 3 mostra o Difratoograma do caulim in natura e calcinado após 2 horas sobre uma temperatura de 800°C. A calcinação do caulim soft a 800°C por 2 horas induziu uma desordenação estrutural significativa, transformando a fase cristalina original em uma fase amorfa característica do metacaulim.

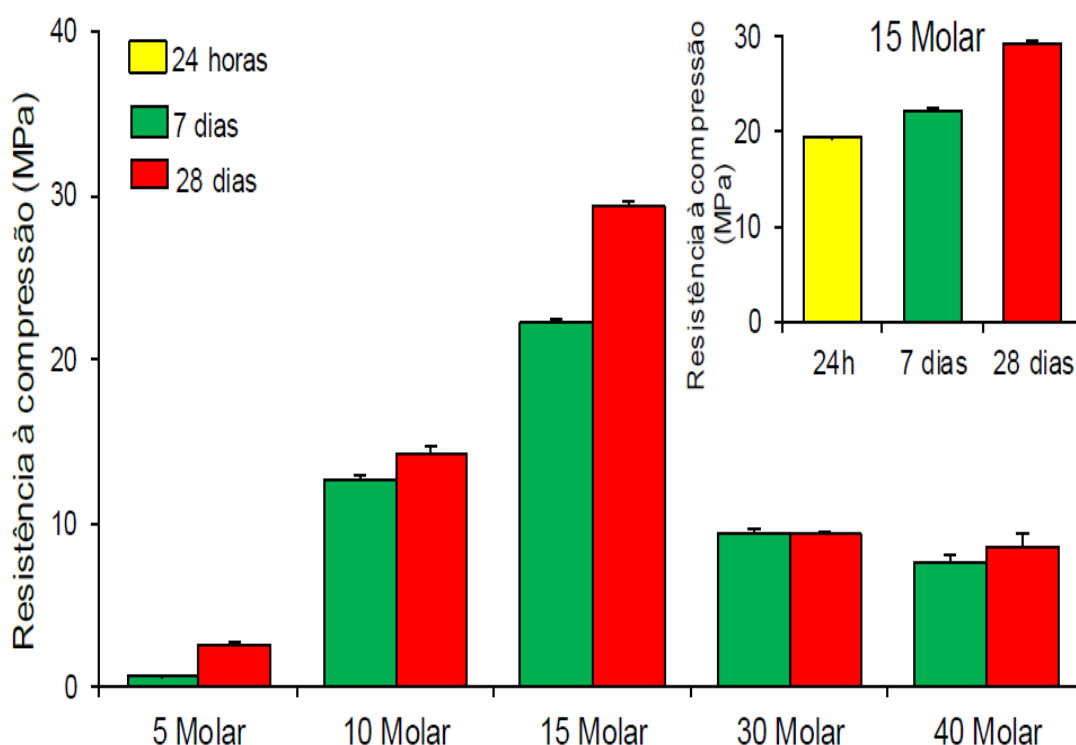
Figura 3: Difratograma do caulim in natura e metacaulim



Essa transformação é crucial, pois a estrutura amorfa do metacaulim proporciona uma maior área superficial e, conseqüentemente, uma maior reatividade, facilitando a participação do alumínio e do silício na reação de geopolimerização.

Os resultados do ensaio de resistência a compressão estão expressos no Gráfico 1, com tempo de cura de 7 e 28 dias, onde foram sintetizados com concentrações de 5, 10, 15, 30 e 40 Mol/Litro (Molar) de NaOH como ativador. O Gráfico também apresenta o resultado de resistência a compressão para o geopolímero sintetizado a 15 molar de NaOH para os tempos de 24 horas, 7 e 28 dias de cura a temperatura ambiente.

Gráfico 1: Influência da concentração molar de NaOH



geopolímero sintetizado com 10 e 15 molar de NaOH apresentaram alta resistência a compressão, atingindo valores de 14,105 e 29,31MPa respectivamente com 28 dias de cura a temperatura ambiente. Os geopolímeros sintetizados com 5, 30 e 40 molar de NaOH apresentaram baixa resistência a compressão em comparação aos geopolímeros sintetizados a 10 e 15 molar.

