

Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará

(Silica gel obtained from blast furnace slag: Marabá, PA, Brazil)

M. M. Rebelo^{1*}, L. D. Nascimento^{2*}, J. A. M. Corrêa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - PPGG/IG, Instituto de Geociências

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPEQ /ITEC, Instituto de Tecnologia
Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01, Belém, PA Brasil 66075-110

*Coordenação de Botânica, Museu Paraense Emílio Goeldi, Av. Perimetral 1901, Belém, PA, Brasil 66077-830
monalizamaia@yahoo.com.br

Resumo

Sílica gel com propriedades similares à sílica comercial foi obtida a partir de escória de alto forno (EAF), utilizando digestão com ácido clorídrico. A EAF-sílica obtida foi caracterizada por diferentes técnicas, mostrando-se amorfa, com pureza 99,7% e área específica 282 m²/g. Apresentou caráter hidrofílico alto (12,27%), com água de constituição de ~ 6,18%, o que foi confirmado pela perda de massa durante a análise termogravimétrica. As partículas de EAF-sílica apresentaram tamanhos micrométricos (< 1 µm) em forma de agregados, distribuição granulométrica unimodal e D₅₀ 7,0 µm.

Palavras-chave: escória de alto forno, sílica gel, síntese.

Abstract

Silica gel with similar properties to commercial silica was obtained from blast furnace slag (EAF) using digestion with hydrochloric acid. The EAF-silica was obtained and characterized by different techniques. The results showed that the EAF-silica obtained was amorphous, with 99.7% purity and specific area 282 m²/g. It presented high hydrophilic character (12.27%), with constitution water of ~ 6.18%, which was confirmed by mass loss in thermogravimetric analysis. The EAF-silica particles had micrometric sizes (< 1 µm) with aggregates, unimodal size distribution and D₅₀ 7.0 µm.

Keywords: blast furnace slag, silica gel, syntheses.

INTRODUÇÃO

A indústria do aço no Brasil é uma das mais competitivas do mundo, sendo responsável por aproximadamente 18% do saldo comercial total do País, indicando o desenvolvimento econômico, social e ambiental do país, visto que o aço é matéria prima essencial em diferentes seguimentos [1]. Paralelamente, a crescente produção do aço reflete no aumento de geração de resíduos e coprodutos, inevitáveis ao processo industrial, pois de acordo com o Instituto Aço Brasil (IABR) [2], em 2011 foi produzido um total de 19,2 milhões de toneladas. Na produção de aço, as escórias representam cerca de 60% dos coprodutos, com o restante sendo composto por finos e pós (14%), além de lamas, borras, refratários e outros, que juntos somam 26% do total.

A crescente geração de escórias apresenta sérios problemas, de tal modo que quantidades significativas delas estão dispostas no meio ambiente ou estocadas [2]; portanto, sua reciclagem pode ser uma alternativa para a fabricação de cimento, nivelamento de terrenos, base de estradas, concreto, argamassa, materiais agrônômicos e

de pavimentação [2-5]. A escória de alto forno (EAF), por exemplo, comporta-se de forma semelhante aos calcários, podendo ser utilizada como corretivo para a acidez do solo e ainda elevar as quantidades de Ca e Mg, justificando sua utilização como fertilizante e como fonte de silício para as plantas [6, 7]. A EAF também apresenta efeitos positivos no aumento da produtividade de arroz [6] e sua utilização permite a diminuição no consumo de inseticidas e fungicidas, pois, plantas bem nutridas com Si têm sua resistência às pragas e doenças aumentada [8]. Dessa forma, é importante buscar novas aplicações para esse coproduto, indo além do seu uso já comprovado como matéria prima para novos materiais - hidróxidos duplos lamelares [9, 10], visando um mercado promissor para ambos, além de poder garantir uma destinação final adequada para as escórias. As escórias são fontes abundantes de silicatos, sendo consideradas uma espécie de vidro de qualidade inferior à dos vidros comerciais; possuem elevado conteúdo em sílica, cujo teor total varia conforme o tipo de escória. A escória proveniente de aciaria tem uma percentagem em massa, de SiO₂, que varia entre 8 e 22%, contra uma variação de 27 a

43% para a escória de alto forno (EAF) [9, 11, 12].

A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com grande estabilidade térmica, mecânica e química, de extensa área específica e alta porosidade, de fácil moagem e altamente reativa [13]. Pode-se apresentar na forma pura [14], dopada [15] ou funcionalizada [16], sendo sintetizada por vários métodos, incluindo lixiviação química [17], processamento sol-gel [18] e sinterização no estado sólido [19]. O método mais empregado é o processo sol-gel, que permite o controle do crescimento das partículas coloidais de sílica, garantido características desejáveis como o diâmetro das esferas [14] e a área específica [20]. Dentre os tipos de sílica disponíveis no mercado, encontra-se o Aerosil®, empregado em diferentes produtos comerciais usado em áreas de alta tecnologia, devido sua elevada pureza (> 99% em massa de SiO₂). Desse modo, a sílica gel se sobressai como um sólido poroso dotado de propriedades químicas e físicas específicas, podendo ser usada como matéria prima para fabricação de zeólitas [21], MCM [22], refratários [23], materiais de construção civil [24], pozolânicos [25], argamassa [26], entre outros. Quando sua superfície é quimicamente modificada por um agente organofuncionalizante [27], a sílica pode ser usada como suporte para catalisadores [28], fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) [29] e para liberação controlada de fármacos [30], em tecnologias fotodinâmicas nas terapias do câncer [31] ou ainda como agente sequestrante de metais [32]. Visto que a EAF contém quantidades expressivas de sílica em sua composição, o presente trabalho realiza a caracterização da sílica proveniente da EAF, com o objetivo de determinar sua qualidade e propor possíveis destinos a esse material, avaliando parâmetros como tamanho de partícula, pureza química e área específica.

