

Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos a base de metacaulim

D. L. Costa^{1*}, I. M. T. Bezerra¹, R. R. Menezes², G. A. Neves²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
CEP 58109-970, Campina Grande – PB, Brasil

(Recebido em 26/06/2013; revisado em 02/07/2013; aceito em 03/07/2013)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O efeito da adição de dois tipos de alumina- α sobre a resistência mecânica de geopolímeros a base de metacaulim foi verificado através de medidas do módulo de ruptura a flexão, difração de raios X e análise térmica. Foi utilizado o planejamento fatorial de dois níveis para avaliar o efeito das variáveis estudadas. Foi utilizado metacaulim e hidróxido de sódio para a confecção dos corpos geopoliméricos e cura por sete dias, envolvendo cura em estufa a 60°C e cura em temperatura ambiente. Os resultados evidenciaram que a variável granulometria teve um efeito positivo sobre a resistência mecânica dos corpos de prova enquanto que o teor de alumina apenas apresentou alguma influência sobre a resistência mecânica quando da adição de 20% de alumina e para apenas um tipo de alumina utilizada. Não foram detectadas alterações microestruturais nos corpos analisados com a adição de alumina.

Palavras-chave: Geopolímeros; alumina; granulometria.

Abstract:

The effect of adding two types of α -alumina on the mechanical strength of the base of geopolymers metakaolin was analyzed through the determination of the modulus of rupture and using X-ray diffraction and thermal analysis. Factorial design in two-levels was used to evaluate the effects of the studied variables. It was used metacaulim and sodium hydroxide for production of geopolymeric bodies. The cure was performed for seven days, involving curing in oven at 60°C and cure at room temperature. Results showed that the grain size had a positive effect on the mechanical strength of the specimens, while the alumina content only had influence on the mechanical strength when adding fine alumina was added in the amount of 20%. It was not detected microstructural alterations in the analyzed bodies when the addition of alumina.

Keywords: Geopolymers; alumina; particle size distribution.

1. Introdução

Em 1978, Davidovits empregou o termo "geopolímero" para descrever uma classe de polímeros minerais, que são alumino-silicatos com estrutura tridimensional variando de amorfo a semicristalina [1]. Estes materiais apresentam a fórmula empírica: $M_n\{-(SiO_2)_z-Al_2O_3\} \cdot wH_2O$, onde M é um cátion (K^+ , Na^+ ou Ca^{2+}), o símbolo n representa o grau de policondensação e z pode ser 1, 2, ou 3. Anteriormente, vários nomes tinham sido utilizados para descrever tais materiais, como ligantes cerâmicos alcalinos, hidrocerâmicas e cimentos alcalino ativados [2].

Vários relatos na literatura têm demonstrado que os geopolímeros podem ser obtidos a partir de uma variedade de fontes de aluminossilicatos, tais como argilas (caulim), metacaulim e resíduos industriais (cinzas volantes e escória de alto forno) [3–6], em mistura com fontes de metais alcalinos.

Como fonte destes metais usa-se comumente soluções altamente alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e/ou silicato de sódio [7].

Diversos fatores podem influenciar na resistência do produto final destes materiais, tais como o teor de umidade, tempo e temperatura de cura, concentração e/ou tipo da solução alcalina utilizada, razão H_2O/SiO_2 e Al_2O_3 , razão Si/Al, entre outros. A razão Si/Al irá influenciar de forma direta no tipo de microestrutura formada nos geopolímeros. Sendo o Al mais facilmente dissolvido que o Si em meio alcalino, alguns estudos vêm avaliando o efeito de sua adição nestes materiais.

Tchakoute Kouamo et al. (2012) [8] compararam a influência da incorporação de teores de 0%, 10%, 20%, 30% e 40% de óxido de alumina em geopolímeros a base de metacaulim e cinzas vulcânicas sintetizados a temperatura ambiente. Foi constatado que as propriedades de

*Email: danubialisboa@gmail.com (D. L. Costa)

geopolímeros a base de cinzas vulcânicas podem ser melhoradas quando a alumina é usada para compensar a deficiência de Al_2O_3 contido na cinza. A adição de quantidade apropriada de Al_2O_3 (tal como 20% no metacaulim e 40% na cinza) aumentou o grau de geopolimerização resultando no aumento da resistência a compressão. Foi constatado que a adição destes teores produz um aumento de 18,1% e 32,4% da resistência à compressão, para os geopolímeros a base de metacaulim e cinzas vulcânica, respectivamente.

