

Metodologia para síntese de geopolímero visando o tratamento de rejeitos radioativos orgânicos

Methodology for geopolymer synthesis for the treatment of organic radioactive waste

DOI:10.34117/bjdv8n5-055

Recebimento dos originais: 21/03/2022

Aceitação para publicação: 29/04/2022

Stela Moreira Silva

Graduanda em Engenharia Química

Instituição: UFMG

Endereço: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte – MG

CEP: 31270-901

E-mail: stela-ms@ufmg.br

Carolina Braccini Freire

Doutora em Engenharia de Materiais

Instituição: CDTN/CNEN

Endereço: Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte – MG

CEP: 31270-901

E-mail: cbf@cdtn.br

RESUMO

Os materiais sílico-aluminosos de estrutura tridimensional amorfa a semicristalina, ativados em meio alcalino, foram denominados pelo pesquisador Davidovits como geopolímeros. De maneira análoga aos polímeros orgânicos, os geopolímeros apresentam uma enorme versatilidade, sendo uma delas a possibilidade de serem utilizados como alternativa ao cimento Portland na construção civil. Tendo em vista que a redução das emissões de carbono se mostra um dos maiores desafios da indústria de cimento, o uso dos geopolímeros neste setor demonstra um potencial notável que merece ser avaliado. Nesse contexto, vale destacar que os geopolímeros apresentam propriedades vantajosas como a baixa temperatura de obtenção e a variedade de matérias primas, podendo ser obtidos de diferentes resíduos além de, em poucas horas, exibirem grande resistência. Dessa forma, os geopolímeros são também considerados uma opção promissora para a imobilização de rejeitos e materiais tóxicos como os rejeitos radioativos oleosos. Neste trabalho, serão calculados todos os parâmetros necessários para a obtenção de um geopolímero utilizando, como precursores, rejeitos de mineração e de exploração da areia, utilizando como base os principais fatores que afetam a reação de síntese, ou ativação alcalina, a fim de empregá-lo, posteriormente, no tratamento/imobilização de rejeitos radioativos oleosos.

Palavras-chave: geopolímeros, tratamento, rejeitos radioativos orgânicos.

ABSTRACT

The alkaline activated silico-aluminous materials of three-dimensional amorphous to semi-crystalline structure were named as geopolymers by the researcher Davidovits. Similar to organic polymers, geopolymers have enormous versatility, one of them being

the possibility of being used as an alternative to Portland cement in civil construction. Considering that the reduction of carbon emissions is one of the greatest challenges of the cement industry, the use of geopolymers in this sector shows a remarkable potential that deserves to be evaluated. In this context, it is worth noting that geopolymers present advantageous properties such as low temperature of obtaining and the variety of raw materials, which can be obtained from different waste and, in a few hours, show great resistance. Thus, geopolymers are also considered a promising option for the immobilization of tailings and toxic materials such as oily radioactive waste. In this work, all the parameters necessary to obtain a geopolymer using mining and sand mining tailings as precursors will be calculated, based on the main factors affecting the synthesis reaction, or alkaline activation, in order to use it later in the treatment/immobilization of oily radioactive tailings.

Keywords: geopolymers, treatment, organic radioactive waste.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais sílico-aluminosos de estrutura tridimensional amorfa a semicristalina, ativados em meio alcalino, foram denominados pelo pesquisador Davidovits como geopolímeros. De acordo com J. Davidovits (2002), estes são polímeros minerais resultantes da geoquímica ou geossíntese, i. e., sintetizados em uma reação rápida sob condições altamente alcalinas entre óxidos de alumino-silicatos e silicatos, resultando em ligações poliméricas Si-O-Al-O (Meesala et al., 2019). De acordo com Severo et al. (2013), a reação de síntese de geopolímeros é chamada de “ativação alcalina”.

De maneira análoga aos polímeros orgânicos, os geopolímeros apresentam uma enorme versatilidade, sendo uma delas a possibilidade de serem utilizados como alternativa ao cimento Portland na construção civil. Esta aplicação tem sido explorada em diversos estudos acadêmicos, como apontado por Meesala et al. (2019). Tendo em vista que a redução das emissões de carbono se mostra um dos maiores desafios da indústria de cimento, já que respondem por cerca de 7% de todo o gás carbônico emitido pelo homem globalmente e aproximadamente 2,6% no Brasil (ROADMAP, 2020), o uso dos geopolímeros neste setor demonstra um potencial notável que merece ser avaliado.

Nesse contexto, vale destacar que os geopolímeros apresentam propriedades vantajosas como a baixa temperatura de obtenção e a variedade de matérias primas, visto que podem ser obtidos de diferentes resíduos além de, em poucas horas, exibirem grande resistência. Dessa forma, os geopolímeros são também considerados uma opção promissora para a imobilização de rejeitos e materiais perigosos, como na imobilização

de metais pesados e de rejeitos radioativos oleosos - (Ji & Pei, 2020), (Nath, 2020) e (V. Cuccia, C.B. Freire, 2020).

À vista dos diferenciais e amplo campo de atuação desses produtos, nota-se que o mercado global de geopolímeros é ainda muito incipiente. Os geopolímeros têm sido estudados como alternativa ao cimento Portland desde a década de 1980 (Novais et al., 2020), e segundo (Gourley, 2020), produtos de concreto geopolimérico reforçado e não reforçado, bem como estruturas de concreto moldado in-situ, foram desenvolvidos e testados comercialmente na Austrália. No entanto, estes materiais continuam sendo uma alternativa para o cimento no longo prazo, pois exigem mais investigações relacionadas às proporções de mistura viáveis e econômicas (Zhang et al., 2020).

