



## Metodologia para Síntese de Geopolímero Visando o Tratamento de Rejeitos Radioativos Orgânicos

S. Silva<sup>1</sup>, C. Freire<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*stela-ms@ufmg.br, Rua Quincas Custódio,  
27, Major Lage de Cima, Itabira-MG*

<sup>2</sup>*cbf@cdtn.br, Avenida Presidente Antônio  
Carlos, 6627, Campus da UFMG,  
Pampulha, Belo Horizonte-MG*

### 1. Introdução

Os materiais sílico-aluminosos de estrutura tridimensional amorfa a semicristalina, ativados em meio alcalino, foram denominados pelo pesquisador Davidovits como geopolímeros [1]. 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, estudados por [2].

Neste trabalho, serão calculados todos os parâmetros necessários para a obtenção de um geopolímero, utilizando como precursor o rejeito da Mina de Brucutu da empresa Vale (Minas Gerais, Brasil), com base nos principais fatores que afetam a reação de síntese, ou ativação alcalina, a fim de empregá-lo, posteriormente, no tratamento/imobilização de rejeitos radioativos oleosos.

### 2. Metodologia

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. 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.

Com o propósito de avaliar a ativação alcalina empregando o resíduo disponibilizado, duas amostras do estéril foram submetidas a ensaios por FRX (Fluorescência de Raios X) e por DRX (Difração de Raios X). Analogamente, o silicato de sódio adotado como reagente também foi submetido ao ensaio por FRX.

Para definir como seriam obtidas as quantidades de cada reagente, foram feitos estudos na literatura sobre os principais fatores que afetam a ativação alcalina, observando, quais eram as faixas de valores ideais para cada um. De modo a empregar um experimento fatorial (EF) 2<sup>3</sup>, foram selecionados três principais fatores para basear o balanço de massa: módulo de sílica da solução ativadora (Ms), razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do geopolímero e idade das amostras de geopolímero. Os valores adotados para cada um foram, respectivamente, 1,0 e 1,5, 3,0 e 3,5, e 7 e 28.

### 3. Resultados e Discussão

Os resultados das análises por DRX das amostras de estéril apontaram que ele apresentaria, aproximadamente, 58,0% de caulinita, 22,8% de goethita, 18,3% de quartzo e 0,9% de moscovita. Já os resultados das análises por FRX das amostras e do silicato de sódio indicaram as composições mostradas na Tabela I e na Tabela II, respectivamente, em que se tem o percentual mássico dos óxidos neles presentes, utilizados nos cálculos do balanço de massa.

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

Óxidos (%)	Estéril
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,5
SiO <sub>2</sub>	42,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,8
K <sub>2</sub> O	0,482
TiO <sub>2</sub>	4,20
Outros	0,818

Tabela II. Análise de FRX do silicato de sódio.

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

Notou-se que os fatores mais estudados, na literatura, em relação à ativação alcalina, eram: as condições de calcinação, as razões molares Si/Al e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a molaridade da solução de NaOH, o módulo de sílica da solução ativadora (Ms, corresponde à razão molar entre a sílica e o óxido de sódio do ativador), a quantidade de água, as condições de cura e a idade do geopolímero submetido ao ensaio de resistência à compressão, conforme [3], [4] e [5].

Com base nisso, 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. 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.

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 4 h, 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.

Assim, os três fatores escolhidos foram: a razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> final do geopolímero, o Ms e a idade do geopolímero na 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 [6]. Tal norma é tida como referência, uma vez que ainda não se tem uma norma específica

para o caso dos geopolímeros, e considera como idades a serem testadas: 1, 7 e 28 dias.

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 geopolímero: 3,0, 3,5, 4,0 e 4,5, e três para o Ms: 1,0, 1,5 e 2,0, com base nos valores mais encontrados na literatura. Com eles, foram feitos os cálculos das quantidades de reagentes necessários, que permitiram selecionar os dois mais adequados.

Nesse âmbito, foi necessário definir, previamente, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do estéril para, então, relacioná-la com a razão final desejada. Para isso, deve-se considerar os demais minerais da composição do estéril, uma vez que apenas a sílica e a alumina provenientes da caulinita são reativas na ativação alcalina. Uma vez que a análise por 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, ao se desprezar a presença de moscovita. 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. Portanto, a cada 100 g de estéril, tem-se aproximadamente 24,5 g de alumina e 28,9 g de sílica.

Prosseguindo para o balanço de massa, o raciocínio empregado baseou-se na variação dos dois fatores principais, a razão sílica/alumina do geopolímero e o Ms do ativador, para o qual foram usados os percentuais dos óxidos indicados na Tabela II. Por conseguinte, 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.

Para o caso das razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  iguais a 4,0 e 4,5, notou-se um maior distanciamento da razão mássica líquido/sólido tomada como referência, de 0,30, com base na literatura existente. 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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  do geopolímero entre 3,0 e 3,5, e o Ms da solução ativadora entre 1,0 e 1,5, de forma que é apresentado na Tabela III uma possível sequência de experimentos.

Tabela III. 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

#### 4. Conclusões

Com relação à viabilidade do uso dos materiais ativados em meio alcalino como alternativa ao cimento, de modo a reduzir as emissões de gás carbônico, percebeu-se que ainda é necessário que sejam realizados mais

estudos com relação às formas de tornar o uso desses materiais mais viável economicamente neste setor. Tratando-se da ativação alcalina, foram encontrados, na literatura, diversos fatores que afetam essa reação. Todavia, ressalta-se, dentre eles, a razão sílica/alumina; as características da solução ativadora, representadas pelo Ms; a quantidade de água; e as condições de cura.

Neste trabalho, para cada fator analisado, foram selecionados 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 CO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, uma vez que não foi possível a realização dos testes em laboratório em função da pandemia. 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 EF com três fatores a dois níveis, em laboratório, conforme indicado na Tabela III, para depois empregar tais materiais na imobilização de rejeitos radioativos oleosos.

### **Agradecimentos**

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

### **Referências**

- [1] J. Davidovits, “30 years of successes and failures in geopolymer applications”, *Keynote Conference on Geopolymer Conference*, vol. 1, pp. 1-16 (2002).
- [2] V. Cuccia, C. Freire, A. C. Ladeira, “Radwaste oil immobilization in geopolymer after non-destructive treatment”, *Progress in Nuclear Energy*, vol. 122 (2020).
- [3] J. Ferreira, F. Santos, S. Tavares, M. Aguilar, “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*, Gramado/RS, 09 a 11/09/2020, vol. 1, pp. 1–10 (2020).
- [4] S. Mabroum, S. Moukannaa, A. El Machi, Y. Taha, M. Benzaazoua, R. Hakkou, “Mine wastes based geopolymers: A critical review”, *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 1, pp. 1-13 (2020).
- [5] C. Meesala, N. Verma, S. Kumar, “Critical review on fly-ash based geopolymer concrete”, *Structural Concrete*, vol. 21, pp. 1013–1028 (2019).
- [6] “ISO 679:2009”, <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=40357> (2009).