Kamseu et al. (2010) [9] estudou a obtenção de concreto geopolimérico refratário através do reforço da matriz de sistemas $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ com diferentes teores de SiO_2 e Al_2O_3 utilizados como carga. Observou-se uma diminuição da retração total dos concretos obtidos a $1000^\circ C$ de 17% para 12% e 13% com a incorporação de alumina e sílica, respectivamente. A adição de carga permitiu mudar a temperatura de densificação em comparação com composições convencionais geopoliméricas. A presença da carga agiu como efeito adicional na formação de fases cristalinas (kalsita e leucita) agindo para a inibição do desenvolvimento de fase líquida.

Segundo YI Huang e Han Minfang (2011) [10], com a adição de $\alpha-Al_2O_3$ pode-se esperar um ajuste médio na relação Si/Al no processo final. Além disso, menores razões Si/Al resulta em geopolímeros com maior área superficial.

Com base nas observações na literatura de dados ainda não concretizados sobre a influência da adição de alumina em corpos geopoliméricos este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de alumina- α , e de sua granulometria, em pastas geopoliméricas a base de metacaulim.

2. Materiais e Métodos

Foi utilizado como precursor o metacaulim industrial e como ativador o NaOH em solução, preparada 24h antes de ser utilizada para estabilização da solução. Foram realizados testes adicionando dois tipos de alumina de granulometrias diferentes, chamadas de alumina grossa (AG) que apresenta um diâmetro médio de partículas de $4,79 \mu m$ e alumina fina (AF) que apresenta um diâmetro médio de partículas de $0,64 \mu m$. Visando avaliar a influência da granulometria e do teor da alumina adicionada foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 . A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas durante esses tratamentos, onde as variáveis de entrada são granulometria nos valores fictícios de 1 (grossa) e -1 (fina) e teor de alumina adicionada nos valores de 1 (10%) e -1 (20%). Também foram produzidos corpos geopoliméricos apenas com metacaulim, 0% de alumina (0%A), para fins de comparação dos resultados.

O metacaulim utilizado foi caracterizado por difração de raios X (em Difrátometro Shimadzu, modelo XRD-6000) operando com radiação $K\alpha$ do Cu, 40KV, 30mA. As aluminas utilizadas foram caracterizadas por DRX e Análise granulométrica por difração a laser. Os corpos de prova foram preparados a partir da mistura do metacaulim e adições de 0%, 10% e 20% de alumina grossa e fina com a solução ativadora, em uma proporção Si:Al:Na de 2:1:1. A mistura

ocorreu de forma manual e a pasta após a mistura foi vertida em moldes retangulares (30mm x 5mm x 5mm). Foram realizadas duas replicatas de cada composição.

Tabela 1. Condições utilizadas no planejamento fatorial 2^2

| | | | | | | | | |
|--------------------------|----|----|----|---|----|----|----|---|
| Replicata | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Granulometria da alumina | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| Teor de alumina | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |

A cura dos corpos foi executada da seguinte forma: 24hs a temperatura ambiente; desmolde dos corpos de prova e cura em estufa a $60^\circ C$ por 24hs; cura em temperatura ambiente por mais 5 dias, totalizando 7 dias de cura. Ao final da cura, os corpos de prova foram submetidos a ensaio de flexão em três pontos para determinação do módulo de ruptura a flexão (MRF) em três pontos (0,5mm/min). Após cura as amostras foram moídas e peneiradas em peneira ABNT n°200 (0,074mm) e caracterizadas por DRX e Análise Térmica (Shimadzu TA 60h).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os valores médios dos módulos de ruptura à flexão obtidos em cada replicata para os corpos de prova, conforme o planejamento experimental descrito na Tabela 1.

Tabela 2. Valores médios dos módulos de ruptura a flexão de cada replicata*

| MRF (MPa) | Amostra | | | | |
|-------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | 0% A | 10% AG | 20% AG | 10% AF | 20% AF |
| Replicata 1 | 5,1 | 5,7 | 6,2 | 6,6 | 6,8 |
| Replicata 2 | 5,9 | 5,4 | 5,9 | 6,8 | 6,8 |

*A – Alumina, AG – Alumina Grossa e AF – Alumina Fina.

Comparando os valores obtidos para uma média das replicatas das amostras 0%A e 20%AF, pode-se perceber que a adição de 20% de alumina fina promoveu um aumento de ~23% na resistência mecânica dos produtos obtidos. Porém, a real influência é apresentada na análise estatística realizada. A Tabela 3 apresenta os resultados da análise de significância estatística dos parâmetros, granulometria e teor da alumina incorporada, no comportamento mecânico (módulo de ruptura a flexão) dos corpos ativados alcalinamente (conforme o planejamento fatorial 2^2 executado).