MATERIAL E MÉTODOS

Fonte de sílica: como fonte de sílica (SiO₂) utilizou-se a EAF fornecida de uma siderúrgica de Marabá, PA, Brasil. A escolha da EAF, classificada como ácida (CaO/SiO₂ < 1), levou em consideração a sua abundância no meio ambiente e o elevado teor em SiO₂ (> 42 % massa) em sua composição química. A quantidade de SiO₂ fazia parte da estrutura cristalina da gehlenita e da pseudowollastonita, os dois minerais encontrados na EAF. Os percentuais mássicos dos demais elementos, na forma de óxidos, foram CaO: 41,42; Al₂O₃: 13,32; MgO: 1,07 e Fe₂O₃, TiO₂, MnO, K₂O, Na₂O, P₂O₅ e SO₃, com percentuais abaixo de 1%, cada [9].

Obtenção da EAF-sílica: a EAF foi pulverizada em um moinho Retsch RMO, com granulação entre 70 e 250 mesh, e posteriormente digerida em ácido clorídrico de pureza analítica. Em um cadinho de teflon foram misturados a EAF com o ácido clorídrico a quente. Em seguida, à mistura foi adicionada água deionizada e o precipitado resultante foi filtrado a vácuo e lavado várias vezes com água deionizada, até neutralização. Posteriormente, o material obtido foi seco

em temperatura ambiente e, então, codificado como EAF-sílica. A parte solúvel deste processo de digestão ácida da EAF foi usada na síntese de hidróxidos duplos lamelares do tipo hidrotalcita [9].

Perda ao fogo da EAF-sílica: uma fração da amostra EAF-sílica foi dividida em duas partes. A primeira parte do material foi submetida a um aquecimento em estufa a 110 °C por 1 h para eliminação da água fisissorvida. O material restante não foi submetido ao pré-aquecimento. Em seguida, ambas as partes foram levadas, separadamente, a mufla em temperaturas entre 900 e 1000 °C por 1 h para determinação da água de constituição. A fração da EAF-sílica que foi submetida somente ao aquecimento em mufla foi codificada como EAF-sílica-M, enquanto o material pré-aquecido em estufa e posteriormente levado a mufla recebeu o código EAF-sílica-EM.

Caracterização dos materiais: a EAF-sílica foi caracterizada por fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análises térmica diferencial e termogravimétrica, medida de área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e distribuição de tamanho de partículas, método a laser. As amostras EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M foram caracterizadas somente por difração de raios X e determinação do tamanho de partículas.

Fluorescência de raios X: a análise química da EAF-sílica foi realizada em um espectrômetro sequencial Axios-Minerals, tubo de raios X cerâmico e anodo de Rh de 2,4 kW PANalytical. As concentrações dos elementos foram determinadas por meio do programa IQ+ Semiquant. A aquisição de dados foi feita com o software SuperQ Manager e o tratamento dos dados com o software IQ+, sendo o resultado normalizado para 100%. A perda ao fogo foi calculada por diferença de massas após calcinação da amostra a 1000 °C.

Difração de raios X: o equipamento utilizado foi um difratômetro PANalytical X'Pert Pro MPD, com goniômetro PW 3.050/60 (θ/θ), tubo de raios X cerâmico e anodo de cobre (κ_{α1}=1,540598 Å). As análises foram realizadas em amostras na forma de pó, variando-se 2θ de 5 a 75°, voltagem 40 kV e corrente 35 mA, passo 0,02° em 2θ e 20 s o tempo/passo; fendas divergente de 1/8° (para EAF-sílica) e automática (para EAF-sílica-EM e EAF-sílica-M) e anti-espalhamento de 1/4°; máscara de 10 mm. Os difratogramas foram interpretados digitalmente por comparação com arquivos ICDD.

Distribuição de tamanho de partícula: foi utilizado um analisador de partículas por difração a laser Analysette 22 MicroTec Plus, com amplitude de leitura de 0,08 µm a 2000 µm. As amostras foram preparadas em forma de suspensão, usando pirofosfato de sódio para auxiliar a dispersão do pó e, posteriormente, submetidas a agitação com ultrassom para a dispersão das partículas. Em seguida, alíquotas da

suspensão do pó foram adicionadas e a homogeneização foi feita por um agitador mecânico do próprio equipamento. O comportamento da variação de distribuição granulométrica das amostras analisadas foi comparado pelo parâmetro D_{50} , equivalente ao diâmetro teórico acima do qual há 50% de volume acumulado passante e 50% de volume acumulado retido da amostra considerada.

Microscopia eletrônica de varredura: as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura LEO-1430, com as condições de análises para imagens de elétrons secundários: corrente do feixe de elétrons 90 μ A, voltagem de aceleração constante 10 kV e distância de trabalho 12-15 mm. As amostras foram recobertas com um filme de platina.

Área específica pelo método Brunauer, Emmett e Teller: as medidas de área específica da EAF-sílica foram feitas em um analisador Quantachrome Nova 1200, com adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para cada superfície pelo método BET. Antes da adsorção de N_2 , as amostras foram submetidas a aquecimento por 2 h a 200 °C.

Análise térmica diferencial e termogravimétrica: a decomposição térmica e a estabilidade térmica da EAF-sílica foram avaliadas por análise termogravimétrica e análise térmica diferencial em equipamento Shimadzu DTG-60H, sob fluxo de nitrogênio entre 25 e 1000 °C, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição química da EAF-sílica

Na Tabela I está apresentada a comparação entre a composição química da EAF-sílica e do Aerosil® 380. A composição foi expressa em óxidos, segundo valores percentuais em massa. A EAF-sílica tem um elevado teor em SiO_2 , com valor superior a 93%, seguido por CaO , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 e SO_3 , que juntos representam apenas 0,24% do total da sua composição.