Dentre as matérias primas mais comuns na obtenção de geopolímeros, encontram-se a metacaulinita, obtida pela calcinação da caulinita, e argilas, além de subprodutos como cinzas volantes e estéreis de mineração. Neste trabalho, serão considerados, como reagentes na ativação alcalina, os resíduos de argila gerados na exploração de areia, compostos majoritariamente por caulinita, e estéril proveniente da mineração de ferro.

Segundo Silva et al. (2012) os estéreis são um dos dois tipos principais de resíduos sólidos gerados na atividade de mineração, junto aos rejeitos, e consistem em materiais escavados e movimentados durante as atividades de extração no decapeamento da mina, não possuindo valor econômico e ficando geralmente dispostos em pilhas. Portanto, a utilização desses resíduos para a produção de geopolímeros é interessante não só do ponto de vista ambiental, como também do econômico, para as empresas que o geram, tendo em vista a oportunidade de torná-los coprodutos do processo.

Em suma, visando a utilização das matérias primas supracitadas para a obtenção de geopolímeros, a fim de empregá-los posteriormente no tratamento/imobilização de rejeitos radioativos oleosos, neste trabalho serão calculados todos os parâmetros necessários para a realização da síntese, com base nos principais fatores que afetam a ativação alcalina. A aplicação supracitada exige resistências à compressão e comportamento reológico adequados para execução do trabalho e, ainda, que o produto tenha baixa taxa de lixiviação de radionuclídeos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 PESQUISAS INICIAIS

Primeiramente, foi feito um estudo na literatura sobre a síntese e a situação da indústria de geopolímeros no mundo, bem como sobre aplicações desses materiais como

matriz de imobilização de rejeitos radioativos oleosos e mais perspectivas para este mercado. Também, foi estudado sobre o mercado de cimentos no Brasil, de modo a avaliar a tendência e a viabilidade de se considerar os geopolímeros como alternativa ao cimento Portland.

2.2 ANÁLISES DOS REAGENTES DA SÍNTESE

Com o propósito de avaliar a ativação alcalina empregando os resíduos disponibilizados, o estéril e a argila, esses materiais precursores foram submetidos a ensaios por FRX (Fluorescência de Raios-X), para obter o percentual mássico dos óxidos neles presentes, e por DRX (Difração de Raios-X), para determinar a composição mineralógica de cada um. Assim, foram feitas as análises de uma amostra dos resíduos de argila e de duas amostras do estéril. Analogamente, o silicato de sódio da empresa GETEX também foi submetido ao ensaio por FRX.

2.3 DEFINIÇÃO DAS QUANTIDADES DE REAGENTES PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS

Para definir como seriam obtidas as quantidades de cada reagente, foram feitas pesquisas aprofundadas sobre os principais fatores que afetam a ativação alcalina. Com isso, buscou-se compreender como se dava a influência de cada fator na ativação alcalina, de modo a selecionar quais seriam variados no presente trabalho. Simultaneamente, foram observadas quais eram as faixas de valores ideais para cada um dos fatores, por meio do registro das variações empregadas e dos resultados de resistência à compressão obtidos em diferentes estudos.

Após busca na literatura, calculou-se a razão sílica/alumina dos materiais precursores e os cálculos de balanço de massa. Neles, foram empregadas duas metodologias diferentes: para a argila, partiu-se da equação química para obtenção do geopolímeros; já para o estéril, tomou-se como base os principais fatores selecionados e suas respectivas faixas de valores ideais. Por conseguinte, foi possível definir, com maior precisão, as faixas de valores a serem propostas neste trabalho considerando, como principal aspecto, a trabalhabilidade das misturas para as diferentes proporções de reagentes estabelecidas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CONTEXTO DOS GEOPOLÍMEROS E DO MERCADO DE CIMENTO

A reação para obtenção dos materiais sílico-aluminosos ativados em meio alcalino é também chamada de geopolimerização, em razão da nomenclatura dada por Davidovits a esses materiais. Ela consiste em uma reação exotérmica que, sob condições altamente alcalinas utilizando aluminossilicatos, produz uma cadeia polimérica tridimensional e estrutura em anel, que é baseada na razão Si/Al. Davidovit (2002) revela que a proporção entre o silício e o alumínio dos aluminossilicatos determina o tipo de estrutura tridimensional e, conseqüentemente, as características e aplicação desses materiais. (Meesala et. al, 2019).

Uma dessas aplicações consiste na imobilização de rejeitos radioativos que, segundo Cuccia et al. (2020), foi considerada uma alternativa viável para o descarte de resíduos oleosos, por exemplo, no que diz respeito à lixiviação, após a descontaminação do rejeito radioativo oleoso e imobilização em geopolímero. Foram obtidos bons resultados para uma das composições testadas também em relação a homogeneidade e resistência à compressão da amostra. Concluiu-se que mais estudos deveriam avaliar novas composições para o geopolímeros e, também, aumentar a quantidade de rejeito incorporado.

Essa alternativa se mostra promissora também porque, de acordo com Gourley (2020), apenas rejeitos radioativos de baixo nível podem ser incorporados em materiais cimentícios. Logo, o uso de cimentos de geopolímeros pode fornecer uma solução para rejeitos radioativos de nível intermediário e de natureza oleosa ou orgânica, e permitir o armazenamento seguro destes e outros rejeitos.

