

XANES NA BORDA-K DO Si DO SISTEMA CAULIM-METACAULIM-GEOPOLÍMERO

F.T. Lima* ; F.J. Silva; C. Thaumaturgo

Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia – IME
Pça Gal. Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, 22290-270, Rio de Janeiro, Brasil

Recebido: 01 de Agosto, 2004; Revisado: 23 de Agosto, 2005

Palavras-chave: XANES, Metacaulim, Geopolímero.

RESUMO

A otimização dos processos de síntese de geopolímeros objetiva controlar propriedades reológicas e mecânicas. A razão Si/Al é a principal variável de controle do processo de geopolymerização. Esse controle ocorre por variações de temperatura, pressão e composição (razões molares) do geopolímero. Técnicas de análise térmica (ATD, DSC), microscopia (MET, MEV) e espectroscopia (FTIR, DRX, SAXS, EXAFS e XANES) têm sido utilizadas para caracterizar esses sistemas inorgânicos. Nesse trabalho, são apresentados os espectros XANES da borda-k do Si do sistema caulim → metacaulim → geopolímero. Os espectros XANES permitem inferir sobre o estado de oxidação e ordem local do átomo em estudo, no caso trata-se de átomos de Si.

ABSTRACT

The geopolymer synthesis process optimization pretends to control the rheological and mechanical properties. The Al/Si ratio is the main variable that governs the geopolymerization process. This control occurs by changing temperature, pressure and chemical composition of the geopolymer. Thermal analysis (DTA/DSC), microscopic (SEM/TEM) and spectroscopic (FTIR, XRD, SAXS, EXAFS and XANES) techniques have been used to characterize these inorganic systems. In this work, XANES spectra of the k-edge silicon (Si) of the kaolin- metacaulin-geopolymer are presented. The XANES spectra provides the oxidation state and structural information about the present studied atom: Silicon (Si).

1. INTRODUÇÃO

Os geopolímeros são novos materiais inorgânicos que têm substituído pastas cimentícias, plásticos e determinados produtos minerais [1]. A dissolução parcial de caulim calcinado (metacaulim), como também de outros aluminossilicatos em ambiente alcalino, resulta numa matriz amorfa de silicatos com partículas nanocristalinas dispersas. A razão Al/Si é a principal variável no processo de geopolymerização. Entretanto, vários detalhes desse processo não são

completamente conhecidos. São sistemas nanocompósitos, compostos de lamelas de argilominerais. Essas lamelas encontram-se dispersas em uma matriz termorrígida amorfa de polissialatos com cargas elétricas compensadas pela presença de cátions. Durante a cura, o processo de mudança de estado envolve uma transição sol-gel.

Quanto às aplicações dos geopolímeros, pode-se citar: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, suportes catalíticos, contenção de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados e proteção contra vazamentos do núcleo de reatores nucleares [2-4].

Estudos do IME avaliaram a influência da adição de diferentes porcentagens de metacaulinita em compósitos geopoliméricos (pasta e argamassa), com escória de alto-forno endurecido por ativação alcalina, que induzem reações de polimerização inorgânica para produzir cimentos geopoliméricos [1,4]. Através de estudos de consistência, porosidade (permeabilidade) e resistência mecânica. Com estes novos cimentos, vislumbra-se aplicações em situações nas quais mudanças reológicas bruscas e resistência inicial elevada são necessárias, aplicações em ambientes agressivos e ainda, devido às propriedades zeolíticas, o emprego na contenção de resíduos tóxicos e/ou radioativos. Com estes novos cimentos, vislumbra-se aplicações em situações nas quais mudanças reológicas bruscas e resistência inicial elevada são necessárias, aplicações em ambientes agressivos e ainda, devido às propriedades zeolíticas, o emprego na contenção de resíduos tóxicos e/ou radioativos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Como fonte de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), foi utilizado caulim fornecido pela Monte Pascoal S.A. oriundo de jazidas localizadas no sul da Bahia. Com o objetivo aumentar a reatividade desses compostos, foram efetuadas calcinações do caulim em forno programável EDG3P-S, nas temperaturas de 550°C, 700°C e 850°C, em diferentes tempos, a taxa de aquecimento de 20 °C/min. Os diferentes tipos de geopolímero foram produzidos no Laboratório de Materiais Compósitos do IME. Como fonte complementar de SiO_2 , foi utilizado silicato de sódio ($Na_2SiO_3 \cdot nH_2O$) alcalino, fornecido pela B-Herzog S.A. Para garantir o pH necessário à eopoli-