O conteúdo de 42,39 % em SiO_2 na EAF [9] já é considerado elevado, porém com a digestão da EAF em HCl, foi possível obter sílica altamente pura. O procedimento de lavagem da EAF-sílica mostrou ser eficiente, restando apenas 0,09% de HCl residual na amostra. Na prática, o procedimento de digestão ácida da EAF, quando comparados com os processos de produção de sílicas comerciais, é bastante simples e muito satisfatório na obtenção de sílica pura, com ausência de subprodutos. As sílicas, por exemplo, do tipo Aerosil®, são produzidas por um processo contínuo de hidrólise de clorosilanos ($SiCl_4$), em altas temperaturas. O Aerosil® é um tipo de sílica pirogênica, considerada uma das mais puras disponíveis no mercado. O processo de obtenção da sílica pirolizada envolve muitas etapas, dentre as quais há formação de ácido clorídrico gasoso como subproduto. Este processo é bastante complexo quando comparado ao

Tabela I - Comparação entre a composição química da EAF-sílica e do Aerosil® 380.

[Table I - Comparison between the chemical composition of BFS-silica and Aerosil® 380.]

Constituintes	EAF-sílica %-massa	EAF-sílica (calc.) %-massa	Aerosil® 380 (calc.) %-massa
SiO_2	93,49	99,65	99,80
CaO	0,10	0,11	n.d.
Al_2O_3	0,06	0,06	0,05
K_2O	0,05	0,05	n.d.
P_2O_5	0,01	0,01	n.d.
SO_3	0,02	0,02	n.d.
HCl	0,09	0,10	0,03
Fe_2O_3	n.d.	n.d.	0,003
TiO_2	n.d.	n.d.	0,03
PF*	6,18	n.d.	n.d.
Total	100	100	99,91

PF: Perda ao fogo; n.d.: não detectado; calc.: amostra calcinada, em base livre de umidade.

PF: Loss on Ignition; n.d.: not detected; calc.: calcined sample, moisture free basis.

descrito no presente trabalho. Ainda referente à Tabela I, observa-se um elevado teor de perda ao fogo, 6,18% em massa, que pode ser um fator atenuante da quantidade da sílica obtida, pois está diretamente relacionado ao teor de água de constituição da EAF-sílica, já que não foram detectados teores significativos de carbono na amostra. Este valor de água de constituição da EAF-sílica encontra-se bem acima dos valores encontrados nas sílicas Aerosil®. A pureza da EAF-sílica é compatível àquelas encontradas nas sílicas comerciais. Considerando a amostra calcinada (base livre de umidade), a EAF-sílica apresenta um conteúdo mássico de SiO_2 igual a 99,7%, muito semelhante àquele encontrado no Aerosil® 380 (99,8%). Os demais elementos, encontrados na EAF-sílica, mostram concentrações relativamente baixas.

Composição mineralógica da EAF-sílica

Uma característica bastante importante relacionada à reatividade das sílicas diz respeito a sua amorficidade. No difratograma de raios X da EAF-sílica observa-se que a curva, com suave inclinação e sem presença de picos, evidencia a ausência de cristais, ou seja, a EAF-sílica apresenta-se amorfa (Fig. 1). O acentuado *background* para todas as posições entre $15 < 2\theta < 32^\circ$ é típico de sílica amorfa, em que o dióxido de silício é predominante, estando os demais óxidos presentes, provavelmente, sob a forma de solução sólida [33].

As amostras de EAF-sílica calcinadas a 1000 °C, também foram caracterizadas por difração de raios X (Fig. 2). Observou-se que a amostra EAF-sílica-M, não submetida ao aquecimento prévio, se manteve amorfa. Porém, na amostra EAF-sílica-EM, observa-se um pequeno pico em 26,7,

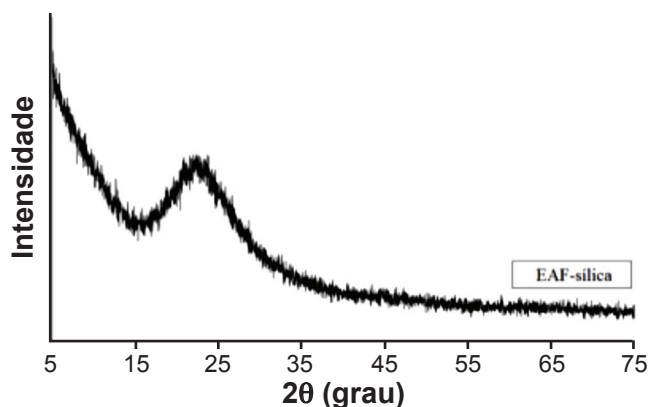


Figura 1: Difratoograma de raios X da amostra EAF-silica, sem tratamento. Notar o padrão típico de material com elevada amorficidade.

[Figure 1: X-ray diffraction pattern of untreated BFS-silica. Note the typical pattern of material with high amorphicity.]

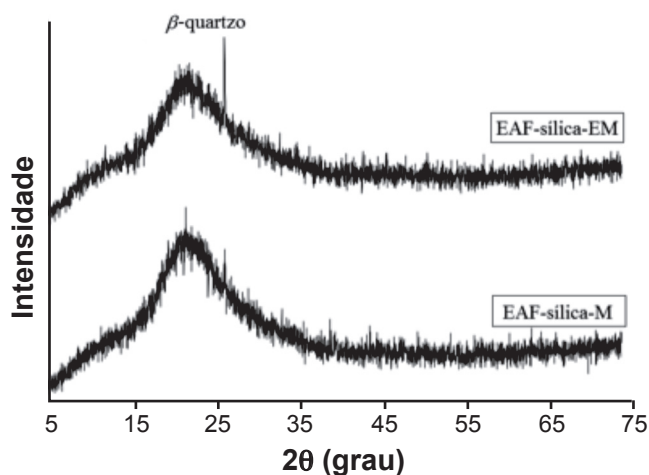


Figura 2: Difratoogramas de raios X da EAF-silica-EM e EAF-silica-M após calcinação a 1000 °C.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of BFS-silica-EM and BFS-silica-M, after calcination at 1000 °C.]

