



UTILIZAÇÃO DE MATRIZES GEOPOLIMÉRICAS PARA ABSORÇÃO DE GASES TÓXICOS

Silva, G.B.¹; Souza Jr, F.G.^{1,2}; Maranhão, F.S.¹; Brandão, D.S.²; Araújo, K.V.¹; Peçanha, T.N.¹; Santos, R.K.S.¹; Resende, J.D.G.¹; Almeida, L.M.P.¹

1. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) – UFRJ.

gabrielbsilva94@gmail.com, fernando_gomes@ima.ufrj.br,
drfabiola.sma@gmail.com, karinevelasco@ima.ufrj.br,
thiagonp014@gmail.com, kellyraynara1023@gmail.com,
jeandutra@eq.ufrj.br, laumartins1@live.com.

2. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) – UFRJ. danielesb29@gmail.com.

RESUMO

Geopolímeros são materiais inorgânicos formados por estruturas tridimensionais de aluminossilicato, obtidos pela reação de precursores com soluções alcalinas. Durante a síntese, ocorre a solubilização dos aluminossilicatos em meio básico, gerando unidades monoméricas ortosialato que se policondensam, formando uma rede tridimensional. A incorporação de nanomateriais, como nanotubos de carbono (NTCs) e magnetita (Fe_3O_4) pode melhorar as propriedades dos geopolímeros. Geopolímeros porosos, preparados com agentes expansores como peróxido de hidrogênio, têm aplicação em sorção de gases, como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), um poluente tóxico. Este estudo avaliou geopolímeros padrão e nanomodificados para sorção de H_2S , observando que o material puro apresentou maior capacidade absorptiva, enquanto a modificação com NTCs e Fe_3O_4 reduziu a porosidade e, conseqüentemente, a eficiência. Contudo, o geopolímero com magnetita apresentou desempenho superior ao com NTCs devido à menor obstrução dos poros. Espectros de EDS confirmaram a absorção de H_2S pelos materiais geopoliméricos.

Palavras-chave: geopolímero, magnetita, nanotubo de carbono, sorção.

INTRODUÇÃO

Geopolímeros são materiais poliméricos inorgânicos com cadeias constituídas por moléculas minerais ligadas entre si por meio de ligações covalentes. São formados por estruturas tridimensionais de aluminossilicato, podendo apresentar natureza amorfa ou cristalina. Podem ser obtidos por meio da reação de um aluminossilicato precursor com uma solução alcalina concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). O processo de cura pode ocorrer em temperatura ambiente ou elevada (1–5).

A solubilização dos aluminossilicatos em meio básico resulta na produção de unidades monoméricas ortossilato. Estas espécies se combinam entre si através de reações de policondensação, que consiste na condensação sucessiva de grupamentos funcionais presentes nos monômeros. Assim, ocorre a formação de ligações poliméricas Si-O-Al, a eliminação de subprodutos e o surgimento de uma rede de gel. Conforme as redes vão se organizando, forma-se uma estrutura tridimensional (1,3,5–7).

A incorporação de nanomateriais pode aprimorar as propriedades dos geopolímeros, como a resistência mecânica, devido à sua elevada área superficial. Atualmente, materiais como nanotubos de carbono (NTCs) e magnetita (Fe_3O_4) têm sido estudados como nanomateriais promissores para a estrutura do concreto geopolimérico (8,9).

Além da nanomodificação, os geopolímeros podem ser preparados com morfologia porosa, podendo ser aplicados como estruturas sorventes e filtrantes. Um dos métodos usados para a produção de geopolímeros porosos consiste na geração de substâncias gasosas na pasta pré-geopolimérica durante a síntese, por meio de agentes de expansão, que sofrem decomposição térmica ou química. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pode ser usado como um agente de expansão, pois ao se decompor, produz gás oxigênio (O_2) no meio reacional (10,11).

Considerando suas propriedades descontaminantes, o geopolímero pode ser utilizado na sorção de gases tóxicos, como sulfeto de hidrogênio (H_2S). O

H₂S é um poluente de alta periculosidade para a saúde humana. A exposição constante pode ser prejudicial para os sistemas nervoso, respiratório e cardiovascular. Elevadas concentrações do gás sulfídrico podem resultar em mortes súbitas. Aluminossilicatos como as zeólitas e os geopolímeros, têm sido utilizados como sorventes sólidos para o H₂S. Estes materiais são conhecidos pela sua alta porosidade e área superficial (12–14).