* clefetati@ig.com.br

merização, foi utilizado hidróxido de potássio (KOH), fabricado pela Panamericana S.A. O cimento Portland de alto forno, CPHI-32, da Lafarge, foi utilizado como fonte de óxido de cálcio (CaO). O geopolímero Na, K, Ca – PSS, adotado como padrão para a realização desse trabalho, foi obtido com metacaulim proveniente da calcinação de caulim na temperatura de 700 °C durante 6 horas (Mmp-T700t6).

As análises de espectroscopia de absorção de raios X foram efetuadas na linha D04A – SXS (LNLS) denominada Espectroscopia de Absorção de Raios-X Moles, operando entre 790 e 4000 eV. O monocromador utilizado foi o de antimônio de índio (InSb) com energia da borda variando entre 1820 a 2700 eV. A borda analisada foi à borda-K do silício. A aquisição dos dados foi efetuada através do software 3-WinDCM. O tratamento dos dados de absorção na região de XANES (1820 – 2000 eV) foi realizado no ORIGIN 6.0.

As amostras para as análises de absorção foram preparadas da seguinte forma: uma pequena quantidade de amostra, em pó, era depositada sobre uma fita adesiva de carbono dupla-face, disposta em uma pequena placa metálica. Essa pequena placa metálica contendo seis amostras, em média, era então acoplada a um manipulador, o qual era inserido na câmara de amostras da estação de trabalho da linha de luz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 apresenta o espectro da região XANES do caulim utilizado, apresentando um pico acentuado a 1847 eV, o qual corresponde a transição $1s \rightarrow 3p$ do Si [5]. A borda a 1847 eV é característica do grupo SiO_4 presente em caulims com número de coordenação iv [6].

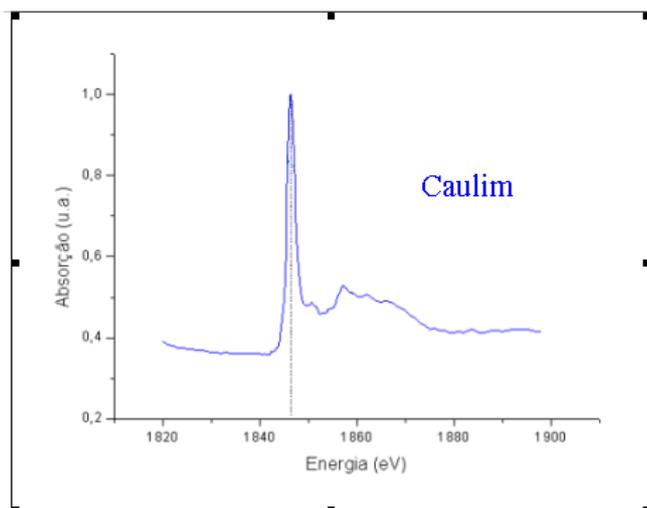


Figura 1 – Espectro XANES na borda-K do Si da amostra caulim.

Da mesma forma que a amostra de caulim, os espectros de absorção de raios X na região XANES de amostras calcinadas nas seguintes condições: 550, 700 e 850°C, todas durante 6 horas (Mmp-T550t6, Mmp-T700t6 e Mmp-T850t6, respectivamente), apresentaram picos a 1847 eV (figura 2, região I), transição $1s \rightarrow 3p$. Entretanto, a ocorrência de duas bandas largas logo após a borda do Si, 1857 e 1865 eV, regiões II e III da figura 2, respectivamente, indicam que modificações locais ocorreram. Informações sobre a estrutura, ligações e efeitos de espalhamento múltiplo podem ser obtidas a partir dessas bandas largas em regiões próximas a borda de absorção na região XANES [6]. Essas modificações detectadas mostram que os tratamentos térmicos efetuados (calcinação) não causam mudanças de estado de oxidação, uma vez que a transição $1s \rightarrow 3p$ também ocorreu nas amostras de metacaulim mas promovem uma perturbação local no ambiente próximas às ligações Si – O.