Quanto à situação dos geopolímeros no mercado, em um trabalho recente de Assi et al. (2020), é ressaltado que, apesar dos esforços para reduzir o custo dos geopolímeros, ainda não havia sido feita uma análise com respeito à viabilidade e custo dos materiais precursores do cimento geopolimérico. No entanto, ela é essencial para entender a viabilidade a longo prazo desse material como uma alternativa ao cimento Portland no mercado. Zhang et al. (2020) também aponta que são necessárias mais investigações relacionadas às proporções de mistura viáveis e econômicas, com as quais o cimento geopolimérico poderia exibir as melhores propriedades de engenharia.

Com relação ao mercado de cimento, de acordo com ROADMAP (2019), o Brasil apresenta um baixo consumo per capita de cimento no Brasil (260 kg/hab./ano) quando comparado à média mundial (553 kg/hab./ano). Tal fator, aliado ao elevado déficit

habitacional e de infraestrutura do país e à expectativa de crescimento populacional, aponta para uma retomada do crescimento na produção de cimento em médio/longo prazo, aumentando entre 60% e 120% em 2050 com relação a 2014 (nas variantes de baixa e alta demanda, respectivamente).

No que diz respeito às emissões de gás carbônico, ROADMAP (2019) aponta que a indústria brasileira do cimento apresenta um índice de emissão específica de CO₂ de 0,56 tonelada por tonelada de cimento, um dos menores no mundo, graças a ações mitigadoras que vêm sendo implementadas pelo setor nas últimas décadas. Assim, enquanto a produção de cimento aumentou 273% entre 1990 e 2014 (de 26 Mt para 71 Mt), a emissão total cresceu 223% nesse intervalo, em virtude da redução de 18% das emissões específicas (de 700 kg CO₂/t cimento para 564 kg CO₂/t cimento). Todavia, para fazer com que as emissões totais permaneçam praticamente constantes até 2050, apesar do aumento esperado da produção de cimento no período, o Brasil deve conseguir reduzir o índice de emissão específica de CO₂ para 0,38 t CO₂/t de cimento.

Cabe mencionar que, mais recentemente, notou-se uma queda acentuada da demanda por cimento no início de 2020, devido à pandemia de COVID-19. Todavia, o auxílio emergencial, a autoconstrução e as obras imobiliárias garantiram 80% das vendas de cimento, de acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento - SNIC (SNIC, 2020), assegurando bom desempenho do setor a partir de maio de 2020, principalmente, nas reformas residenciais e comerciais. Assim, em 2020 foi registrado um total de 60,8 milhões de toneladas de cimento vendidas, um aumento de 10,9% sobre o ano anterior, voltando ao patamar de comercialização de junho de 2016. Considerando o padrão elevado de consumo de cimento e as altas taxas de CO₂ emitidas no processo de sua fabricação, nota-se a relevância do estudo dos geopolímeros como alternativa nesse setor.

3.2 RESULTADOS DAS ANÁLISES

Os resultados das análises por FRX das amostras e do silicato de sódio são mostrados nas tabelas Tab. 1 e Tab. 2 e os resultados das análises por DRX das amostras são mostrados nas figuras Fig. 1 e Fig. 2. Nas análises por DRX, observa-se, tanto no caso da amostra de argila quanto para as duas amostras de estéril, a presença de picos característicos ao Quartzo (SiO₂), entre 26° e 28° 2θ, e à caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)), em 12° 2θ e entre 24° e 26° 2θ. A amostra de argila apresenta, também, picos relativos à moscovita, principalmente próximo de 27° 2θ, e o estéril, além de uma pequena quantidade de moscovita, apresenta goethita, conforme os picos em cerca de 20° 2θ. Uma

média entre as duas análises por DRX apontou que o estéril apresentaria aproximadamente 58,0% de caulinita.

Tabela 1. Análise de FRX das amostras da argila e do estéril.

Óxidos (%)	Argila	Estéril
Al ₂ O ₃	29,23	24,5
SiO ₂	51,02	42,2
Fe ₂ O ₃	3,38	27,8
K ₂ O	2,14	0,482
TiO ₂	-	4,20
Outros	14,23	0,818

Tabela 2. Análise de FRX do silicato de sódio.

Óxidos (%)	Silicato de sódio GETEX
Na ₂ O	15,00
SiO ₂	32,20
Concentração de água	52,80
Relação SiO ₂ /Na ₂ O	2,15

Figura 1. Difratogramas para as diferentes amostras de estéril.

