

## Influência da proporção do ativador alcalino nas propriedades mecânicas de materiais ativados alcalinamente

I. M. T. Bezerra<sup>1\*</sup>, D. L. Costa<sup>1</sup>, J. P. M. Vitorino<sup>2</sup>, R. R. Menezes<sup>2</sup>, G. A. Neves<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil

(Recebido em 27/06/2013; revisado em 02/07/2013; aceito em 06/07/2013)

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

### Resumo:

A ativação alcalina é uma alternativa para tornar materiais aluminossilicosos em materiais com propriedades cimentantes. O resíduo da cerâmica vermelha, por ser constituído de silício e alumínio, pode ser utilizado no desenvolvimento de novos materiais alcalino ativados. Assim, esse trabalho objetiva avaliar a influência da relação Si/Na no desempenho mecânico de misturas compostas por resíduo da cerâmica vermelha e hidróxido de sódio, como ativador alcalino. Foram confeccionados corpos de prova cilíndricos nas dimensões de 2,5 x 5,0 cm (diâmetro x altura) para as proporções Si:Al:Na de 4:1:1, 2:1:1 e 1:1:1. Os corpos foram submetidos a cura por 120 horas em estufa a 50°C. Após cura, foi determinado o módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova. Diante dos resultados observou-se que a proporção 1:1:1 apresentou o melhor resultado, entretanto, verificou-se o desenvolvimento de eflorescências.

**Palavras-chave:** Ativador alcalino; geopolímero; resíduo cerâmico.

### Abstract:

Alkaline activation is an alternative method to produce cementitious materials using silicoaluminates. The red ceramic waste is a material composed silicon and aluminum that can be used for the production of alkaline activated materials. Thus, this study aims to evaluate the influence of the ratio Si/Na in the mechanical performance of systems composed of red ceramic waste and sodium hydroxide, as alkaline activator. It were molded cylindrical specimens in dimensions of 2.5 x 5.0 cm (diameter x height) in the proportions Si: Al: Na of 4:1:1, 2:1:1 and 1:1:1. The bodies were subjected to curing in an oven at 50°C, for 120h. After cure, the modulus of rupture was determined. According to results the proportion 1:1:1 showed the best result, however, there has been the development of efflorescence.

**Keywords:** Activator; geopolymer; red ceramic waste.

## 1. Introdução

Materiais ativados alcalinamente são obtidos através da utilização de precursores, que apresentam como principais constituintes o silício e alumínio (Si + Al), em ambientes altamente alcalinos. As reações químicas produzem um material com propriedades cimentícias denominado geopolímero.

Davidovits (1991) [1] e Rahier et al. (1996) [2] indicaram que a estrutura dos geopolímeros compreende uma rede polimérica Si-O-Al (sialato), com tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> ligados alternadamente por átomos de oxigênio. A presença de cátions tais como K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Ca<sup>+</sup> na estrutura do geopolímero é essencial para o balanceamento da carga negativa do AlO<sub>4</sub>.

Os geopolímeros podem ser produzidos em três unidades diferentes de sialato, que dependem da relação atômica Si:Al; a relação 1:1 é considerada como polysialato (PS), M<sup>+</sup> (-Si-O-Al-O-); 2:1 é identificada como polysialato-siloxo (PSS), M<sup>+</sup> (-Si-O-Al-O-Si-O-); e 3:1 é considerado polysialato-disiloxo (PSDS), M<sup>+</sup> (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-). O M<sup>+</sup> é um íon alcalino, sendo o Na<sup>+</sup> e o K<sup>+</sup> os mais comumente utilizados.

De acordo com Davidovits (1991) [1], Rahier et al. (1996) [2] e Barbosa et al. (2000) [3] ao modificar a relação de Si:Al e Na:Al, os materiais resultantes poderiam ter diferentes propriedades físicas e mecânicas. Essa relação atômica também influencia em suas aplicações como, por exemplo, o polysialato-siloxo que pode ser utilizado como refratário, cimento de alta resistência e na imobilização de

\*Email: [izabelle\\_marie@yahoo.com.br](mailto:izabelle_marie@yahoo.com.br) (I. M. T. Bezerra)

resíduos tóxicos [4-7].