Neste trabalho foram produzidos materiais geopoliméricos padrões e nanomodificados com NTCs e Fe₃O₄, para avaliação da sua estrutura química e capacidade de sorção do gás sulfídrico.

MATERIAIS E MÉTODOS

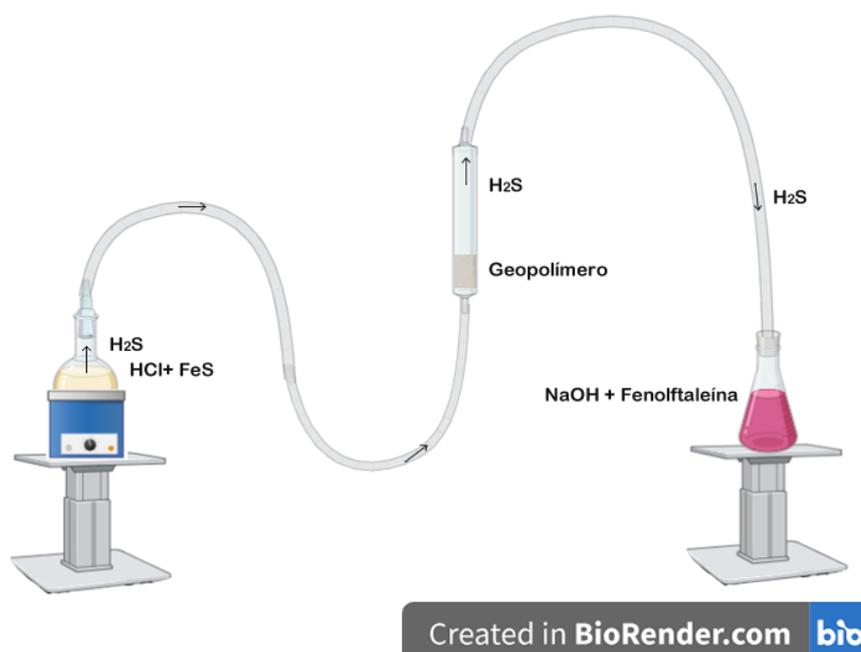
O geopolímero padrão foi produzido a partir de 100 g de metacaulinita adicionados em 55 mL de NaOH 12 mol/L. A pasta pré-geopolimérica formada ficou sob agitação por 10 min e adicionou-se 20 mL de H₂O deionizada. Após isso, foram adicionados 1,3 mL de H₂O₂ 30% e a pasta permaneceu sob agitação por mais 10 min. A pasta produzida foi vertida em moldes de poli(cloreto de vinila) (PVC), com as dimensões de 28 cm X 56 cm, e levadas para a estufa para cura térmica em 60 °C por 24 h. Ao fim da cura térmica, o material foi retirado da estufa e posto para cura em temperatura ambiente por mais 48 h.

O preparo dos geopolímeros nanomodificados com NTCs tratados previamente com uma mistura sulfonítrica (H₂SO₄/HNO₃) consistiu na adição de 0,1% do nanomaterial em relação à massa de metacaulinita na solução de NaOH 12 mol/L. A suspensão alcalina foi agitada por 10 min para permitir a dispersão dos NTCs. Posteriormente, a geopolimerização foi realizada seguindo os procedimentos relatados anteriormente. Para a produção dos geopolímeros nanomodificados com Fe₃O₄, também foi utilizada a metodologia da síntese dos geopolímeros padrões, porém com a inclusão da etapa relacionada à adição de 2,0% de magnetita em relação ao aluminossilicato precursor na pasta geopolimérica. Ambos nanocompósitos foram submetidos à cura térmica e em temperatura por 24 h.

As análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para observar os grupos funcionais presentes nos materiais geopoliméricos produzidos. O espectro da amostra foi obtido através de um equipamento Frontier FT-IR PerkinElmer, utilizando ATR com uma resolução de 4 cm^{-1} , em uma faixa de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Os resultados obtidos foram em média de 20 varreduras.

Os testes de sorção foram realizados utilizando um sistema fechado que continha um balão de fundo chato sobre uma manta de aquecimento (Figura 1). Uma conexão para mangueira de silicone no balão o conectava à uma coluna de vidro contendo as amostras que seriam analisadas. Os testes foram realizados em triplicata e foram utilizados 0,5 g de geopolímero em cada ensaio. A coluna de vidro estava conectada com outra mangueira de silicone a uma pipeta Pasteur de vidro em um Erlenmeyer com uma solução de NaOH com fenolftaleína. A solução alcalina foi utilizada para que o gás que não fosse sorvido pelo geopolímero, fosse dissolvido nela e assim inativado.