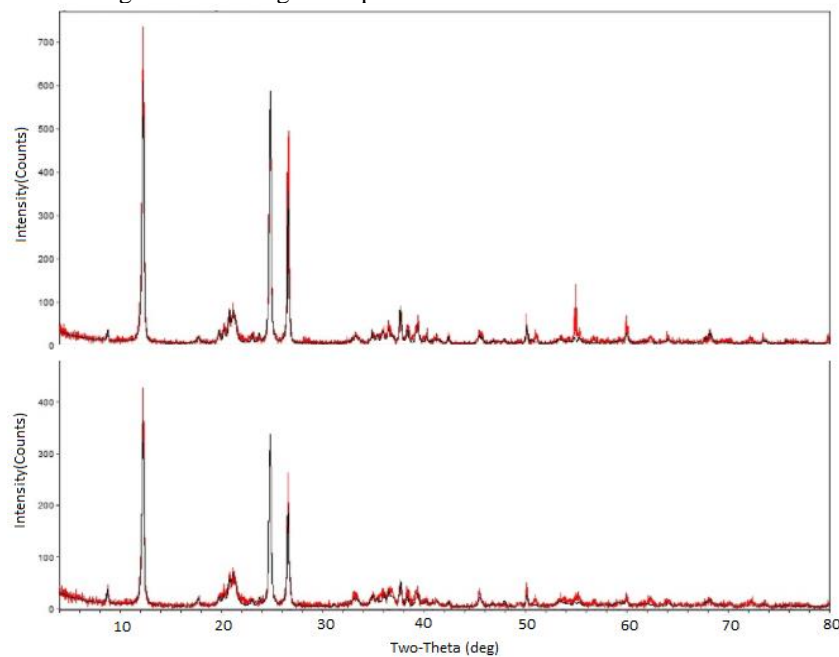
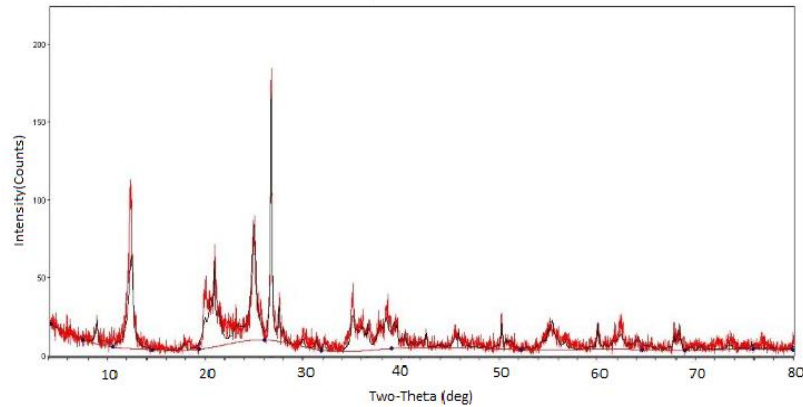


Figura 2. Difratogramas para a amostra de argila, composta majoritariamente por caulinita.



3.3 FATORES QUE AFETAM A ATIVAÇÃO ALCALINA E BALANÇO DE MASSA

Foram encontrados, na literatura, diversos fatores que afetam a ativação alcalina: as condições de calcinação e de cura (tempo e temperatura); a concentração e o tipo de solução alcalina; a razão entre as soluções de silicato de sódio e de hidróxido de sódio; a molaridade da solução de hidróxido de sódio; o módulo de sílica da solução ativadora (Ms), que corresponde à razão molar entre a sílica e o óxido de sódio do ativador; a razão entre o ativador alcalino e o material precursor; a natureza do material precursor; o conteúdo de água; a relação sílica/alumina, ou silício/alumínio do geopolímero obtido; e, por fim, o pH (Meesala et al., 2019), (Ferreira et al., 2020) e (Mabroum et al., 2020).

Na Tab. 3 são mostrados alguns dados relativos aos fatores mais recorrentemente encontrados com respeito à síntese de geopolímeros, partindo de diferentes materiais precursores, conforme as referências indicadas. Os valores registrados se referem à maior resistência à compressão obtida na bibliografia correspondente.

Tabela 3. Fatores que afetam a ativação alcalina e valores de referência encontrados.

Composição (% m/m)	TC ⁽¹⁾ (°C)	tC ⁽²⁾ (h)	Razão molar Si/Al	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Solução NaOH (mol/L)	Ms	Razão mássica A/S ⁽³⁾	Condições de cura	tR (dias)	Resistência (MPa)	Referência
	800	4	> 1,5 2,57	-	10	2,21	-	Ambiente	7, 14 e 28	25,35 aos 28 dias	Oliveira (2018)
29,23% alumina 51,02% sílica	700 e 800	4 e 8	-	-	10	2,22	-	Ambiente	28	10-55	Freire et al. (2020)
51,3% sílica 38,0% alumina	800	-	2,52 a 2,63	3,3 a 4,5	Micro-pérolas (99% NaOH)	-	0,26	Ambiente	1, 7, 21 e 28	5 a 37,5	Ferreira et al. (2020)
32,24% sílica, 37,39% alumina	800	1	1,22	-	Sólido	1,80	-	Ambiente	3 e 21	56	Ye et al. (2014)
	-	-	3,03 a 7,47	3,43 a 8,46	14 M	1,00	0,25 a 0,34	60°C, e depois ambiente	1, 3 e 7	30-68	(Sajad Yasery, 2017)
	700	2	2,64	-	12 M	0,52	0,31	Ambiente	7, 14 e 28	4,47 - 7,69	(Oliveira, 2019)
	650	3	1,92	3,84	Sólido (99% puro)	1,5	0,97	80 por 24h	1, 7, 14, 28 e 60	Cerca de 65 MPa aos 28 dias	Gao et al. (2014)
58,9% sílica 20,9% alumina	-	-	-	-	-	1,4	0,35	70°C por 24h	1, 7 e 28	55,2 aos 28 dias	Cho et al. (2017)
48,1% sílica 36,9% alumina	-	-	-	-	4 a 12 M	-	-	70°C por 24h	3	25 MPa para [NaOH] = 10 M	Hounsi et al. (2014)

(1) TC: Temperatura de Calcinação. (2) tC: tempo de Calcinação. (3) Razão mássica A/S: razão mássica água/sólidos.