A natureza e a concentração dos ativadores influenciam diretamente na estrutura e nas propriedades mecânicas dos produtos originados na geopolimerização. A escolha do ativador utilizado no processo de geopolimerização deve basear-se nas características dos precursores de origem.

A concentração do ativador alcalino é muito importante no processo de geopolimerização. De acordo com Gasteiger et al. (1992) [8] a solubilidade do material aluminossilicato aumenta com o aumento da concentração dos íons hidróxidos. Por outro lado, elevada concentração do ativador provoca atraso na formação do geopolímero, pois o aumento na concentração de espécies iônicas limita a mobilidade dos íons promovendo o retardo na formação de estruturas coaguladas [9].

Segundo Barbosa et al. (1999) [10] as propriedades ótimas do geopolímero são obtidas quando a concentração de  $\text{Na}^+$  é suficiente para promover um mecanismo de compensação de carga para a substituição do  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4$ , mas não deve ser utilizado em excesso suficiente para promover a formação do carbonato de sódio por carbonatação atmosférica.

Wang et al. (2005) [11] demonstraram experimentalmente que a resistência à compressão, bem como a densidade aparente e o conteúdo da fase amorfa de geopolímeros de metacaulim, aumentou juntamente com o aumento da concentração de NaOH, dentro do intervalo de 4-12 mol/l. Isto pode ser atribuído a maior dissolução das partículas de metacaulinita e, conseqüentemente, a condensação acelerada dos monômeros na presença de concentrações mais elevadas de NaOH. Por outro lado, estudos [12] observaram que para concentrações superiores a 10 M o tempo de reação é muito rápido e o excesso de íons hidróxidos causam a precipitação do gel aluminossilicato nas idades iniciais, resultando em menor resistência mecânica.

Sathonsaowaphak et al. (2009) [13] observaram a influência da concentração da solução de NaOH em argamassas e verificaram que a trabalhabilidade da argamassa diminui devido a viscosidade da solução do NaOH enquanto que a resistência aumentou com o aumento da concentração NaOH. O aumento na concentração de NaOH aumentou a quantidade de íons Na no sistema, sendo importante para o processo de geopolimerização, pois os íons Na foram usados para equilibrar as cargas e formar as redes aluminossilicatos.

Pimraksa et al. (2011) [14] estudaram a influência das relações  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nos geopolímeros leves feitos de materiais silicosos altamente porosos, utilizando NaOH e KOH como ativadores alcalinos. Observaram que a resistência a compressão aumentou juntamente com o aumento da concentração do NaOH ou KOH. O aumento na relação de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promoveu a melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, segundo Phair et al. (2003) [7] o elevado teor de álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2 e 3) faz com que a estrutura do geopolímero seja menos estável do que para relação  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 1.

Kirschener & Harmuth (2004) [15] estudaram a ativação de metacaulim com NaOH e silicato de sódio tendo observado

que a resistência mecânica aumenta quando a relação molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  diminui.

Altan & Erdogan (2012) [16] investigaram o desenvolvimento da resistência de argamassas de escória álcali ativadas, com hidróxido de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e silicato de sódio, em temperaturas elevada e ambiente. Foi verificado que a concentração da solução de NaOH influencia diretamente na velocidade de ganho de resistência e na resistência final das misturas curadas a temperatura ambiente, uma vez que afeta a taxa e a quantidade de dissolução da escória.

Diante do exposto, verifica-se a importância e necessidade de se estudar a influência da concentração dos ativadores alcalinos nas propriedades físicas e mecânicas de materiais ativados alcalinamente. As amostras foram avaliadas pelo estudo da difração de raios X, fluorescência de raios X, infravermelho, porosimetria de mercúrio e módulo de resistência à flexão.

## 2. Materiais e Métodos

Neste trabalho foi utilizado resíduo da cerâmica vermelha proveniente de telhas e blocos quebrados por falhas no processamento ou durante o transporte. Esse material foi escolhido como precursor devido apresentar em sua constituição  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  necessários na síntese dos geopolímeros.

