DURABILIDADE DE CIMENTO GEOPOLIMÉRICO COMPOSTO COM RESÍDUO DO POLIMENTO DE PORCELANATO CONTRA ATAQUE DE SULFATO

Durability of geopolymeric cement compounded with porcelain polishing residue against sulfate attack

Giovanny Antonio Ramos
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | g.ramosengenharia@gmail.com

Laura Silvestro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná | Guarapuava, Paraná | laurasilvestro@utfpr.edu.br

Fernando Pelisser
Universidade Federal de Santa Catarina | Florianópolis, Santa Catarina | pelisser@hotmail.com

Resumo

Geopolímeros estão surgindo como cimentos alternativos, capazes de incorporar vários materiais residuais. No entanto, mais pesquisas são necessárias para avaliar a durabilidade desses sistemas. Este estudo produziu pastas de cimento geopolimérico com metacaulim (MK) parcialmente substituído por resíduo de polimento de porcelana (PPR), em níveis variando de 0 a 45% em massa. O desempenho dessas pastas foi avaliado sob ataque de sulfato de magnésio, durante um período de 90 dias, utilizando testes de resistência à compressão, análise visual e MEV-EDS. Após a exposição ao sulfato, foi observado, em uma tendência consistentes em todos os níveis de substituição de MK por RPP, aumentos na resistência à compressão de até 23%, bem como a ausente degradação superficial das amostras. A análise MEV-EDS sugere que a incorporação de íons de magnésio (Mg^{2+}) na matriz, se ligaram ao gel de aluminossilicato, melhorando seu desempenho.

Palavras-chave: Geopolímero; Durabilidade; Sulfato; Resíduo do polimento de porcelanato.

ABSTRACT

Geopolymers are emerging as alternative binders capable of incorporating various waste materials. However, further research is needed to evaluate the durability of these systems. This study produced geopolymer cement pastes with metakaolin (MK) partially replaced by porcelain polishing residue (PPR), at levels ranging from 0 to 45% by mass. The performance of these pastes was evaluated under magnesium sulfate attack, for a period of 90 days, using compressive strength tests, visual analysis and SEM-EDS. After exposure to sulfate, it was observed, in a consistent trend at all levels of MK replacement by PPR, increases in compressive strength of up to 23%, as well as the absence of surface degradation of the samples. SEM-EDS analysis suggests that the incorporation of magnesium ions (Mg2+) in the matrix, bound to the aluminosilicate gel, improving its performance.

Keywords: Geopolymer; Durability; Sulfate; Porcelain polishing residue.

1 INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO

Estudos relatam a ocorrência da deterioração precoce de materiais cimentícios em ambientes quimicamente agressivos (PACHECO-TORGAL, CASTRO-GOMES e JALALI, 2008). Dessa forma, se mostra pertinente pesquisas sobre cimentos alternativos, que apresentem maior durabilidade. Entre esses, tem-se os geopolímeros. Definidos como polímeros inorgânicos obtidos mediante ativação alcalina de aluminossilicatos amorfos ou parcialmente amorfos (DAVIDOVITS, 1991), os geopolímeros podem proporcionar, além da durabilidade química, elevada resistência mecânica, resistência ao fogo (ZENGQING et al. 2013), boa trabalhabilidade (MEMON, NURUDDIN e SHAFIAQ, 2013), capacidade de encapsular elementos tóxicos (JIN et al., 2016) e radioativos (LI et al., 2013) e durabilidade química (LONG et al., 2017). Além disso, a produção

de cimentos geopoliméricos pode apresentar menor pegada de carbono que o cimento convencional (SANDANAYAKE et al., 2018) e podem ser produzidos utilizando ampla variedade de matérias primas, inclusive resíduos e subprodutos industriais, tais como cinza volante, cinza pesada, lama vermelha, pó de vidro oriundo de lâmpadas fluorescentes (NOVAIS et al., 2016; ASCENSÃO et al., 2017) entre outros, tais como o resíduo do polimento de porcelanato (RPP).

Em razão do polimento do porcelanato se dar por abrasão de escovas metálicas, o sub produto residual passa a ser constituído pelos abrasivos metálicos utilizados, inviabilizando a reintegração do material ao processo, em razão desses componentes provocarem deformações à peça cerâmica durante a queima. Dessa forma, o RPP passa a ser depositado em aterros controlados, uma vez que não possui um reaproveitamento estabelecido. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a influência da incorporação de RPP em pastas cimentícias geopoliméricas à base de metacaulim submetidas à ação do sulfato de magnésio em condições de exposição acelerada por meio da avaliação da resistência à compressão, análise visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada EDS.