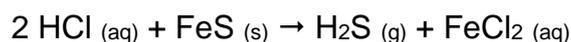
Figura 1. Esquema ilustrativo do sistema para o teste de sorção de H_2S



Fonte: Criado com Biorender

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) foi produzido no balão de fundo chato do sistema citado anteriormente, através da reação de ácido clorídrico (HCl) 37% com sulfeto ferroso (FeS). Foram utilizados 0,08 g de FeS e 1,8 mL de HCl. O balão foi aquecido em uma manta durante todo o processo de sorção, para que acelerasse a formação do gás e permitisse a sua expansão pelo sistema. O ensaio foi realizado por 80 min. Após a adição dos reagentes, aguardou-se 20 min para que ocorresse a reação entre os precursores. Após esse tempo, iniciou-se a pesagem a cada 10 min da coluna de vidro com a amostra em uma balança analítica, para verificar a massa do contaminante absorvido pela matriz geopolimérica. O cálculo para obtenção da massa de H₂S absorvida pelos geopolímeros durante o teste, foi realizado através da diferença entre a massa da coluna com a amostra pesada a cada intervalo de tempo e a massa inicial da coluna com a amostra.

A produção de H₂S foi realizada por meio da reação entre HCl e FeS (A). A quantidade de H₂S produzida foi de 34 mg, baseada nos cálculos estequiométricos realizados. O HCl foi o reagente em excesso, e o FeS foi o reagente limitante. Considerando a alta toxicidade do gás em maiores concentrações, foi estabelecida uma baixa quantidade de gás produzido para este teste.



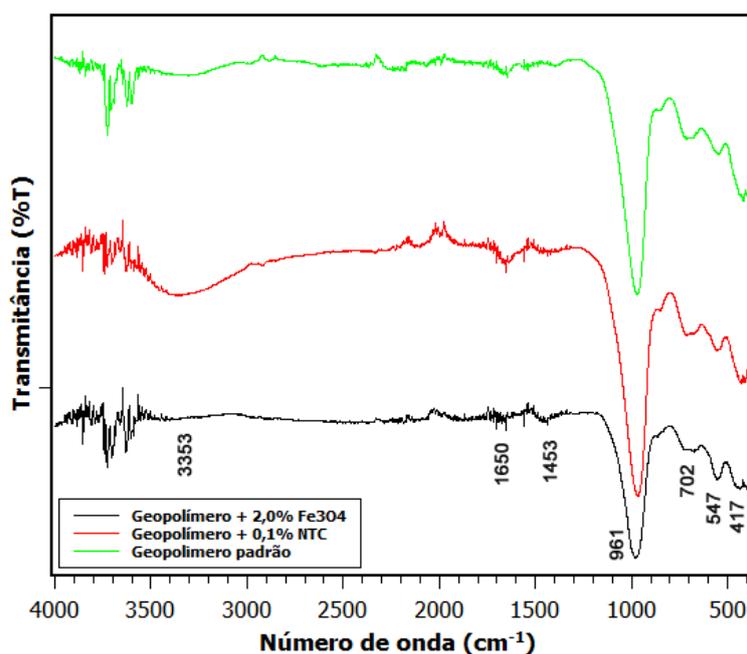
(A)

As análises de Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas após os testes de sorção, utilizando um Quantax Esprit XFlash 6160 para Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), localizado no Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 estão apresentados os espectros FTIR das amostras usadas neste trabalho. As bandas centradas em 417 e 547 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento das ligações Fe-O, devido à presença de óxidos de ferro no aluminossilicato precursor e da magnetita; as bandas em 702 cm^{-1} referem-se à flexão tetraédrica Si-O e Al-O, evidenciando a formação da cadeia geopolimérica; 961 cm^{-1} para as vibrações de estiramento Si-O-Si e Si-O-Al; em 1453 cm^{-1} para o alongamento assimétrico O-C-O, referente ao CO_2 atmosférico adsorvido na superfície geopolimérica, resultando na formação de carbonatos por meio da reação com o NaOH. Deve-se destacar uma maior intensidade para as bandas 1650 e 3353 cm^{-1} no geopolímero modificado com NTC, relacionadas com vibrações de estiramento e flexão de ligações O-H (2,5,6,10,15,16).