Diante dos resultados expostos, é possível observar que apenas o fator granulometria apresentou influência estatisticamente significativa, com um valor $p < 0,05$. Esse comportamento pode ser melhor observado através do gráfico de Pareto das variáveis analisadas presentes na Figuras 1.

A Figura 2 apresenta a superfície de resposta obtida após análise da influência das variáveis granulometria e teor de alumina no módulo de ruptura dos corpos de prova. Verifica-

se que quando da utilização de alumina fina, a variação do teor não provoca alterações significativas no módulo de ruptura, apesar que a adição da alumina fina em 20%, provocou um aumento superior a 20% na resistência do corpo geopolimérico sem adição de alumina, tal como mencionado anteriormente. Por outro lado, a adição de alumina mais grosseira não apresentou um efeito tão significativo no comportamento mecânico do sistema.

Assim, observa-se que os melhores resultados foram obtidos nos corpos de prova incorporados com 20% de alumina fina (20%AF), enquanto os piores para um nível de 10% de alumina grossa (10%AG), na qual foram encontrados os valores mais altos e mais baixos respectivamente para o módulo de ruptura, como se observa na área vermelha e verde da superfície de resposta.

Tabela 3. Resultados estatísticos

| Propriedade | Soma de Quadrados | Graus de Liberdade | Média Quadrada | F | p |
|---|-------------------|--------------------|----------------|----------|----------|
| Granulometria (Grossa-Fina) | 1,711250 | 1 | 1,711250 | 59,52174 | 0,001519 |
| Teor de Alumina | 0,151250 | 1 | 0,151250 | 5,26087 | 0,083520 |
| Interação Granulometria-Teor de Alumina | 0,061250 | 1 | 0,061250 | 2,13043 | 0,218172 |
| Erro Puro | 0,115000 | 4 | 0,028750 | | |
| Total SS | 2,038750 | 7 | | | |

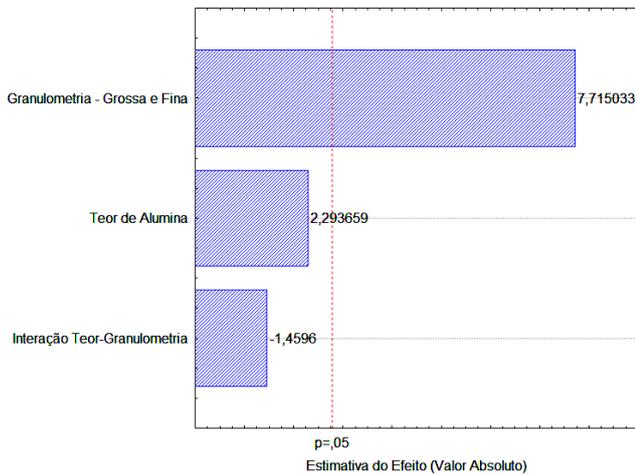


Figura 1. Gráfico de Pareto do efeito padronizado para um nível de significância de 5%

Após a análise estatística dos resultados, foi realizada a caracterização da amostra que apresentou a maior resistência (20%AF) e da amostra que serviu como padrão de comparação (0%A). A Figura 3 apresenta os difratogramas dos precursores utilizados e das amostras 0%A e 20%AF.

Analisando o difratograma é possível perceber que o precursor metacaulim apresenta uma banda amorfa entre 20-25° (2θ) característica da fase amorfa do aluminossilicato, com a presença de um pico característico do quartzo (3,33Å) e da mica muscovita (10Å). Os dois tipos de alumina apresentam o mesmo padrão de difração para os picos característicos da alumina α.

Os resultados de difração de raios X das matrizes geopoliméricas mostram a presença da fase geopolimérica formada, frequentemente identificada pela observação de uma banda centralizada em torno de 28-30° (2θ) [11]. Estas

amostras ainda apresentaram traços de mica e quartzo, que não foram completamente dissolvidos durante a síntese. Na amostra 20%AF também é observada a presença de todos os picos característicos da alumina-α. Isso indica que a alumina adicionada não foi totalmente dissolvida durante o processo de ativação alcalina e que, provavelmente, também agiu como carga no sistema, o que pode ter aumentado a resistência mecânica dos corpos através de um efeito de “filler”. Também foi observada a formação de novas fases tais como carbonato de sódio hidratado (5,32Å; 2,78Å; 2,70Å; 2,46Å; 2,36Å e 2,0Å), carbonato de sódio decahidratado (3,02 Å) e sulfato de sódio (4,43Å), o que indica a exsudação de sódio da amostra e possibilidade de desenvolvimento de eflorescências e sub-eflorescências.