2 METODOLOGIA

Para o programa experimental, foi utilizado um metacaulim (MK) comercial (SiO_2 = 54%, Al_2O_3 = 42%) com densidade de 2,56 g/cm^3 e diâmetro médio da partícula de 13,7 µm. O RPP (SiO_2 = 68%, Al_2O_3 = 21%) foi coletado de uma empresa especializada em polimento de superfícies de revestimentos cerâmicos, apresentando densidade de 2,48 g/cm^3 e diâmetro médio de partícula de 13,7 µm. Para o ativador, foi utilizado hidróxido de sódio P.A com pureza de > 99%, densidade de 2,12 g/cm^3 e solução de silicato de sódio composta de 8,2% Na_2O, 27,5% SiO_2 e 64,3% H_2O em massa e densidade de 1,50 g/cm^3.

As pastas foram preparadas com 0 a 45% de substituição parcial de MK por RPP cuja relação molar se encontra sumariada no quadro 1. O ativador alcalino foi inicialmente preparado pela dissolução dos flocos de NaOH na solução de Na_2SiO_3. Após a mistura, as amostras foram moldadas em moldes plásticos cilíndricos (ø24x28mm), seladas, vibradas e mantidas em estufa a 23°C por 28 dias, para padronização das condições.

Quadro 1: Relação molar das composições de pastas de cimento geopolimérico

COMPOSIÇÃO	SiO_2/Al_2O_3	SiO_2/Na_2O	Na_2O/SiO_2	$Na_2SiO_3/NaOH$
0n1s1	3,37	9,73	0,35	1,08
15n1s1	3,73	9,69	0,39	1,08
30n1s1	4,16	9,65	0,43	1,08
45n1s1	4,67	9,62	0,49	1,08

Fonte: Elaborado pelos autores.

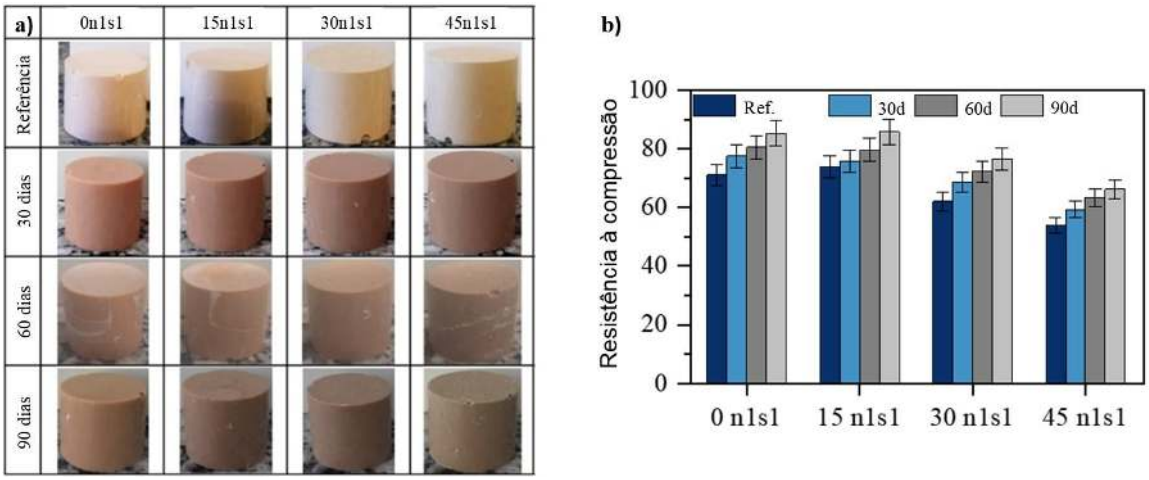
Após 28 dias, as amostras foram desmoldadas e inseridas em solução de sulfato de magnésio à 50 g/L e imersas continuamente por até 90 dias. A avaliação da degradação, mediante resistência à compressão, foi realizada em uma prensa universal (*Instron*®, 5569), conforme norma ASTM C1231/C1231M [36] com taxa de carga de 0,5 MPa/s, testando três corpos de prova cada composição. Para a análise de MEV-EDS (HITACHI®, modelo TM3030), as amostras foram secas em estufa, até a constância da massa (5 dias em dessecador a vácuo), cortadas com cortadeira metalográfica e recobertas com fina camada de ouro, a fim de melhorar sua condutividade.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