O excesso de hidróxido de sódio, além de induzir a carbonatação, promove a formação de poros devido à liberação de hidrogênio gasoso durante a reação, comprometendo a densidade e a resistência mecânica do material. A alta alcalinidade do meio, promovida pelo excesso de hidróxido de sódio, induz uma cinética de reação acelerada, resultando em uma cura rápida e incompleta, com formação de uma estrutura geopolimérica menos densa e com menor grau de polimerização.^[11]

A Tabela 4 mostra o resultado dos ensaios de absorção de água, densidade e porosidade para o geopolímero com melhor desempenho mecânico.

Tabela 4: Porosidade e Absorção do geopolímero A

Propriedades	Resultados
Densidade (g/cm ³)	1,68
Absorção de água (%)	18,41
Porosidade (%)	25,04

A densidade do geopolímero está ligada ao seu grau de geopolimerização. Quanto maior o grau de geopolimerização maior será a densidade. Segundo estudos já realizados uma faixa de densidade ideal está num intervalo de 1,4 a 1,7 g/cm³.^[12]

CONCLUSÕES

Pela pesquisa conclui-se que o geopolímero a base de metacaulim e Lama vermelha com razão de 2,03 de SiO₂ /Al₂O₃ apresentou melhor resistência a compressão quando sintetizado com NaOH em concentração de 15 Molar, Concentrações de 30 e 40 molares interferiram na reação gerando geopolímeros com baixa resistência a compressão.

O geopolímero sintetizado a temperatura ambiente com ativador em composição de 15 molar de hidróxido de sódio e 10 molares de silicato de sódio alcalino apresentou-se como uma alternativa promissora para suprir a demanda na área cimentícia, atingindo resistência superior à de concretos convencionais à base de cimento Portland.

Além disso, os geopolímeros foram produzidos com baixa emissão de CO₂, quando comparados aos cimentos convencionais, contribuindo significativamente para a redução da pegada de carbono da construção civil. Outras vantagens incluem sua alta durabilidade, resistência a agentes agressivos e potencial para o uso de resíduos industriais como matéria-prima, tornando-o um material mais sustentável e versátil.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, Lais Amaral; NOGUEIRA, Arissa. O uso de geopolímeros como alternativa sustentável na construção civil. *Projectus*, v. 3, n. 4, p. 18-29, 2018. Disponível em: https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=O+USO+DE+GEOPOL%C3%8DMEROS+COMO+ALTER+NATIVA+SUSTENT%C3%81VEL+NA+CONSTRU%C3%87%C3%83O+CIVIL&btnG=. Acesso em: 06 jul. 2024.
- [2] FAVIER, A.; HOT, J.; HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. Rheology of geopolymer: comparative study between Portland cement and metakaolin based geopolymer. In: ROUSSEL, N.; BESSAIES-BEY, H. (Eds.). *Rheology and processing of Construction Materials – 7th RILEM International Conference on Self-Compacting Concrete and 1st RILEM International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials*. RILEM Publications SARL, 2013. p. 49-56.
- [3] Davidovits, J. *Geopolymer Chemistry e Aplication*. 2. ed. Saint-Quentin: Institute Geopolymere; Polymers and Geopolymers. 2008; p.9
- [4] VALENTE, Marco; SAMBUCCI, Matteo; SIBAI, Abbas. Geopolymers vs. Cement Matrix Materials: how nanofiller can help a sustainability approach for smart construction applications.: a review. *Nanomaterials*, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 1-34, 5 ago. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano11082007>.

[5] KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. Minerals Engineering, 20 (2007) 1261–1277.

[6] OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H.. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. Conference on Constitution and Building Technol International, 2008.

[7] Filho, Silva. (2007). Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas.

[8] WAO – World Aluminium Organization, <http://www.world-aluminium.org> . Acessado em junho de 2024.

[9] BRANDÃO, Luis Felipe Alencar. Influência da temperatura de síntese do metacaulim para uso em pastas geopoliméricas. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém, 2022.

[10] MEDRI, V.; FABBRI, S.; DEDECEK, J.; SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; VACCARI, A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. Appl. Clay Sci. v.50, p.538–545, 2010.

[11] Narayanan A. An Experimental Investigation on Flyash-based Geopolymer Mortar under different curing regime for Thermal Analysis. Energy and Buildings. 2017; 138:539-545.

[12] WONG, Leong Sing. Durability Performance of Geopolymer Concrete: a review. Polymers, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 868-898, 23 fev. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14050868>.