O ativador escolhido foi o NaOH. Foram utilizadas três concentrações diferentes para moldagem das amostras, obtendo-se três proporções Si:Al:Na, tal como apresentado na Tabela 1. A proporção Si:Al:Na, levou em consideração a sílica “ativa” no material, não sendo considerado a sílica proveniente do quartzo presente no resíduo.

Tabela 1. Concentrações do ativador alcalino

Amostra	Si:Al:Na
A	4:1:1
B	2:1:1
C	1:1:1

O resíduo foi misturado a solução de hidróxido de sódio utilizando misturador mecânico e em seguida foram confeccionados corpos através de moldagem em cilíndricos com dimensões 2,5 x 5 cm (diâmetro x altura). Os cilindros foram cobertos com filme plástico para evitar perda de umidade. Os corpos foram submetidas a cura em temperatura de 50°C em estufa por um período de 5 dias (120 h). Completado esse período as amostras foram submetidas ao ensaio mecânico para determinação do módulo de resistência à flexão.

As amostras foram submetidas a caracterização química, mineralógica, física e mecânica, através de fluorescência de raios X (EDX 720, Shimadzu), infra-vermelho com transformada de Fourier (Spectrum 400, Perkin Elmer), porosimetria por intrusão de mercúrio (Auto Pore 9400, Micromeritics) e difração de raios X (XRD 6000 da Shimadzu), radiação  $\text{K}\alpha$  do Cu, 40KV, 30mA. A caracterização mecânica foi realizada através da determinação

do módulo de ruptura à flexão em três pontos com velocidade de aplicação de carga igual a 0,5 mm/min.

### 3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta a composição química das amostras analisadas. De acordo com os resultados obtidos pode-se observar grande variação na quantidade de Na<sub>2</sub>O nas amostras A e B. O menor teor de Na<sub>2</sub>O na amostra A é ocasionado pela relação 4:1:1 (Si:Al:Na) da amostra A, quando comparada as outras proporções 2:1:1 da amostra B e 1:1:1 da amostra C. As amostras B e C apresentaram valores aproximados. A similaridade dos valores de sódio para as amostras B e C pode estar associado ao fenômeno de eflorescência observado na amostra C, que retirou o sódio “livre” (de certa forma em excesso), reduzindo, conseqüentemente sua concentração dentro da amostra.

Tabela 2. Composição química das amostras

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	TiO	Outros
A	49,3	25,0	10,1	5,7	3,8	2,5	1,9	1,0	0,8
B	46,7	23,7	10,2	9,9	3,8	2,2	1,9	1,2	0,5
C	45,0	23,4	13,1	9,7	3,6	1,8	1,8	1,1	0,5

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras A, B e C. Analisando a Figura 1 observa-se a presença de fases cristalinas como a mica, feldspato, quartzo e hematita que são características do material precursor. As fases mineralógicas do material precursor foram identificadas em trabalho anterior. Na amostra C pode-se observar um pico a 10° que ainda não foi identificado. Não se observou diferenças nas amostras em relação a cristalização de novas fases, apesar do desenvolvimento de eflorescências na amostra C, e do maior teor de sódio utilizado na amostra B e C.

A Figura 2 apresenta as curvas obtidas com a porosimetria de mercúrio: 2a) logarítmicas diferenciais e b) volume cumulativo de intrusão do mercúrio para as amostras B e C. ). A amostra B apresentou uma porosidade igual a 34,4% e amostra C uma porosidade de 33,6%. De acordo com as curvas obtidas na Figura 2 pode-se observar que a amostra B (1,25 µm) apresentou diâmetro médio de poros maior que o da amostra C (0,94 µm). Este comportamento pode indicar que a amostra com maior concentração de ativador alcalino, amostra C, apresenta uma estrutura um pouco mais densa com tamanhos de poros um pouco menores. Estes resultados são corroborados com a curva de volume cumulativo de intrusão, onde pode-se observar que 60% do volume dos poros tem diâmetro (equivalente) superior a 1,0 µm para amostra C e a 1,3 µm para amostra B, confirmando que a amostra C apresenta menor diâmetro médio de poro quando comparado a amostra B. A pequena variação da porosidade observada pode ser decorrente provavelmente da influência do teor de NaOH utilizado para ativação alcalina, pois a amostra C apresenta maior concentração ao ser comparada com a amostra B. A maior concentração pode ter ocasionado a formação de

produtos durante a geopolimerização que favoreceram a diminuição dos poros.