Na figura 1 (a), tem-se apresentado a análise visual das amostras após exposição à solução de $MgSO_4$ durante 30, 60 e 90 dias em relação a amostra de referência (não atacada). As imagens não revelam alterações superficiais perceptíveis, independentemente do nível de substituição de MK por PPR ou das composições geopoliméricas avaliadas. Além disso, nenhuma fissura foi detectada, indicado a ausente formação de produtos expansivos, comumente ligados ao ataque de sulfato. Zerzouri et al. (2019) relataram que amostras de geopolímeros baseados em cinza volante desenvolveram eflorescência superficial após exposição a uma solução de sulfato de magnésio, fenômeno não observado no presente estudo. Em fig. 1b, tem-se mostrado a variação da resistência à compressão durante o mesmo período de exposição, constatando que, independentemente do teor de RPP, ocorreu aumento da resistência em função do tempo de exposição.

Bakharev (2005b) também observou aumento de 35% e 12% na resistência à compressão de pastas de cimento geopoliméricas à base cinza volante após 6 meses de imersão em $MgSO_4$ à 5%. Esse autor atribui o aumento na resistência à migração de cátions Mg^{2+} para a matriz geopolimérica, confirmada por meio da análise MEV-EDS da matriz afetada e espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado e cromatografia iônica (ICP-OES/IC) da solução de sulfato. Long et al. (2017), realizando ataque químico similar em amostras de concreto de cimento geopolimérico à base de cinzas volantes, identificou elevação de 72% na resistência à compressão no final do período de exposição. Por meio de análises microestruturais, usando DRX, FTIR e MEV-EDS, esses autores atribuíram o aumento significativo na resistência à compressão à migração de cátions Mg^{2+} para a matriz, o que levou à formação de géis de aluminossilicato de magnésio (M-A-S-H), de natureza semelhante ao gel do produto da reação de geopolimerização (N-A-S-H).

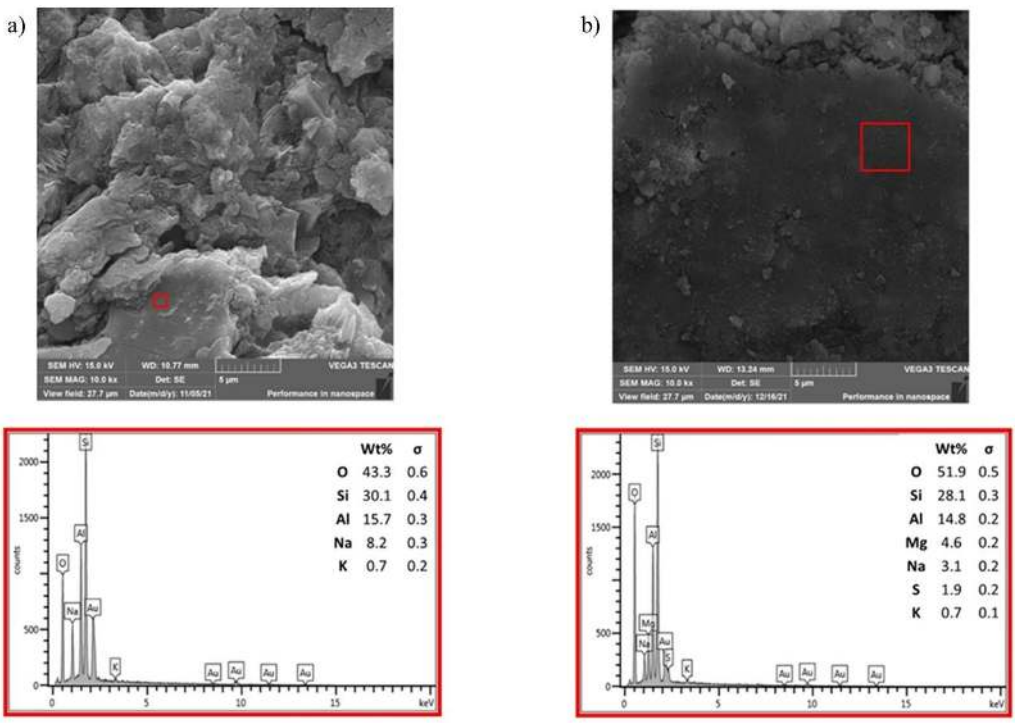
Figura 1: Resultados: (a) análise visual, (b) resistência à compressão



Fonte: Elaborado pelos autores.