Figura 2. FTIR dos geopolímeros padrão e nanomodificados

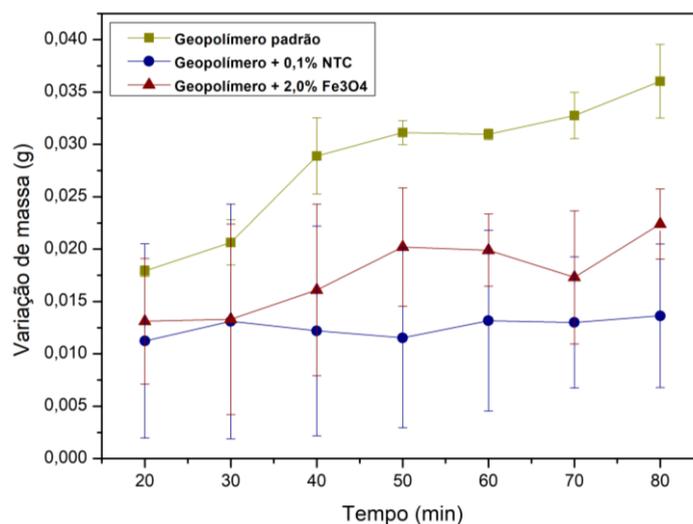


Fonte: Elaborado pelo autor

Com os resultados apresentados na Figura 3, é possível observar que o geopolímero padrão apresentou maior capacidade de sorção do gás sulfídrico

em relação aos nanocompósitos. O geopolímero puro é um material promissor para absorção deste gás tóxico. Estudos indicam que o gás é absorvido pela cadeia geopolimérica, resultando na formação de uma nova estrutura química, similar ao mineral cancrinita, que possui enxofre na sua composição (13,17).