Com relação à influência de cada um dos fatores supracitados, primeiramente, notou-se que apesar de altas temperaturas de calcinação se fazerem necessárias (em torno de 700-800°C), ao aumentar demais a temperatura, tem-se a formação de mulita, que é indesejada. Já o tempo de calcinação não pode ser muito curto, para que ocorra a amorfização completa da amostra, nem muito extenso, para evitar que haja relaxamento e consequente diminuição da área superficial, que por sua vez diminui a reatividade do material.

Quanto às condições de cura, o aumento da temperatura de cura causa o aumento do grau de ativação alcalina, pois promove a dissolução e policondensação do material precursor, levando ao desenvolvimento da resistência à compressão pelo geopolímero. Todavia, longos períodos de cura a altas temperaturas, como a de 60 ou 90°C, tendem a quebrar a estrutura do gel do geopolímero, devido à desidratação e encolhimento excessivo, enfraquecendo a microestrutura. Já o efeito da quantidade de água se dá porque

a relação Água/Sólidos (A/S) influencia diretamente na trabalhabilidade e, em seguida, na resistência dos geopolímeros endurecidos (Mabroum et al., 2020).

Se tratando do tipo da solução alcalina, de acordo com Meesala et. al (2019), muitos pesquisadores relataram que a combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) foi a mais usada como um ativador alcalino, devido à sua disponibilidade e boas propriedades mecânicas. Chindaprasirt et al., (2007) relataram que à medida que a proporção $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ aumentou, a trabalhabilidade das misturas diminuiu, pois o alto teor de Na_2SiO_3 líquido fez com que o geopolímero fresco se tornasse muito pegajoso devido à natureza viscosa da solução de Na_2SiO_3 . Somado a isso, foi observada uma queda na resistência à compressão das misturas.

Por sua vez, a concentração do NaOH na solução aquosa do sistema geopolimérico age no processo de dissolução e na ligação das partículas sólidas na estrutura final. Segundo Hounsi et al. (2014), a força compressiva ótima é obtida quando esta concentração é suficiente para garantir um equilíbrio de carga para a substituição de Si por Al tetraédrico. Acima desta quantidade, não é possível evitar a formação de espécies carbonatadas devido à presença de sódio não reagido, as quais podem causar a degradação das propriedades mecânicas do geopolímero.

Quanto ao módulo de sílica da solução ativadora (ou Ms), foi encontrado que o seu aumento melhora o processo de polimerização, ao aumentar as solubilidades de sílica amorfa e alumina do material precursor, podendo levar a mais produtos de síntese. Porém, uma concentração muito alta de silicato tende a diminuir a reatividade (Yaseri et al., 2017), enquanto uma quantidade muito grande de Na_2O pode causar um efeito bloqueador na aceleração da ativação alcalina, levando a um baixo desenvolvimento de resistência (Cho et al., 2017).

De modo análogo, mostra-se a importância do controle da razão entre o ativador alcalino e o material precursor. Segundo Yun-ming et al., (2017), o ativador alcalino é de grande importância, pois está relacionado ao aumento da concentração dos íons hidróxidos com a intensidade das fases formadas e, por conseguinte, aos produtos de hidratação. A natureza do material precursor, por sua vez, se relaciona à razão sílica/alumina inicialmente apresentada. Geralmente, esta relação encontrada nos materiais precursores não favorece a ativação alcalina, logo tal deficiência é compensada com uso de silicato de sódio.

Nesse contexto, vale ressaltar que a razão Si/Al afeta diretamente as reações de dissolução, hidrólise e condensação, bem como as propriedades mecânicas dos

geopolímeros, sendo que o aumento desta razão faz com que o mesmo tenha uma estrutura mais homogênea. Por fim, no que diz respeito ao pH, em um trabalho recente (Mabroum et al., 2020) é afirmado que em pH mais baixo, as pastas de geopolímeros apresentam alta viscosidade e tornam-se mais fluidas, enquanto em pH mais alto, apresentam maior trabalhabilidade com a formação de oligômeros e monômeros de silicato menores. Os valores de pH não foram incluídos na Tab. 3, pois não foram encontrados muitos trabalhos em que este fator era variado.

Dessa forma, com base nessa pesquisa, foi possível selecionar quais fatores seriam capazes de fornecer as análises mais significativas ao serem variados na síntese dos geopolímeros. Segundo Yun-ming et al., (2017), as proporções de Si/Al e dos ativadores afetam mais significativamente as propriedades mecânicas dos geopolímeros, seguidas pelas razões de água/sólido e da condição de cura dos corpos de prova. Já Meesala et al. (2019) aponta que temperatura de cura, período de cura, proporção de silicato de sódio para hidróxido de sódio, proporção de álcali para material precursor e molaridade do hidróxido de sódio são os principais parâmetros que influenciam as propriedades do concreto geopolimérico.

Levando isso em consideração, decidiu-se selecionar três fatores distintos, considerando dois níveis para cada um, de modo que seriam necessárias 8 corridas na etapa futura de realização dos testes. Sabendo que o conteúdo de água está relacionado às soluções de silicato e de hidróxido de sódio, optou-se por dar maior enfoque às razões relativas à solução ativadora e aos conteúdos de sílica e de alumina sem, no entanto, se desviar consideravelmente das quantidades de água apontadas na literatura. Conforme pode ser observado na Tab. 3 razões mássicas água/sólido em torno de 0,30 aparentam ser uma escolha razoável, por isso tal valor foi tomado como referência.