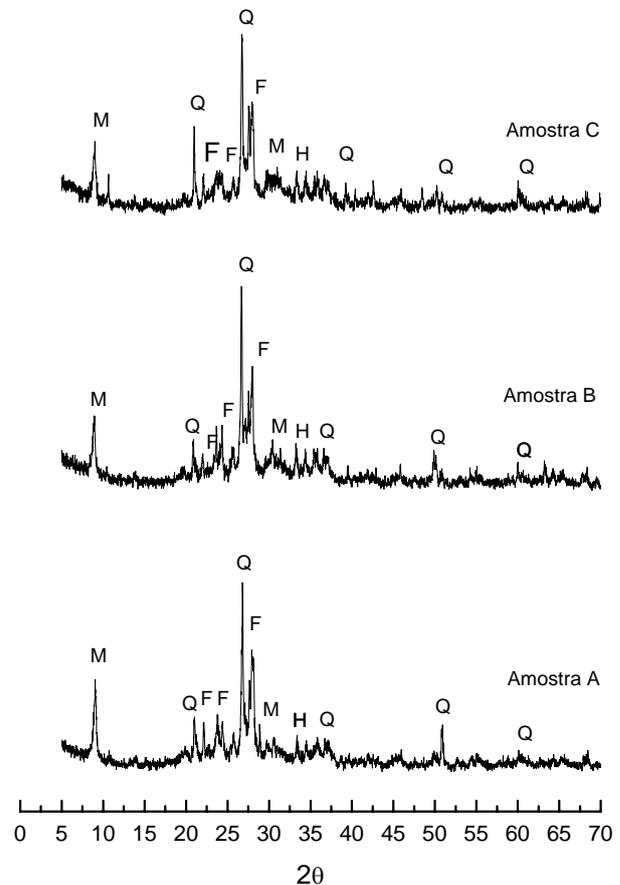


Figura 1. Difratograma das amostras A, B e C

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos das análises de infravermelho realizadas nas amostras A, B e C. Analisando a Figura 3, pode-se observar que três tipos de amostras, A, B e C, apresentaram o mesmo comportamento. Nos espectros de infravermelho, o pico em 1740 cm<sup>-1</sup> é atribuído a um modo de flexão correspondente as ligações H–O–H. Em 960 cm<sup>-1</sup> verifica-se um modo de vibração do T–O–T (onde T são os tetraedros de Si ou Al). O pico em 820 cm<sup>-1</sup> pode ser referente ao estiramento assimétrico dos grupos AlO<sub>4</sub> nas ligações Al–O–Si do gel de ligação [17]. O pico em 593 cm<sup>-1</sup> é devido às ligações de Al–O. O pico em 1170 cm<sup>-1</sup> é atribuído às vibrações de alongamento assimétrico de Si–O–Si, correspondente ao quartzo que não reagiu a partir do material precursor. O pico em 457 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento simétrico de Si–O–Si e O–Si–O. Observa-se que não há alterações significativas nos espectros de infra-vermelho das amostras analisadas.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos do módulo de ruptura à flexão dos três tipos de amostras analisadas (A, B e C) em MPa.