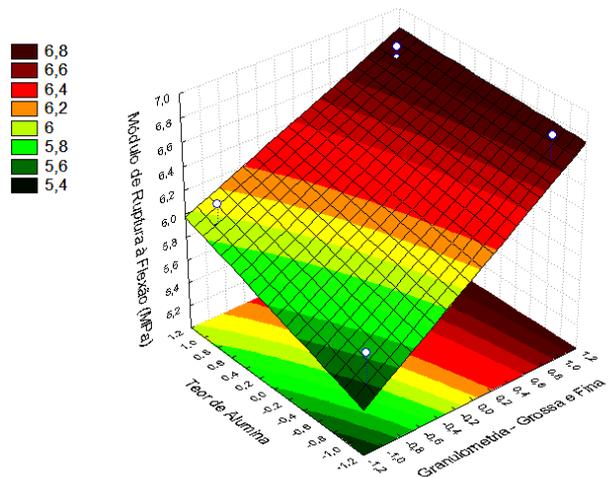


Figura 2. Superfície fitada, relacionando módulo de ruptura com as variáveis estudadas

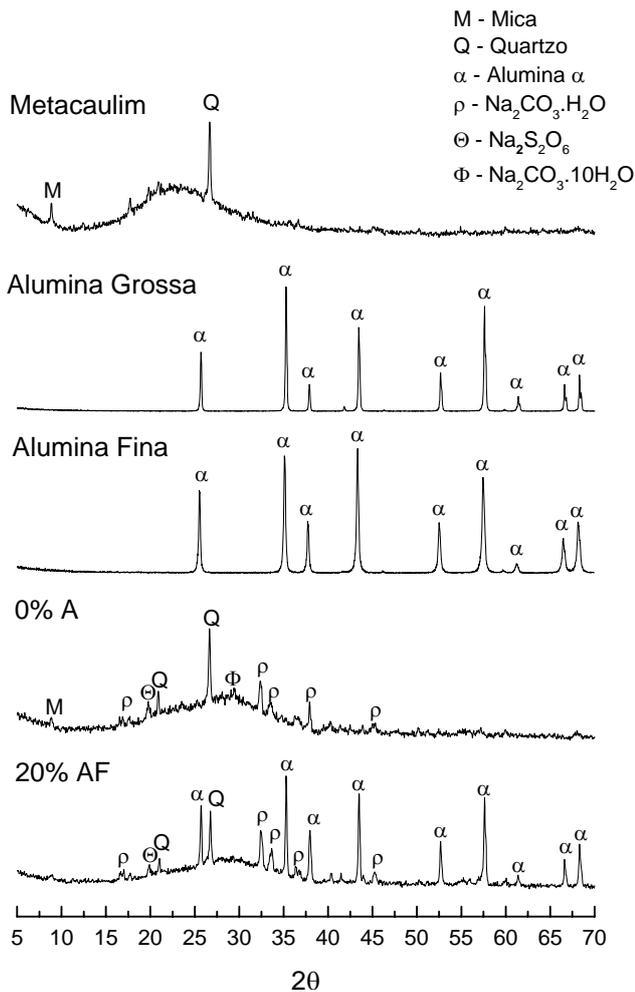


Figura 3. Difratoograma dos Precusores e das Amostras 0%A e 20%AF

As Figuras 4 (a) e (b) apresentam as curvas DTA e DTG para as amostras 0%A e 20%AF. A partir da Figura 4 pode-se observar que ambas as amostras apresentam perda de massa abaixo de 150°C, porém existe variações mínimas nesta faixa de temperatura para as amostras. Um pico endotérmico inicial em ~40°C provavelmente indica perda de massa associada a água livre e água presente nos grande poros da estrutura gel. Um segundo pico endotérmico em ~72°C é deslocado para ~83°C com a adição de alumina- α . A presença de um terceiro pico endotérmico de baixa intensidade (~107°C), também pode ser observada, normalmente este pico esta associado a perda de massa de outras fases formadas na síntese destes materiais [12]. As amostras também apresentaram um pico endotérmico na faixa de 450-700°C com pico em ~580°C atribuídos provavelmente a presença de carbonatos de sódio formados durante a síntese. Ambas amostras apresentaram uma perda de massa total de ~16,6%.