Assim, os três fatores escolhidos foram: a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ final do geopolímero, o Ms e a idade para realização dos ensaios de resistência. As idades escolhidas foram de 7 e 28 dias, visto que tais valores são os mais comumente encontrados na literatura, além de estarem alinhados com os padrões da norma técnica ISO 679, que especifica um método de determinação da resistência à compressão da argamassa de cimento contendo uma parte em massa de cimento, três partes em massa de areia padrão ISO e uma meia parte de água (ISO, 2009). Tal norma é tida como referência, uma vez que ainda não se tem uma norma específica para os geopolímeros, e considera como idades a serem testadas: 1, 7 e 28 dias.

Cabe mencionar que as condições de cura foram fixadas como sendo a temperatura ambiente e o tempo, por conseguinte, relacionado às idades das amostras na realização dos testes de compressão. As condições de calcinação também foram fixadas, sendo de 800°C por 4h, e o ativador alcalino escolhido foi uma mistura de silicato de sódio e solução de NaOH de molaridade 10 mol/L. Para isso, teve-se como base trabalhos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa do CDTN e a proximidade com os dados da literatura.

Uma vez que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o Ms podem ser diretamente relacionadas às quantidades dos reagentes (material precursor, solução de hidróxido de sódio e solução de silicato de sódio), eles foram utilizados para os cálculos de balanço de massa. De início, foram considerados quatro valores para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ final do geopolímeros: 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5, e três para o Ms: 1,0, 1,5 e 2,0, a partir da análise dos valores registrados na Tab. 3. Com eles, foram feitos os cálculos das quantidades de reagentes necessários, que permitiram selecionar os dois mais adequados. Porém, foi necessário definir previamente a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada material precursor para, então, relacioná-la com a razão final desejada.

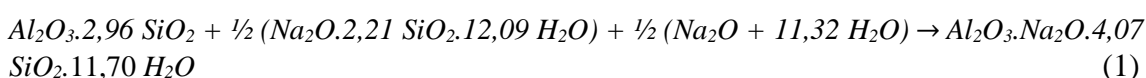
Conforme apresentado na análise por FRX da argila, ela seria composta por 51,02% de sílica e 29,23% de alumina. Então, a razão molar sílica/alumina foi facilmente calculada como sendo 2,96 para este material. Esta razão foi adotada, também, para a metacaulinita, tendo em vista que a argila é composta, principalmente, pela caulinita, e que o processo de transformação da caulinita em metacaulinita baseia-se na perda de água da estrutura, não interferindo na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

No caso do estéril, foi necessário considerar os demais minerais de sua composição, com base nas análises de DRX, uma vez que apenas a sílica e a alumina provenientes da caulinita são reativas na ativação alcalina. Por este caminho, encontrou-se uma razão molar sílica/alumina igual a 1,66, valor abaixo do esperado. Todavia, levando em consideração que a DRX não é tão adequada para análises quantitativas, optou-se por calcular diretamente a massa de sílica da caulinita empregando a análise por FRX, e usando o fato de que a caulinita consistia na única fonte de alumina. Pela fórmula molecular da caulinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a princípio, a razão molar entre a sílica e a alumina da caulinita deve ser igual a 2, valor adotado neste trabalho.

Para o cálculo em massa, a razão 2:1 equivale a uma proporção de 1,1785 sílica:alumina (Andrade et al., 2000). Portanto, a cada 100 g de estéril, tem-se aproximadamente 24,5 g de alumina e 28,9 g de sílica. Cabe mencionar, no entanto, que

existem métodos mais precisos para a determinação de quartzo (sílica livre), a partir da qual seria possível determinar a quantidade de sílica proveniente da caulinita (Trostel & Wynne, 1940). Porém, estes não puderam ser empregados no contexto da pandemia de Covid-19.

Prosseguindo para o balanço de massa, para o caso da argila da exploração da areia, o balanço foi realizado conforme a Eq. (1). Nela, a quantidade de água da solução de hidróxido de sódio foi calculada tomando como base a densidade de uma solução 10 mol/L de NaOH vendida pela Merck, igual a 1,33 g/cm³, enquanto a da solução de silicato de sódio baseou-se na análise por FRX (Tab. 2).



Então, para a obtenção de cada mol do geopolímeros, deveriam ser misturados 279,8 g de metacaulinita, 206,3 g da solução de silicato de sódio e 133,0 g da solução de NaOH, de modo que o percentual mássico calculado para cada reagente foi: 45,2%, 33,3% e 21,5%, respectivamente.

Quanto ao estéril, o raciocínio empregado baseou-se nas faixas de valores dos fatores encontrados na literatura. Considerando-se a variação dos dois fatores principais, a razão sílica/alumina do geopolímeros e o Ms do ativador, foram obtidas diferentes proporções m/m, dentre as quais deveriam ser escolhidas as de melhor trabalhabilidade em testes exploratórios. Uma vez que esses testes não puderam ser realizados, as proporções foram escolhidas com base na pesquisa bibliográfica realizada.

As quantidades, em massa, e as respectivas proporções mássicas calculadas, de acordo com a variação desses dois fatores, são mostrados na Tab. 4. Vale ressaltar que os cálculos foram realizados considerando uma razão sílica/alumina do material precursor igual a 2 e uma massa total de estéril de 100,0 g, em que se tem 58,0 g de caulinita, dos quais 28,9 g são de sílica e 24,5 são de alumina.

Tabela 4. Cálculos de balanço de massa para o estéril e proporções m/m de cada reagente.