Figura 3. Resultados do teste de sorção



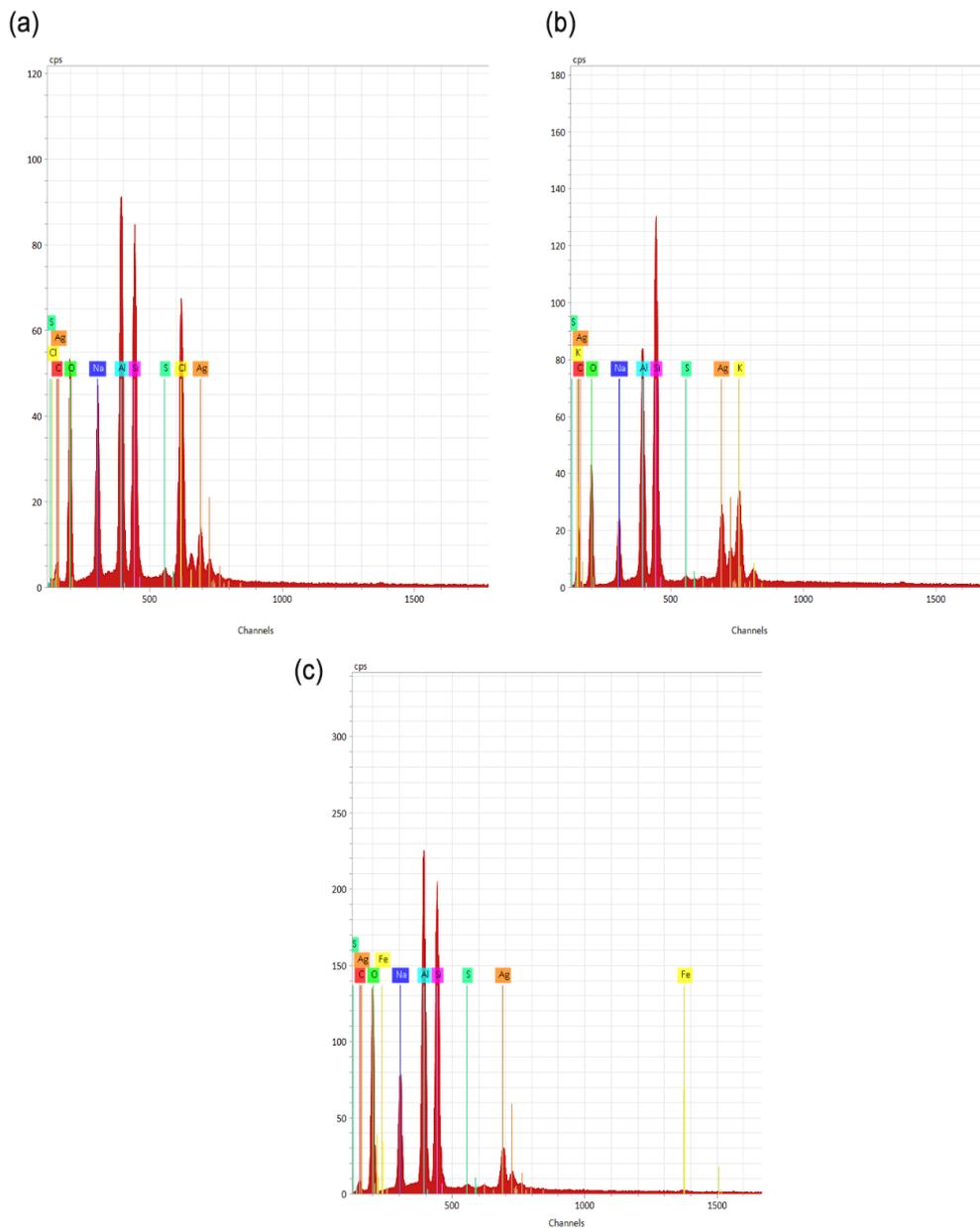
Fonte: Elaborado pelo autor

A redução da capacidade de sorção do geopolímero carregado com 0,1% de NTC está relacionada com a boa dispersão do nanomaterial tratado com mistura sulfonítrica, resultando na diminuição da porosidade total do material, consequentemente comprometendo a passagem do sulfeto de hidrogênio pelo geopolímero (8,18).

O geopolímero modificado com 2,0% de Fe₃O₄ também apresentou uma capacidade de sorção mais baixa que o geopolímero padrão. As nanopartículas de magnetita tendem a entrar nos poros formados no geopolímero, preenchendo-os e reduzindo a sua área superficial. Apesar disso, este material apresentou maior capacidade de sorção que o geopolímero com NTC. Isto pode estar relacionado com a má dispersão dos nanomateriais na matriz geopolimérica, que ao se aglomerarem não comprometem completamente a porosidade do geopolímero e as suas propriedades absorptivas (8,10,13).

Os espectros de EDS (Figura 4) das amostras permitem observar a presença do elemento de enxofre na composição dos materiais, podendo indicar a absorção do gás sulfídrico pela matriz geopolimérica.

Figura 4. EDS pós-sorção do geopolímero padrão (a), do geopolímero nanomodificado com 0,1% NTC (b) e do geopolímero nanomodificado com 2,0% Fe_3O_4 (c)



Fonte: Elaborado pelo autor

CONCLUSÃO

O geopolímero pode ser considerado um material promissor para a sorção de gás sulfídrico. A modificação da matriz geopolimérica com nanopartículas pode influenciar na sua capacidade de sorção, pois compromete a porosidade do material, dificultando a permeabilidade do gás e a interação com os sítios ativos responsáveis pela absorção. A dispersão e o percentual de nanomateriais são fatores relevantes para a modificação de geopolímeros.

AGRADECIMENTOS

Às seguintes agências de financiamento pelo seu generoso apoio e bolsas de estudo: Agência Nacional de Petróleo (PRH 16.1), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 440090/2022-9 BRICS, 302508/2022-8 PQ-1D, 446377/2023-6 SiBEN, 402901/2023-1 Universal, 441135/2023-4&201304/2024-4 CoopInternacional), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Finance Code 001), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ E-26/210.800/2021 Energia, E-26/211.122/2021 COVID, E-26/210.511/2021 ConBraPA2022, E-26/201.154/2021 CNE, E-26/210.080/2023 Thematic, E-26/210.806/2023 ConBraPA2024, E-26/210.267/2023 SiBEN, E-26/210.080/2023 Microplásticos), e REPSOL IMA 25485.