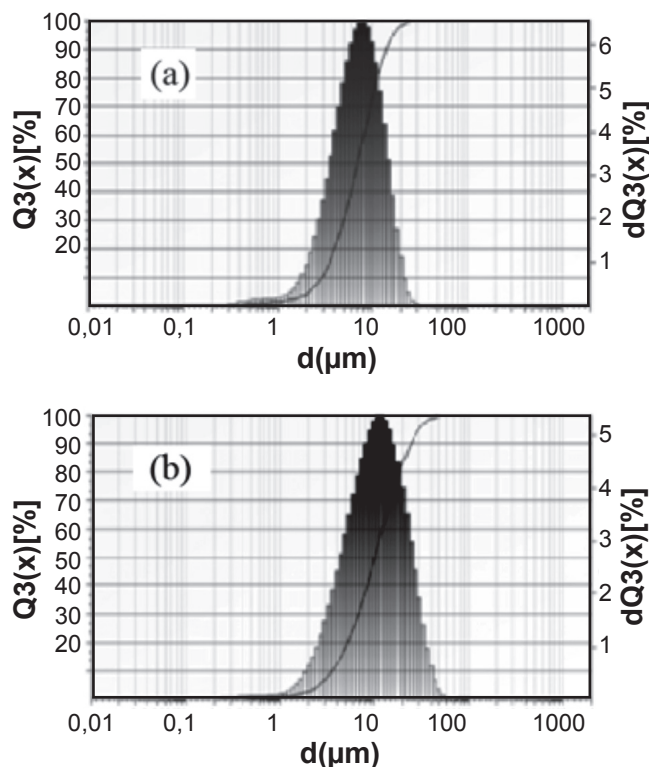
relacionado à reflexão (011), associado à estrutura hexagonal do β -quartzo (arquivo PDF 01-085-0795). O aparecimento deste pico pode estar associado ao aquecimento da amostra a 110 °C por 1 h, pois este tipo de tratamento térmico permite a saída e evaporação dos voláteis, proporcionando a estruturação da rede vítrea devido à presença de óxidos formadores de rede, neste caso o SiO_2 [34].

Existem estudos em que a forma β -quartzo aceita combinações de íons menores, tais como: Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} formando, portanto, variadas composições. Adições de certos tipos de óxidos, como por exemplo o de Ca, Mg e Al, estabilizam a fase formada, evitando transformações de fase durante o aquecimento e o resfriamento [34, 35]. A ausência de fases mais estáveis a altas temperaturas, quando a EAF-silica foi aquecida até 1000 °C, pode estar associada à presença de pequenas quantidades de impurezas (< 0,25% massa). Portanto, se faz necessário um aquecimento na EAF-silica acima de 1000 °C para obtenção de fases mais estáveis como cristobalita e tridimita. A formação de cristobalita a partir

de uma sílica amorfa sempre apresenta uma transformação de fase consideravelmente mais lenta que aquela obtida por meio da inversão do quartzo [33]. Os resultados obtidos de difração de raios X das amostras analisadas estão de acordo com os reportados [33]. Foram avaliadas as transformações de fases em sílicas contendo impurezas e observado que o α -quartzo é a forma mais estável de SiO_2 na temperatura ambiente e que a 573 °C transforma-se em β -quartzo. Foi verificado também que a presença de fases como β -cristobalita ou β -tridimita, somente foi possível quando o aquecimento foi acima de 1000 °C. Acima de 1470 °C foi observada a reversibilidade β -cristobalita \leftrightarrow β -tridimita e acima de 1710 °C tem-se β -tridimita \leftrightarrow sílica glass. Foram também estudadas as transformações de fases de sílica e observado que além da presença de pequenas quantidades de impurezas, estas transformações eram tanto influenciadas pela taxa de aquecimento e resfriamento, quanto pelos efeitos de tamanho de partícula e condições de superfície [36].

Distribuição de tamanho de partículas da EAF-silica antes e após a calcinação

A Fig. 3 mostra as curvas de distribuição granulométrica da (a) EAF-silica e (b) EAF-silica-EM. A percentagem em volume é expressa para distribuição cumulativa $Q3(X)$ e diferencial $dQ3(X)$, assumindo que as partículas



Nota - $Q3(X)$: Distribuição cumulativa e $dQ3(X)$ Distribuição de frequência. $Q3(X)$ Cumulative distribution and $dQ3(X)$ Frequency distribution.

Figura 3: Curvas de distribuição granulométrica de (a) EAF-silica e (b) EAF-silica-EM, obtida por difração a laser.

[Figure 3: Particle size distribution of (a) BFS-silica and (b) BFS-silica-EM, obtained by laser diffraction.]

são esféricas. As curvas têm comportamento gaussiano e distribuição unimodal, com tamanho de partículas correspondente ao diâmetro teórico D_{50} de 7,0 μm e 10,2 μm , atribuídos a EAF-sílica e EAF-sílica-EM, respectivamente. Estes dados encontram-se na Tabela II, juntamente com os diâmetros D_{10} e D_{90} e seus diâmetros médios.

Observa-se ainda, na Fig. 3 que as amostras apresentam-se homogêneas, com diâmetros de partículas variando

Tabela II - Valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} e diâmetros médios das amostras EAF-sílica e EAF-sílica-EM.