Razões molares pré-definidas		Massa dos componentes da solução de SS ⁽²⁾			Massa dos componentes da solução de NaOH			Razão mássica L/S final (Ideal: 0,30)	Percentual mássico dos reagentes		
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	Ms	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	NaOH	Na ₂ O	H ₂ O		Estéril	Solução de SS	Solução NaOH 10M
3,00	1,00	14,44	6,73	23,67	8,17	10,54	24,51	0,27	63,06%	28,27%	8,67%
3,50	1,00	21,65	10,09	35,51	12,25	15,81	36,77	0,36	53,23%	35,80%	10,98%
4,00	1,00	28,87	13,45	47,35	16,34	21,08	49,02	0,44	46,05%	41,29%	12,66%
4,50	1,00	36,09	16,81	59,18	20,42	26,35	61,28	0,51	40,57%	45,48%	13,95%
3,00	1,50	14,44	6,73	23,67	3,20	4,13	9,61	0,21	67,60%	30,31%	2,09%
3,50	1,50	21,65	10,09	35,51	4,81	6,20	14,42	0,29	58,18%	39,12%	2,70%
4,00	1,50	28,87	13,45	47,35	6,41	8,27	19,23	0,36	51,06%	45,78%	3,16%
4,50	1,50	36,09	16,81	59,18	8,01	10,34	24,04	0,42	45,49%	50,99%	3,52%
3,00	2,00	14,44	6,73	23,67	0,72	0,93	2,16	0,37	55,59%	24,92%	19,49%
3,50	2,00	21,65	10,09	35,51	1,08	1,40	3,25	0,49	45,49%	30,59%	23,92%
4,00	2,00	28,87	13,45	47,35	1,44	1,86	4,33	0,59	38,49%	34,52%	26,99%
4,50	2,00	36,09	16,81	59,18	1,80	2,33	5,41	0,67	33,36%	37,40%	29,24%

(1) Razão molar sílica/alumina do geopolímero. (2) Silicato de sódio.

Conforme pode ser observado na Tab. 4, para o caso das razões SiO₂/Al₂O₃ iguais a 4,0 e 4,5, notou-se um maior distanciamento da razão mássica L/S tomada como referência neste trabalho. Já para o Ms igual a 2,0, observou-se que o percentual da solução de hidróxido de sódio seria muito baixo (menor que 4%), o que foi considerado um ponto negativo. Por isso, foram escolhidas as proporções variando a razão SiO₂/Al₂O₃ do geopolímero entre 3,0 e 3,5, e o Ms da solução ativadora entre 1,0 e 1,5, de forma que a Tab. 5 apresenta uma possível sequência de experimentos.

Tabela 5. Planejamento dos experimentos com três fatores a dois níveis.

Experimento	Razão sílica/alumina	Ms	Idade	Experimento	Razão sílica/alumina	Ms	Idade
1	3,0	1,0	7	5	3,5	1,0	7
2	3,0	1,0	28	6	3,5	1,0	28
3	3,0	1,5	7	7	3,5	1,5	7
4	3,0	1,5	28	8	3,5	1,5	28

5 CONCLUSÕES

Com relação aos objetivos estabelecidos, ressalta-se que foi realizada a busca inicial pelo contexto dos geopolímeros na atualidade, o qual foi relacionado ao mercado de cimento. Isso foi feito com o intuito de analisar a viabilidade do uso desses materiais como alternativa ao cimento, de modo a reduzir as emissões de gás carbônico. Neste contexto, percebeu-se que ainda é necessário que sejam realizados mais estudos com relação às formas de tornar o uso dos geopolímeros neste setor mais viável economicamente.

Ademais, foi feita uma busca na literatura pelos fatores que afetam a reação de ativação alcalina, tendo sido encontrados diversos fatores. Dentre eles, ressalta-se a razão sílica/alumina; as características da solução ativadora, representadas pelo Ms; a quantidade de água; e as condições de cura. Para cada um, foram também discutidos os valores mais comumente encontrados na literatura para, a partir deles, realizar os cálculos de balanço de massa.

Um ponto a ser destacado é que para cada razão molar Si/Al é recomendada uma aplicação para os geopolímeros sintetizados. No caso da aplicação em concretos e cimentos com baixa emissão de CO₂ e na imobilização de rejeitos tóxicos e radioativos, recomenda-se uma razão igual a 2, a qual se aproxima das razões propostas - entre 1,50 e 1,75, correspondentes às razões SiO₂/Al₂O₃ de 3,0 e 3,5. Assim, para empregar a razão Si/Al igual a 2,0, utilizando as proporções aqui calculadas, recomenda-se a realização de testes exploratórios para verificar a trabalhabilidade da mistura.

Finalmente, as proporções encontradas no balanço de massa permitiram inferir quais delas teriam melhor trabalhabilidade. Logo, tendo chegado aos fatores teóricos, espera-se que possam ser realizados testes futuros para comprovar a performance dos materiais sintetizados utilizando as proporções sugeridas. Sugere-se a realização de testes com três fatores a dois níveis, conforme indicado na Tab. 5. Depois, pretende-se empregar tais materiais para a imobilização de rejeitos radioativos oleosos.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à CAPES pela bolsa de Iniciação Científica, e ao CDTN pela orientação.