gão I), transição $1s \rightarrow 3p$. Entretanto, a ocorrência de duas bandas largas logo após a borda do Si, 1857 e 1865 eV, regiões II e III da figura 2, respectivamente, indicam que modificações locais ocorreram. Informações sobre a estrutura, ligações e efeitos de espalhamento múltiplo podem ser obtidas a partir dessas bandas largas em regiões próximas a borda de absorção na região XANES [6]. Essas modificações detectadas mostram que os tratamentos térmicos efetuados (calcinação) não causam mudanças de estado de oxidação, uma vez que a transição $1s \rightarrow 3p$ também ocorreu nas amostras de metacaulim mas promovem uma perturbação local no ambiente próximas às ligações Si – O.

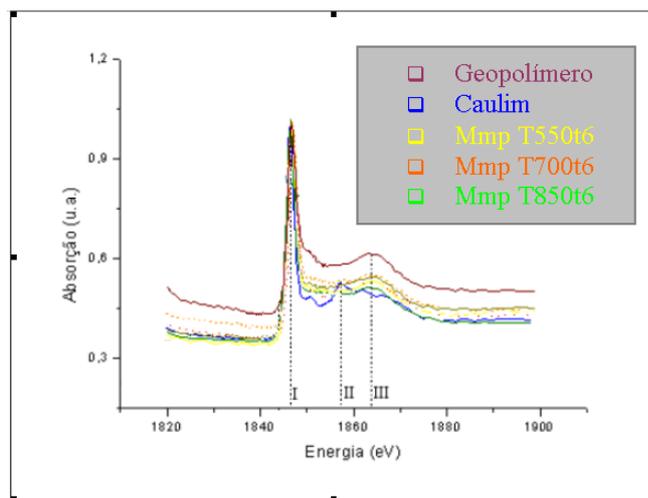


Figura 2 – Espectro XANES na borda-K do Si de amostras caulim, metacaulim e geopolímero.

A borda K do Si para a amostra do geopolímero Na, K, Ca – PSS ocorreu a 1847 eV (figura 3, região II), transição $1s \rightarrow 3p$. Da mesma forma que para o caulim e para as amostras calcinadas, as bandas largas logo após a borda do Si, 1857 e 1865 eV, regiões II e IV respectivamente (figura 3), indicam modificações locais, próximas à borda do Si.

4. CONCLUSÕES

O espectro XANES apresenta um pico acentuado a 1847 eV, o qual corresponde a transição $1s \rightarrow 3p$. Os espectros XANES das amostras calcinadas apresentaram picos a 1847 eV, transição $1s \rightarrow 3p$. A ocorrência de duas bandas largas logo após a borda do Si, 1857 e 1885 eV, regiões II e IV respectivamente, indica que ocorreram modificações locais. As modificações detectadas próximo à borda-K do Si mostram que as calcinações não causam mudanças de estado de oxidação, uma vez que a transição $1s \rightarrow 3p$ também ocorreu nas amostras de metacaulim. Entretanto, promovem uma perturbação local no ambiente próximo às ligações Si – O. O espectro XANES do geopolímero Na, K, Ca - PSS, em todos os aspectos assemelha-se aos espectros XANES das amostras calcinadas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

6. REFERÊNCIAS

1. BARBOSA, V.F.F.; MACKENZIE, K.J.D.; THAUMATURGO, C., *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2000) 309.
2. GOMES, L.; SILVA, F.J.; THAUMATURGO, C., In: MICROMAT, 2002.
3. PENTEADO, D.; THAUMATURGO, C., *Cement and Concrete Composites* 27 (2004) 49.
4. SILVA, F.J., *Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada*. Tese de Doutorado – Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, 2000.
5. BRADLEY, S.M.; DJAJANTI, S.; THOMSON, S.; HOWE, R.F., *Activity Report*, SSRL, 1997.
6. CAVALHEIRO, C.C.S.; TAMURA, E.; ALVES, M.C.M., *Activity Report*, LNLS, 2001.