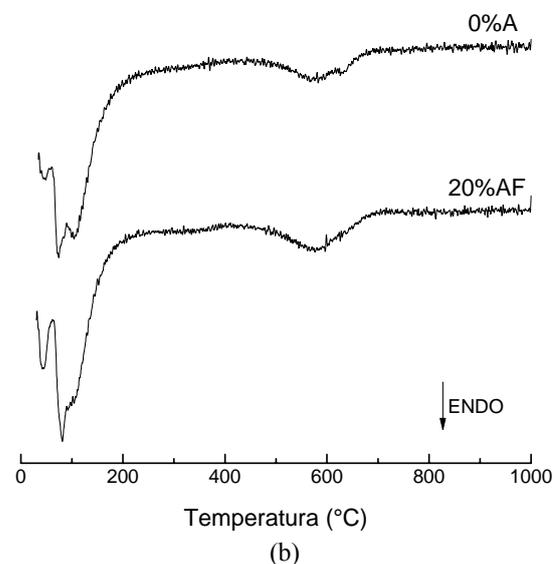
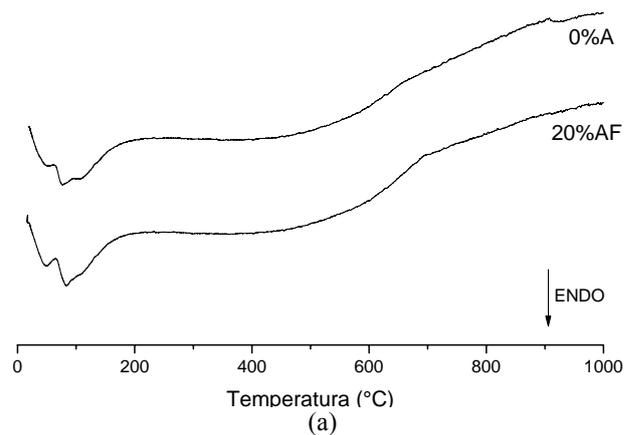


Figura 4. (a) Análise Térmica Diferencial (DTA) e (b) Termogravimetria Diferencial (DTG) das amostras 0%A e 20%AF

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que a variação do teor adicionado de alumina não mostrou influencia significativa nos resultados obtidos, sendo apenas a granulometria um fator determinante no comportamento mecânico dos corpos geopoliméricos. Comparado aos produtos sintetizados sem alumina, a adição de 20% de alumina fina promoveu um aumento de ~23% na resistência mecânica dos produtos obtidos. Os resultados de difração de raios X e análise térmica não apresentaram diferenças significativa devido a incorporação da alumina na matriz.

Agradecimentos

A Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, pela estrutura física – Laboratórios de Caracterização, Reciclagem e Tecnologia de Materiais.

Referências

- [1] Davidovits, J. 30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs, [in] Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, 2002.
- [2] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J. Geopolymer Technology: The current state of the art. *Journal Materials Science*, v. 42, p. 2917-2922, 2007.
- [3] Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. 2 Ch. 8, pp. 145-92. Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 2008.
- [4] Tavor, D., Wolfson, A., Shamaev, A., Shvarzman, A., Recycling of Industrial Wastewater by its Immobilization in Geopolymer Cement, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, 6801-6805, 2007.
- [5] Andini, S., Cioffi, R., Colangelo, F., Grieco, T., Montagnaro, F., Santoro, L., Coal Fly Ash as Raw Material for the Manufacture of Geopolymer-Based Products, *Waste Manage.*, v. 28, p. 416-423, 2008.
- [6] Zuhua, Z., Xiao, Y., Huajun, Z., Yue, C., Role of Water in the Synthesis of Calcined Kaolin-Based Geopolymer, *Appl. Clay Sci.*, v. 43, p 218-23, 2009.
- [7] Songpiriyakij, S., Kubprasit, T., Jaturapitakkul, C., Chindaprasit, P., Compressive strength and degree of reaction of biomass- and fly ash-based geopolymer, *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 236-241, 2007.
- [8] Tchakoute Kouamo, H., Elimbi, A., Mbey, J. A., Ngally Sabouang, C. J., Njopwouo, D. The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study. *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 960-969, 2012.
- [9] Kamseu, E., Rizzuti, A.; Leonelli, C.; Perera, D. Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition. *Journal Material Science*, v. 45, p.1715-1724, 2010.
- [10] Huang, Y., Minfang, H., The influence of α -Al₂O₃ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products. *Journal of Hazardous Materials*, v. 193, p. 90-94, 2011.
- [11] Provis, J. L., Lukey, G. C., Van Deventer, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? – A reexamination of existing results. *Chemical Materials*, v. 17, p. 3075-3085, 2005.
- [12] Bernal, S. A., Rodriguez, E. D., Gutierrez, R. M., Gordillo, M., Provis, J. L. Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends. *Journal Materials Science*, v. 46, p. 5477-5486, 2011.