[Table II - Values of D_{10} , D_{50} and D_{90} of BFS-silica and BFS-silica-EM and their average diameters.]

Diâmetro teórico (μm)	EAF-sílica	EAF-sílica-EM
D_{10}	2,9	3,6
D_{50}	7,0	10,2
D_{90}	14,0	23,8
DM	8,0	12,5

DM: Diâmetro médio. DM: mean diameter

dentro de uma faixa bastante estreita. Para a EAF-sílica, o diâmetro de partículas varia de 0,7 a 30,0 μm , enquanto que o diâmetro da EAF-sílica-EM varia de 0,7 μm a 66,0 μm . Analisando estes dados, sugere-se que a amostra EAF-sílica, sem tratamento térmico, apresenta-se mais homogênea, com seu diâmetro de partículas variando em uma faixa ainda mais estreita. Os dados contidos na Tabela II mostram que a EAF-sílica-EM apresenta sempre os maiores diâmetros de partículas (D_{10} : 3,6; D_{50} : 10,2 e D_{90} : 23,8 μm) quando comparados a EAF-sílica (D_{10} : 2,9; D_{50} : 7,0 e D_{90} : 14,0 μm). Estes resultados sugerem que a amostra quando submetida à calcinação, tem seus diâmetros de partículas aumentados. A EAF-sílica em água não é totalmente dispersa. O uso de pirofosfato de sódio e ultrassom promoveu acentuada redução no diâmetro das partículas em forma de aglomerado ($D_{50} \sim 7,0$ a 10,2 μm). Contudo, a desaglomeração das partículas não foi completa, prevalecendo aglomerados com diâmetros médios muito maiores quando comparados ao diâmetro médio de partículas primárias de sílica Aerosil® (7,0 nm a 40,0 nm). O diâmetro médio em volume do Aerosil® 200 é D_{50} : 22,0 μm [37].

Aspectos morfológicos da EAF-sílica

Nas micrografias obtidas por MEV é observada a formação de agregados microscópicos característicos de material sinterizado ($< 1 \mu\text{m}$), visualizados na Fig. 4a. Na Fig. 4b nota-se que esses agregados são de tamanhos variados, tanto menores como maiores que 100 μm . Essa avaliação reforça que é necessário um equipamento com resolução ainda mais alta para conseguir visualizar o tamanho de partícula primária da EAF-sílica.

Nas Figs. 5 e 6 é possível visualizar que a EAF-sílica apresenta-se tanto na forma não densificada, com grânulos de 10 a 20 μm , quanto densificada, apresentando grânulos

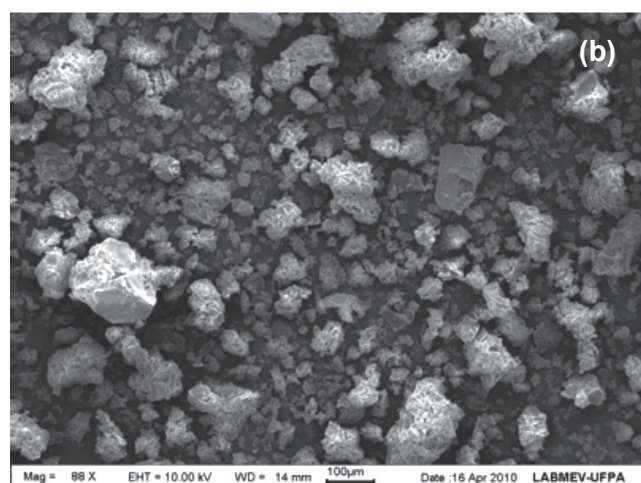
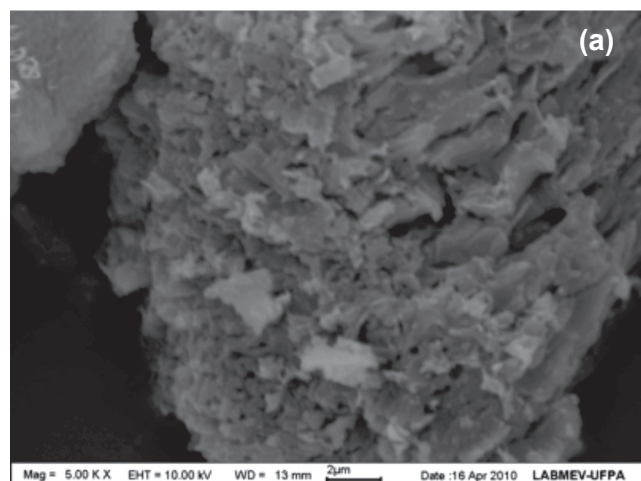


Figura 4: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de amostras de EAF-sílica, imagens obtidas por elétrons secundários com magnitudes de (a) 5.000 \times e (b) 88 \times .

[Figure 4: SEM micrographs of BFS-silica, obtained by secondary electron with magnitudes of (a) 5000 \times and (b) 88 \times .]

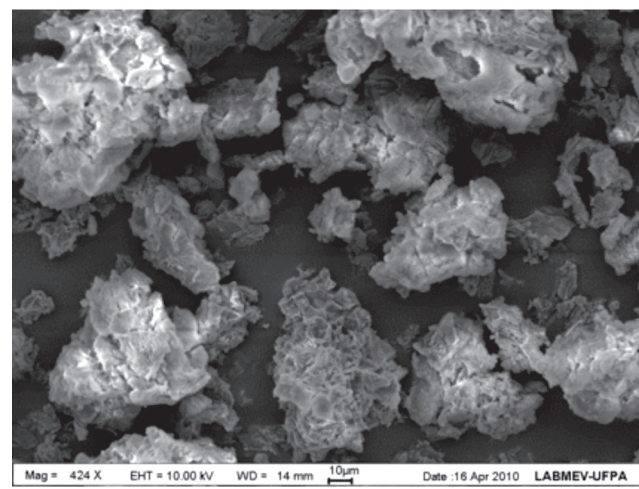


Figura 5: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de EAF-sílica, na forma não densificada. Notar aglomerados com tamanhos entre 10 e 20 μm .