REFERÊNCIAS

1. DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. *Journal of Thermal Analysis*, v. 35, n. 2, p. 429–441, 1989.
2. DAVIDOVITS, J. *Geopolymer Chemistry and Applications*. 5th ed. Saint-Quentin, France: J. Davidovits, 2020. 680 p.
3. DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.
4. TCHAKOUTE KOUAMO, H.; ELIMBI, A.; MBEY, J. A.; NGALLY SABOUANG, C. J.; NJOPWOUO, D. The effect of adding alumina-oxide to

- metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 960–969, 2012.
5. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. *Journal of Ceramic Science and Technology*, v. 8, n. 3, p. 335–350, 2017..
 6. WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 268, n. 1–3, p. 1–6, 2005.
 7. SILVA, G. B.; DA SILVEIRA MARANHÃO, F.; DE SOUZA, F. G.; PAL, K.; MIDDEA, A.; LIMA, R. C.; et al. Artificial Chrysocolla with Catalyst Nanomodified with Copper and Zinc. *Topics in Catalysis*, v. 67, p.86-102, 2023.
 8. XU, Z.; HUANG, Z.; LIU, C.; DENG, H.; DENG, X.; HUI, D.; et al. Research progress on key problems of nanomaterials-modified geopolymer concrete. *Nanotechnology Reviews*, v. 10, n. 1, p. 779–792, 2021.
 9. AHMED, H. U.; MOHAMMED, A. S.; FARAJ, R. H.; QAIDI, S. M. A.; MOHAMMED, A. A. Compressive strength of geopolymer concrete modified with nano-silica: Experimental and modeling investigations. *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, e01036, 2022.
 10. MARANHÃO, F. D. S.; GOMES, F.; THODE, S.; DAS, D. B.; PEREIRA, E.; LIMA, N.; et al. Oil spill sorber based on extrinsically magnetizable porous geopolymer. *Materials*, v. 14, n. 19, p. 1–11, 2021.
 11. BAI, C.; COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceramics International*, v. 44, n. 14, p. 16103–16118, 2018.
 12. JAFARI, M. J.; ZENDEHDEL, R.; RAFIEEPOUR, A.; NAKHAEI POUR, M.; IRVANI, H.; KHODAKARIM, S. Comparison of Y and ZSM-5 zeolite modified with magnetite nanoparticles in removal of hydrogen sulfide from air. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 1, p. 187–194, 2020.
 13. MARANHÃO, F. D. S.; ALMEIDA, T. M.; DE SOUZA, F. G.; BATISTA, D.; DE CARVALHO, F. F.; PAL, K.; et al. Geopolymer Microparticles as Up-and-Coming H₂S Sorbers. *Macromolecular Symposia*, v. 398, n. 1, p. 2000175, 2021.
 14. TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; et al. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica–aluminas. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 398–403, 2012.
 15. ROSSATTO, D. L.; NETTO, M. S.; JAHN, S. L.; MALLMANN, E. S.; DOTTO, G. L.; FOLETTO, E. L. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 3, p. 103804, 2020.

16. AL-HUSSEINY, R. A.; EBRAHIM, S. E. Synthesis of nano-magnetite and magnetite/synthetic geopolymer nano-porous composite for application as a novel adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 18, p. 100700, 2022.
17. MARANHÃO, F. D. S.; GOMES DE SOUZA JUNIOR, F.; GASPAR, D. B. O.; MOTTA, A. G. B. D.; FILHO, S. T.; DAS, D. B. Evaluation of H₂S Sorption Capacity by Geopolymers Produced in Heterogeneous Medium. *Brazilian Journal of Experimental Design Data Analysis and Inferential Statistics*, v. 1, n. 2, p. 20–25, 2021.
18. SU, Z.; HOU, W.; SUN, Z. Recent advances in carbon nanotube-geopolymer composite. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 118940, 2020.

UTILIZATION OF GEOPOLYMERIC MATRICES FOR TOXIC GAS ABSORPTION

ABSTRACT

Geopolymers are inorganic materials formed by three-dimensional aluminosilicate structures, obtained through the reaction of precursors with alkaline solutions. During synthesis, the aluminosilicates solubilize in a basic medium, generating orthosialate monomeric units that undergo polycondensation, forming a three-dimensional network. The incorporation of nanomaterials, such as carbon nanotubes (CNTs) and magnetite (Fe₃O₄), can enhance the properties of geopolymers. Porous geopolymers, prepared using expansion agents like hydrogen peroxide, are applied in gas sorption, such as hydrogen sulfide (H₂S), a toxic pollutant. This study evaluated standard and nanomodified geopolymers for H₂S sorption, observing that the pure material exhibited the highest sorption capacity, while modifications with CNTs and Fe₃O₄ reduced porosity and, consequently, efficiency. However, the geopolymer with magnetite performed better than the one with CNTs due to less pore blockage. EDS spectra confirmed the absorption of H₂S by the geopolymer materials.

Keywords: geopolymer, magnetite, carbon nanotube, sorption.