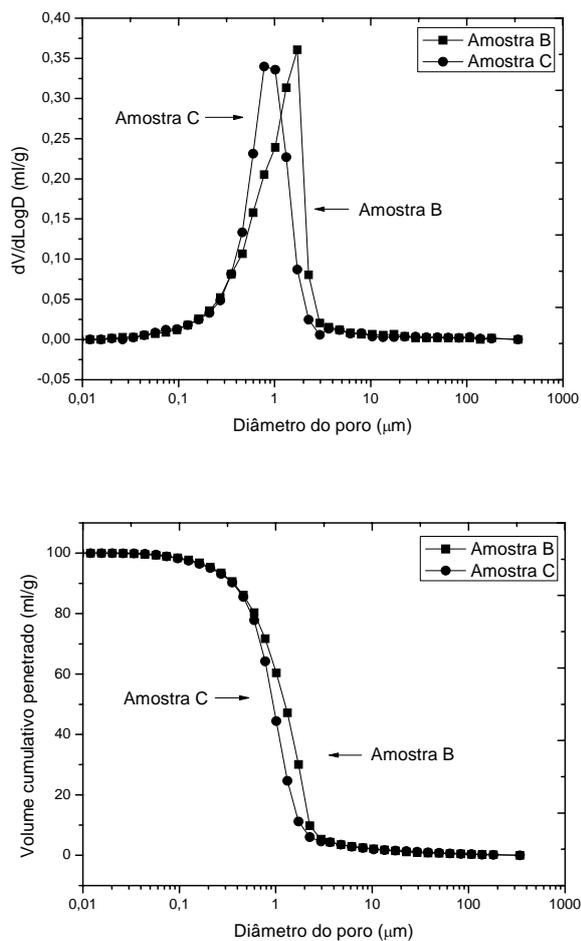


Figura 2. Resultado da porosimetria por intrusão de mercúrio, a) curvas logarítmicas diferenciais e b) volume cumulativo de intrusão de mercúrio

Tabela 3. Valores do módulo de ruptura à flexão obtidos em MPa

Amostra A	Amostra B	Amostra C
0,10	0,75	2,11
0,14	0,66	1,81
0,12	0,55	2,29
0,13	0,76	2,02
0,14	0,69	1,86
0,13	0,59	2,17
0,10	0,53	2,08
0,18	0,70	1,67
0,10	0,74	1,68
---	0,78	2,18
0,13	0,68	1,99

As amostras A, B e C apresentaram valor médio do módulo de ruptura a flexão igual a 0,13 MPa, 0,68 MPa e 1,99 MPa, respectivamente. No caso da amostra A os valores obtidos variaram entre 0,10 e 0,18 MPa. Para a amostra B a

resistência variou de 0,53 a 0,78 MPa e para a amostra C houve variação de 1,67 a 2,29 MPa.

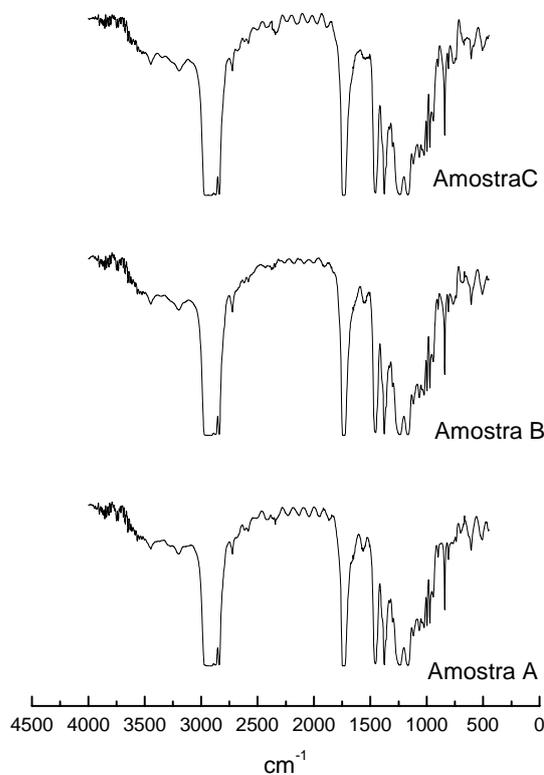


Figura 4. Espectroscopia de infravermelho das amostras A, B e C

Para verificar se as amostras apresentavam valores normalmente distribuídos realizou-se o teste de normalidade Shapiro-Wilk em um nível de significância de 5% nos dados obtidos para o módulo de ruptura a flexão das amostras analisadas. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para o teste Shapiro-Wilk. Os dados são retirados de uma população normal em um nível de significância de 5% ( $p = 0,05$ ).