[Figure 5: SEM micrograph of non-densified BFS-silica. Agglomerates in the range 10-20 μm .]

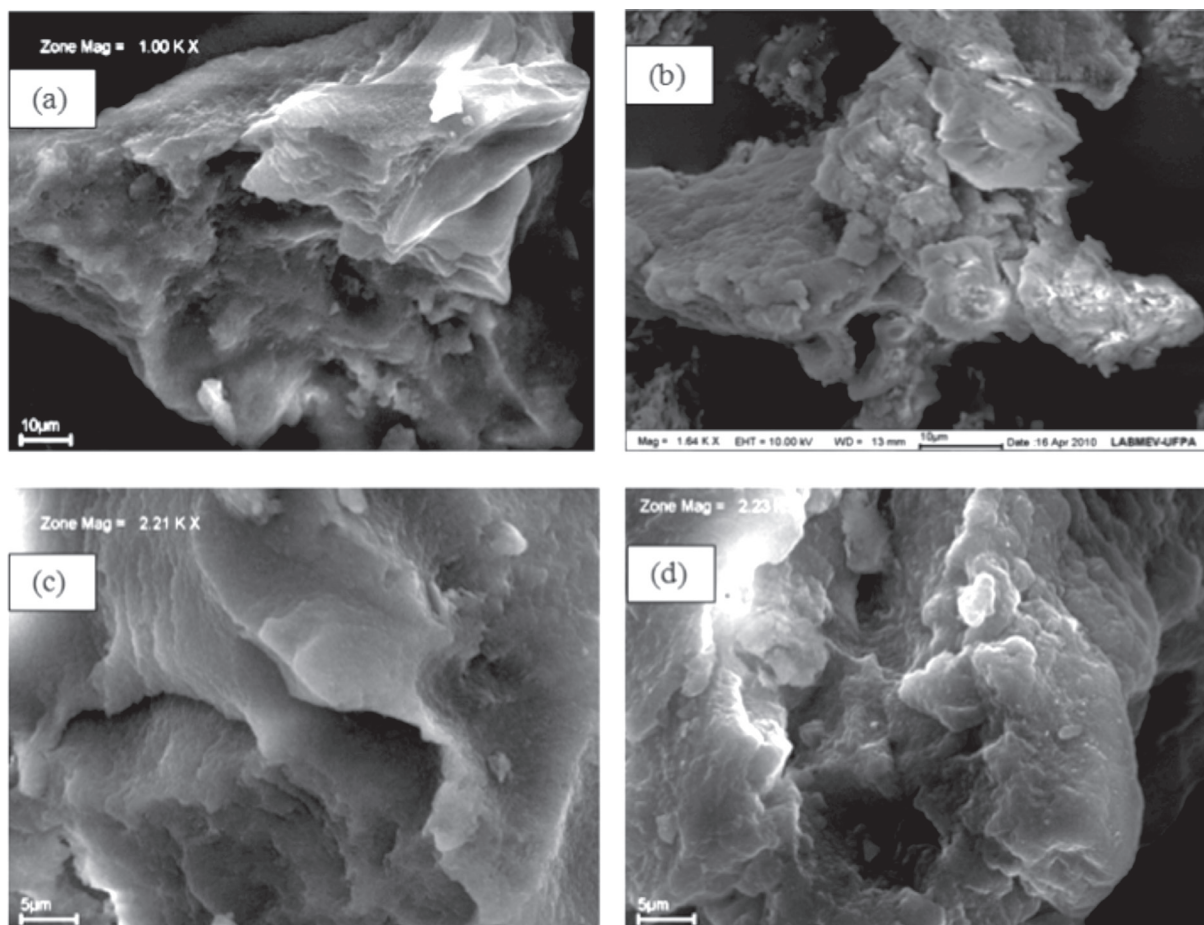


Figura 7: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de EAF-silica, imagens obtida por elétrons secundários com magnitudes de (a) 1000x, (b) 1640x, (c) 2210x e (d) 2230x.

[Figure 7: SEM micrographs of BFS-silica; secondary electrons. (a) 1.000x, (b) 1640x, (c) 2210x and (d) 22300x.]

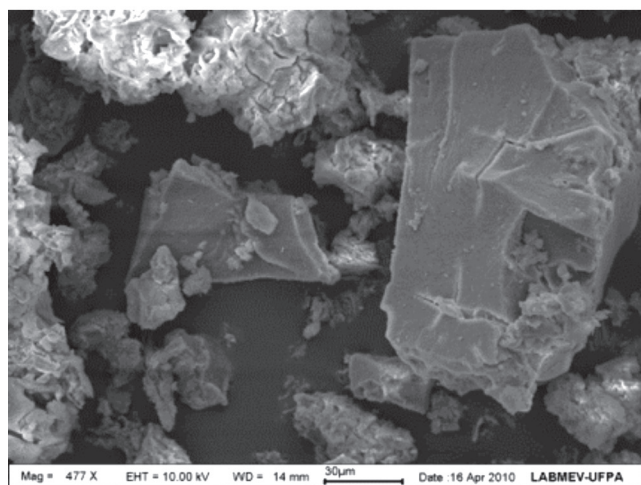


Figura 6: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura EAF-silica, na forma densificada. Notar aglomerados com tamanhos maior que 100 μm .

[Figure 6: SEM micrograph of non-densified BFS-silica. Agglomerates larger than 100 μm .]