Consoante ao constatado por Bakharev (2005b) e Long et al. (2017), com ensaio de MEV-EDS, foi possível identificar na matriz, a presença de íons de Mg^{2+} após período de imersão ao sulfato (Figura 2), sugerindo que tais cátions agiram como modificadores de rede geopolimérica, se ligando ao gel de aluminossilicato, aumentando assim a resistência à compressão das amostras.

Figura 2: MEV-EDS de 30n1s1: (a) referência, (b) 90 dias imerso em sulfato de magnésio à 5%



4 CONCLUSÕES

A avaliação das pastas de cimento geopolimérico à base de MK com a incorporação de RPP, submetidos ao ataque de sulfato de magnésio, permitiu obter as seguintes conclusões quanto às propriedades estudadas:

• A análise visual dos corpos de prova, durante o período de exposição, permitiu constatar que a solução de $MgSO_4$ não ocasionou danos superficiais como fissuras ou eflorescências, indicando o desempenho efetivo das matrizes geopoliméricas contra esse ataque químico.

• O aumento gradual na substituição de MK por RPP não interferiu na resistência ao ataque de sulfato de magnésio, apresentando tendência similar de aumento na resistência à compressão das pastas, com incrementos de até 23%.

• Com emprego de MEV-EDS, foi identificada a presença cátions Mg^{2+} na matriz geopolimérica, sugerindo estar associado à formação de géis de aluminossilicato de magnésio (M-A-S-H), de natureza semelhante ao produto da reação de polimerização (N-A-S-H), explicando o aumento na resistência à compressão.

Em resumo, esta pesquisa contribui com *insights* valiosos sobre a durabilidade de materiais geopoliméricos contra ataque de sulfato, destacando seu potencial de sustentabilidade. O estudo indica a potencialidade em utilizar um cimento alternativo com impacto ambiental reduzido, incorporando RPP — um material residual sem um método de descarte bem estabelecido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradeceram às agências brasileiras de pesquisa CNPq, CAPES e FAPESC. Adicionalmente, o LABMAT (UFSC) pela realização do ensaio de MEV-EDS.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C1231/C1231M-15: Standard Practice for Use of Unbonded Caps in Determination of Compressive Strength of Hardened Cylindrical Concrete Specimens, 2015.

ASCENSÃO, G.; SEABRA, M.; AGUIAR, J.; LABRINCHA, J. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. Journal of Cleaner Production, v. 148, p. 23-30, 2017.

BAKHAREV, T. Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions. Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1233-1246, 2005b.

DAVIDOVITS, J.; Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. Journal of Thermal Analysis, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

LONG, T.; WANG, Q.; GUAN, Z.; CHEN, Y.; SHI, X. Deterioration and Microstructural Evolution of the Fly Ash Geopolymer Concrete against MgSO 4 Solution. Advances in Materials Science and Engineering, v. 2017(10), 2017.

MEMON, F.; NURUDDIN, M.; SHAFIAQ, N. Effect of silica fume on the fresh and hardened properties of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, v. 20, p. 205-213, 2013.

NOVAIS, R.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M.; LABRINCHA, J. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. Waste Management, v. 52, p. 245-55, 2016.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture, Constr Build Mater 22 (2008) 1315–1322.

SANDANAYAKE, M., GUNASEKARA, C., LAW, D., ZHANG, G., SETUNGE, S., 2018. Greenhouse gas emissions of different fly ash based geopolymer concretes in building construction. Journal of Cleaner Production, v. 204, p. 399-408, 2018.

ZENGQING, S.; HAO, C.; HAO, A.; DEJING, T.; YAN, X.; JIANPING, Z.; ZHAI, Q. Synthesis and thermal behavior of geopolymer-type material from waste ceramic. Construction and Building Materials, v. 49, p. 281-87, 2013.

ZERZOURI, M; LAKHSSASSI, S.; ALEHYEN, EL ALOUANI, M.; TAIBI, M. The effect of aggressive environments on the properties of a low calcium fly ash based geopolymer and the ordinary Portland cement pastes, Materials Today Proceedings, v. 13, p. 1169–1177, 2019.