Tabela 4. Teste de normalidade de Shapiro-Wilk dos dados das amostras A, B e C

Amostras	Probabilidade W (p)
A	0,37178
B	0,23093
C	0,39496

Após verificação da normalidade na distribuição dos valores das resistências obtidas, realizou-se o Teste de Tukey para análise das médias. A Tabela 5 apresenta os resultados do Teste de Tukey para análise comparativa das médias das amostras A, B e C para um nível de significância de 5%.

Tabela 5. Teste de Tukey para análise comparativa das médias das amostras A, B e C

Amostras	Valor p
Comparação A com B	0,0000
Comparação C com B	0,0000
Comparação A com C	0,0000

Analisando a Tabela 5 verifica-se que para todas as comparações de médias realizadas o valor de p (probabilidade F) foi igual a 0,00000. Isso significa que os valores das médias obtidas são estatisticamente diferentes a um nível de significância de 5% ( $p = 0,05$ )

Assim, com base na Tabela 5 e nos valores das médias obtidas pode-se observar que a resistência aumentou juntamente com o aumento da concentração do ativador alcalino utilizado. Dentre as amostras analisadas a que apresentou maior resistência mecânica foi a amostra C que corresponde a amostra que utilizou maior concentração de ativador. Por outro lado, não se observou alterações significativas com na microestrutura com o aumento na concentração do ativador, apenas uma pequena diminuição na porosidade e no tamanho de poro.

#### 4. Conclusões

Os resultados obtidos evidenciaram a influência da concentração do ativador alcalino na obtenção de geopolímeros. As amostras com maior concentração de ativador apresentaram maior resistência mecânica, provavelmente pela formação do gel no processo de geopolimerização. A amostra com maior teor de ativador apresentou uma pequena diminuição na porosidade com relação às demais amostras analisadas.

#### Referências

- [1] Davidovits, J., Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, p. 1633–1656, 1991.
- [2] Rahier, H., Van Mele, B., Biesemans, M., Wastiels, J., Wu, X., Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 71 – 79, 1996.
- [3] Barbosa, V. F., MacKenzie, K. J., Thaumaturgo C., Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and sílica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 309–317, 2000.
- [4] Davidovits, J., Alkaline cements and concretes. Kiev State Technical University, Ukraine, 131p., 1994.
- [5] Lyon, R. E., Balaguru, P. N., Foden, A., Sorathia, U., Davidovits, J., Davidovics, M., Fire resistant aluminosilicate composites. *Fire Mater*, v. 21, p. 67–73, 1997.
- [6] Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., Lorenzen, L., The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications. *Minerals Engineering* v. 10, p. 659–669, 1997.
- [7] Phair, J. W., Smith, J. D., Van Deventer, J. S. J., Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial “Geopolymers”. *Materials Letters*, v. 57, p. 4356–4367, 2003.
- [8] Gasteiger, H. A., Frederik, W. J., Streise, R. C., Solubility of aluminosilicates in alkaline solutions and a thermodynamic equilibrium model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 1183–1990, 1992.
- [9] Alonso, S., Palomo, A., Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters*, v. 47, p. 55–62, 2001.
- [10] Barbosa, V. F. F., Mackenzie, K. J. D., Thaumaturgo, C., Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and sílica. In: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, France, June 30–July 2, 65–78p., 1999.
- [11] Wang, H., Li, H., Yan, F., Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 268, p.1–6, 2005.
- [12] Lee, W. K. W., Van Deventer, J. S. J., The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 211, p. 115–126, 2002.
- [13] Sathonsaowaphak, A., Chindaprasirt, P., Pimraksa, K., Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 44–50, 2009.
- [14] Pimraksa, K., Chindaprasirt, P., Rungchet, A., Sagoe-Crentsil, K., Sato, T., Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratios. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 6616– 6623, 2011.
- [15] Kirschner, A. V., Harmuth, H., Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. *Ceramics Silikáty*, v. 48, p. 117–120, 2004.
- [16] Altan, E., Erdogan, S. T., Alkali activation of a slag at ambient and elevated temperatures. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, p. 131–139, 2012.
- [17] Bernal, S. A., Provis, J. L., Mejía de Gutierrez, R., Rose, V., Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. *Cement Concrete Composite*, v. 33, p. 46–54, 2011.