> 100 μm . A sílica não densificada é responsável pela sua maior atividade pozolânica, enquanto a forma densificada,

é benéfica quanto ao manuseio, transporte e armazenamento do material [38].

A forma como os agregados estão arranjados permite visualizar (Figs. 7a a 7d) a EAF-silica como um material com aspecto superficial semelhante àqueles com estrutura quebradiças e porosas, tal como as sílicas Aerosil®, com considerável área específica.

Área de superfície específica

A área específica (BET) da EAF-silica foi 282 m^2/g , compatível com aquelas encontradas nas sílicas comerciais. Dentre os diversos tipos de Aerosil®, cujas áreas específicas variam de 50 m^2/g a 380 m^2/g , o Aerosil® 200 tem 200 m^2/g e é conhecido como um dos melhores produtos. A EAF-silica, com maior área específica que o Aerosil® 200, pode ser utilizada para as mesmas finalidades que este produto já comercializado. Em virtude da sua alta área específica, a EAF-silica pode adsorver substâncias voláteis do ambiente. Além disso, a superfície da EAF-silica pode ser modificada, por vários grupos ligados quimicamente, deixando-a com características hidrofílicas ou hidrofóbicas, aliadas as mais diversas aplicações.

Termogravimetria da EAF-sílica

A termodecomposição da EAF-sílica está mostrada na Fig. 8. A curva termogravimétrica apresenta três etapas de perda de massa. A perda de massa total foi 18,93%.

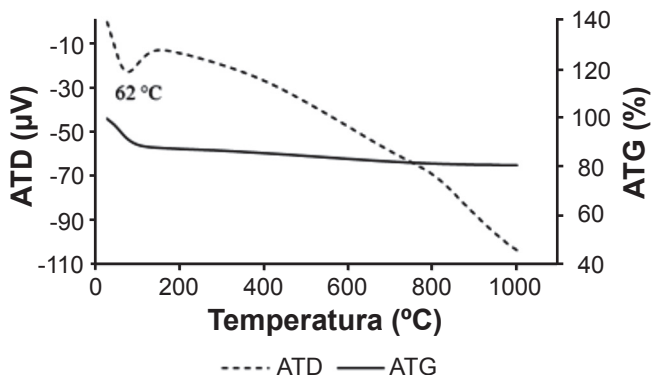


Figura 8: Curva das análises térmica diferencial e termogravimétrica da EAF-sílica, sem tratamento.

[Figure 8: Curve of differential thermal analysis and thermogravimetric BFS-silica untreated.]

A maior taxa de perda de massa 12,27%, evidenciada na curva TG ocorre no intervalo entre 28 e 220 °C, coincidindo com a temperatura do único pico endotérmico da curva de análise térmica diferencial, com valor máximo na temperatura próxima de 62 °C. A esta primeira etapa de perda de massa foi atribuída à saída da água fisissorvida na superfície da EAF-sílica. Na segunda etapa, observa-se entre 220 e 600 °C, que o material apresenta uma perda de massa de 3,97%, devido à desidroxilação reversível dos grupos silanóis. Na terceira etapa, que ocorre entre 600 a 1000 °C, há uma perda de massa de 2,66%, relacionada à desidroxilação total e irreversível na superfície do óxido. Na curva TG, a perda de massa 6,63%, no intervalo de temperatura de 220 até 1000 °C é semelhante ao resultado do experimento de perda ao fogo (6,18%). Com estes dados, sugere-se que devido a EAF-sílica apresentar elevada pureza, com alto teor em SiO₂, tenha-se elevada quantidade de água de constituição. As amostras de sílica amorfa com maior proporção em Si têm mais água ocluída, devido a condensação das ligações -Si-OH---HO-Si-OH [39]. No termograma apresentado não foi observado pico exotérmico, característico de formação de fase cristalina, como o quartzo, observado no difratograma da amostra EAF-sílica-EM. Este fato pode estar relacionado à atmosfera de N₂, a qual a amostra foi submetida para realização desta análise térmica. A desidroxilação da superfície da EAF-sílica é parecida àquela observada [40], observando que a desidroxilação da superfície da sílica acontecia em mais de uma etapa. Aquecendo-a entre 100 e 150 °C removia-se basicamente a água fisissorvida e acima desta temperatura iniciava-se a condensação dos grupos silanóis, produzindo água. Devido à capacidade de fisissorver consideráveis quantidades de água (12,27%), a EAF-sílica mostra-se como um material promissor para ser usado como agente desumidificante, além de aplicações em áreas de alta tecnologia.

CONCLUSÕES

Ficou constatado, como primeiro relato, que no Brasil (Pará), conseguiu-se obter sílica gel por meio da digestão ácida da escória de alto forno, proveniente da cidade de Marabá. O processo aqui descrito, quando comparado com aqueles utilizados no preparo das sílicas comerciais, é relativamente mais simples, econômico e não envolve formação de subprodutos. A EAF-sílica obtida apresenta um diâmetro teórico D₅₀ de 7 μm e outras características semelhantes às encontradas nas sílicas comerciais, tais como elevadas amorficidade, estabilidade térmica, área específica, pureza química, bem como alto caráter hidrofílico e conteúdo de água ocluída em sua composição química, tornando-a promissora nas mais importantes áreas de ciência, tecnologia e inovação. Uma vez modificada a superfície da EAF-sílica, por grupos orgânicos ou funcionais ligados quimicamente, esta pode apresentar um potente desempenho como fase estacionária de técnicas cromatográficas, além de poder ser usada como suporte para catalisadores, agente sequestrante de metais e para liberação controlada de fármacos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, ao Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica da UFPA pelo uso dos laboratórios de Análises Químicas, XRPD, FRX, MEV, DTP e ao Programa de Pós Graduação em Química da UFPA pelo uso dos laboratórios de DTA, TG e BET. Os autores agradecem, em especial, ao químico Natalino Valente pelo apoio no laboratório de análises químicas do PPGG-UFPA.