REFERÊNCIAS

- Andrade, M. dos S. (2000). Especificação de sílica e estudo comparativo de metodologias de digestão para determinação de metais em diatomito. 248–258.
- Assi, L. N., Carter, K., Deaver, E., & Ziehl, P. (2020). Review of availability of source materials for geopolymer / sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121477>.
- Chindapasirt, P., Chareerat, T., & Sirivivatnanon, V. (2007). Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites*, 29(3), 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.11.002>.
- Cho, Y., Yoo, S., Jung, S., Lee, K., & Kwon, S. (2017). *Effect of Na₂O content, SiO₂ / Na₂O molar ratio, and curing conditions on the compressive strength of FA-based geopolymer*. 145, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.004>
- Farias, L. A., Lopes, A. N. M., Stival, M. L., Andrade, M. A. S., & Bittencourt, R. M. (2001). *Ensaio de Tração Direta em Corpos de Prova de Concreto*. 1, 9.
- Ferreira, J. P., Santos, F. M., Tavares, S. G., & Aguilar, M. T. P. (2020). Obtenção de geopolímero a partir do metacaulim com adição de rejeito de mineração depositado na barragem de Córrego do Feijão (Brumadinho – MG, Brasil). *3º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, 2015*, 1–10.
- Freire, C. B., Santos, B. L. D. dos, Miranda, I. L. F. de, Rodrigues, M. A., & Lameiras, F. S. (2020). Influence of the Kaolinite Calcination Conditions on the Compressive Strength of Geopolymer. *KnE Engineering*, 2020, 1–10. <https://doi.org/10.18502/keg.v5i4.6790>
- Gao, K., Lin, K., Wang, D., Hwang, C., Shiu, H., & Chang, Y. (2014). *Effects SiO₂ / Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers*. 53, 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.003>
- Gourley, J. T. (2020). *Geopolymer Cement ; Environmental Considerations*. November.
- Hounsi, A. D., Lecomte-nana, G., Djétéli, G., Blanchart, P., Alowanou, D., Kpelou, P., Napo, K., Tchangbéjé, G., & Praisler, M. (2014). *How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers*. 40, 8953–8962. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.052>
- ISO. (n.d.). ISO 679:2009 Cement -- Test methods -- Determination of strength. 2009, 29.
- J. Davidovits. (2002). 30 years of successes and failures in geopolymer applications, Melbourne, Australia. *Keynote Conference on Geopolymer Conference*.
- Ji, Z., & Pei, Y. (2020). Immobilization efficiency and mechanism of metal cations (Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺) and anions (AsO₄³⁻ and Cr₂O₇²⁻) in wastes-based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 384(September 2019), 121290. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121290>

Mabroum, S., Moukannaa, S., Machi, A. El, Taha, Y., Benzaazoua, M., & Hakkou, R. (2020). Mine wastes based geopolymers : A critical review. *Cleaner Engineering and Technology*, 1(November), 100014. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100014>

Meesala, C. R. N. K. V. S. K. (2019). Critical review on fly-ash based geopolymer concrete. *Structural Concrete*, 21(October 2019), 1013–1028. <https://doi.org/10.1002/suco.201900326>

Nath, S. K. (2020). Fly ash and zinc slag blended geopolymer : Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks. *Journal of Hazardous Materials*, 387(September 2019), 121673. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121673>

Novais, R. M., Pullar, R. C., & Labrincha, J. A. (2020). *Progress in Materials Science Geopolymer foams : An overview of recent advancements*. 109(July 2019). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100621>

Oliveira, L. N. de. (2019). Avaliação do lodo de ETA como material precursor em geopolímeros. Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Civil no curso de Engenharia Civil, Escola Politécnica, Da IMED.

Oliveira, M. F. M.; Guimarães, A. P. P. D.; Silva, J. P. C.; Gama, E. M.; Lameiras, F. S. Estudo comparativo entre metacaulinita e estéril de mineração termicamente ativadas como precursores para a obtenção de ligantes geopolímeros. *3º Congresso Luso-Brasileiro Materiais de Construção Sustentáveis*, Coimbra, 15 fev. 2018.

ROADMAP. (2020). ROADMAP TECNOLÓGICO DO CIMENTO. *ROADMAP TECNOLÓGICO DO CIMENTO*, 68.

Sajad Yasery, R. F. (2017). The role of syntesis parameters on the workability, setting and strengh properties of binarys binder based geopolymer paste. *Constru*, 534–545.

Severo, C. G. S., Costa, D. L., Bezerra, I. M. T., Menezes, R. R., & Neves, G. A. (2013). Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 82, 55–67. <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/334/276>

SNIC. (2020). *No Title*. snic.org.br/numeros-resultados-preliminares-ver.php?id=56¬icia=Resultados Preliminares de Dezembro 2020

Trostel, L. J., & Wynne, D. J. (1940). Determination of Quartz (Free Silica) in Refractory Clays. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(1), 18–22. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1940.tb14187.x>

V. Cuccia, C.B. Freire, A. C. . L. (2020). Radwaste oil immobilization in geopolymer after non-destructive treatment. *Progress in Nuclear Energy*, 122(September 2019). <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103246>

Ye, J., Zhang, W., & Shi, D. (2014). Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground-granulated blast furnace slag. *Construction and Building Materials*, 69, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.002>

Yun-ming, L., Cheng-yong, H., Li, L., Ain, N., Mustafa, M., Bakri, A., Soo, T., & Hussin, K. (2017). Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder. *Construction and Building Materials*, 156, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.110>

Zhang, P., Wang, K., Li, Q., Wang, J., & Ling, Y. (2020). Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers / alkali-activated binders - A review. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120896. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120896>