REFERÊNCIAS

- [1] Instituto Aço Brasil, acesso em 12/10/12, disponível em <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/instituto/marca.asp>
- [2] Instituto Aço Brasil, acesso em 15/10/12, disponível em http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/relatorio_sustentabilidade_2012.pdf
- [3] V. A. S. Ribeiro, A. L. da Silva, M. R. da Silva, J. C. Dias, Rev. Matéria **12**, 2 (2007) 339.
- [4] A. S. Liduário, L. dos A. Farias, A. C. Albuquerque, M. A. S. Andrade, Tecnol. Metal. Mater. **2**, 1 (2005) 35.
- [5] Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Gestão de Coprodutos: Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico (Nota Técnica) (2008) 14.
- [6] J. G. C. Pupatto, L. T. Büll, C. A. C. Crusciol, M. Mauad, R. H. Silva, Pesq. Agropec. Bras. **38** (2003) 1323.
- [7] J. G. C. Pupatto, L. T. Büll, C. A. C. Crusciol, Pesq. Agropec. Bras. **39** (2004) 1213.
- [8] G. H. Korndörfer, L. E. Datnoff, "Adubação com silício: uma alternativa no controle de doenças da cana-de-açúcar e do arroz", Inf. Agron., Piracicaba, SP (1995).
- [9] M. M. Rebelo, M. V. P. O. Cunha, J. A. M. Corrêa, Quim. Nova **35**, 5 (2012) 883.
- [10] Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H.

- Yamashita, J. *Mater. Chem.* **20** (2010) 5052.
- [11] E. A. Polisseni, Tese Dr., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2005).
- [12] W. Mendes, Diss. Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1999).
- [13] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 2nd ed., Oxford, Butterworth-Heinemann (2002). 328
- [14] H. Izutsu, F. Mizukami, P. K. Nair, Y. Kiyozumi, K. Maeda, *J. Mater. Chem.* **7**, 5 (1997) 767.
- [15] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **7**, 2 (1997) 271.
- [16] A. R. Cestari, C. Airoidi, *Langmuir* **13** (1997) 2681.
- [17] N. Yalçın, V. Sevinç, *Ceram. Int.* **27** (2001) 219.
- [18] R. F. S. Lenza, W. L. Vasconcelos, *Quim. Nova* **25**, 6 (2002) 893.
- [19] O. Yong-Taeg, S. Fujino, K. Morinaga, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **3** (2002) 297.
- [20] G. Zehl, S. Bischoff, F. Mizukami, H. Isutzu, M. Bartoszek, H. Jancke, B. Lucke, K. Maeda, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 1893.
- [21] A. Caovilla, R. T. Rigo, F. G. Penha, S. B. C. Pergher, *Quim. Nova* **32** (2009) 1818.
- [22] H. I. Meléndez-Ortiz, A. Mercado-Silva, L. A. García-Cerda, G. Castruita, Y. A. Perera-Mercado, *J. Mex. Chem. Soc.* **57**, 2 (2013) 73.
- [23] V. P. Della, I. Kühn, D. Hotza, *Quim. Nova* **24** (2001) 778.
- [24] J. B. M. Carmo, K. F. Portella, *Cerâmica* **54** (2008) 309.
- [25] G. C. Cordeiro, R. D. T. Filho, E. de M. R. Fairbairn, *Quim. Nova* **32** (2009) 82.
- [26] I. M. T. Bezerra, J. Souza, J. B. Q. Carvalho, G. A. Neves, *Rev. Bras. Eng. Agr. Amb.* **15** (2011) 639.
- [27] L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *Quim. Nova* **22** (1999) 246.
- [28] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, *Coordination Chem. Rev.* **253** (2009) 2599.
- [29] C. R. Silva, I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins, C. Airoidi, *Quim. Nova* **27** (2004) 270.
- [30] W. R. Braz, A. L. A. Moura, E. F. Molina, N. L. Rocha, E. H. de Faria, O. S. Calefi, K. J. Ciuffi, L. A. Rocha, E. J. Nassar, *Rev. Ci. Farmac. Bas. Apl.* **35** (2014).
- [31] T. Y. Ohulchanskyy, I. Roy, L.N. Goswami, Y. Chen, E.J. Bergey, R.K. Pandey, A.R. Oseroff, P.N. Prasad, *Nano Lett.* **7** (2007) 2835.
- [32] C. Airoidi, R. F. Farias, *Quim. Nova* **23** (2000) 496.
- [33] F. M. Wahl, R. E. Grim, R. B. Graf, *The Am. Mineralogist* **46** (1961) 196.
- [34] R. H. Doremus, "Glass Science", 2nd ed., John Wiley & Sons, Nova York, EUA (1994) 352p.
- [35] J. M. F. Navarro, "El Vidrio - Manual sobre ciencia y tecnología del vidrio, de caracter didáctico y enfoque científico", Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madri, Espanha (1991) 696p.
- [36] F. A. Hummel, "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics Systems", Marcel Dekker, Inc., EUA (1984) 30.
- [37] G. S. Domingues, S. S. Guterres, R. C. R. Beck, A. R. Pohlmann, *Quim. Nova* **31** (2008) 1966.
- [38] M. I. S. Rojas, J. Rivera, M. M. Frias, *Cement Concrete Res.* **29** (1999) 945.
- [39] F. Touati, F. Sediri, N. Gharbi, *Mater. Chem. Phys.* **101** (2007) 352.
- [40] R. K. Iler, "The Chemistry of Sílica", John Wiley & Sons, New York, EUA (1979) 896p.
- (*Rec. 24/12/2014, Rev. 01/03/2015, Ac. 30/04/2015*)