

GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAULIM: MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA E RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

https://doi.org/10.22533/at.ed.81921081116

COSTA, RAYARA PINTO[1]; PY, LUCAS GOLDENBERG[1]; SACARDO, LUCAS EDUARDO PERIN[1]; LONGHI, MARLON AUGUSTO[1]; KIRCHHEIM, ANA PAULA[1]
[1] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
EMAIL: RAYARAPINTOCOSTA@GMAIL.COM

RESUMO: O geopolímero *é* um ligante obtido a partir da ativação química de uma fonte de aluminosilicatos em solução alcalina, como por exemplo argilas calcinadas. Possui propriedades similares ao cimento Portland, mas com reduzido impacto ambiental. Avaliou-se a resistência mecânica e cinética de hidratação deste ligante desenvolvido com duas argilas cauliníticas calcinadas, AE23 (de elevada pureza) e AE27 (um resíduo da extração do carvão mineral). As pastas de geopolímero foram avaliadas perante resistência à compressão e ensaio de impedância eletroquímica. Os resultados apontaram o acentuado desenvolvimento de resistência mecânica e impedância eletroquímica dos geopolímeros com AE23 comparados a AE27.

PALAVRAS-CHAVES: Geopolímero, argilas, impedância eletroquímica.

ABSTRACT: The geopolymer is a binder obtained from the chemical activation of aluminosilicates source in alkaline solution, such as calcined clays. It has properties similar to Portland cement, but with reduced environmental impact. The mechanical and hydration kinetic resistance of geopolymers developed with two calcined kaolinitic clays, AE23 (high purity) and AE27 (a residue from coal extraction) were evaluated. The geopolymer pastes were evaluated for compressive strength and electrochemical impedance testing. The results showed the accentuated development of mechanical strength and electrochemical impedance of geopolymers with AE23 compared to AE27.

KEYWORDS: Geopolymer, clays, electrochemical impedance.

1 | INTRODUÇÃO

Em 2020, a produção anual do cimento Portland foi estimada em 4,1 bilhões de toneladas, e no Brasil em torno de 57 milhões de toneladas [(1)]. Devido a utilização em larga escala, e o processo de produção envolvido, o cimento Portland (CP) é uma das maiores fontes de emissão de CO_2, sendo a indústria cimenteira responsável por cerca de 8% das emissões mundiais totais [(2) (3)]. Assim, pesquisas vêm sendo realizadas buscando o desenvolvimento de cimentos alternativos ao cimento Portland e que gerem impactos ambientais reduzidos, principalmente no que tange à emissão de CO_2, entre elas, os geopolímeros [(4)]. Quando adequadamente dosados, eles podem apresentar propriedades mecânicas comparáveis ou até melhores que o CP, além de possuírem melhor potencial ecológico [(4) (5)].

Nos geopolímeros a fonte de aluminosilicatos ao reagirem com ativadores alcalinos, por meio de mecanismos de geopolimerização, formam como principal produto da reação um gel, como por exemplo o silico aluminato de sódio hidratado (conhecido na química do cimento como N-A-S-H), que pode apresentar elevadas resistências mecânicas [6]. Para que ocorra a reação, é necessário o uso de ativadores alcalinos, tais como hidróxidos e silicatos, sendo os mais usuais a base de sódio e potássio. Quanto aos precursores, os principais utilizados são argilas calcinadas (predominantemente metacaulim), cinza volante e escória de alto forno [7] [8] [9].

O uso de argilas na produção dos geopolímeros tem papel importante no desenvolvimento da tecnologia no Brasil. Atualmente, a maioria da cinza volante e escória de alto forno produzidas anualmente são utilizadas como adição mineral em cimento Portland, por isso, as argilas poderiam ser utilizadas para atender à demanda futura na produção desse ligante [10]. As cauliníticas, por exemplo, tem a caulinita como principal mineral e embora apresentem baixa reatividade para a geopolimerização em seu estado natural, se tornam reativas quando passam por um processo de ativação térmica (calcinadas entre 700-900 °C). A caulinita é transformada em metacaulim e há a formação de fase amorfa [11] [12]. Além disso, outros argilominerais (como por exemplo illita e esmectita) também podem ser utilizados como precursores na síntese de geopolímeros [13].

Apesar desse conhecimento prévio, não se tem total controle e entendimento da influência da pureza da argila, relacionada ao teor de metacaulinita formada, nas propriedades dos geopolímeros, de modo que pesquisas são necessárias. Assim, este artigo avalia propriedades mecânicas e químicas de geopolímeros produzidos com duas argilas calcinadas, uma com elevado teor de metacaulinita e outra, um resíduo da extração de carvão mineral por ensaios de resistência à compressão e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A espectroscopia de impedância é um método não destrutivo, no qual se utilizam frequências de impedância para analisar as propriedades de um material [14]. A mistura de cimento e água entre os eletrodos formam uma célula dielétrica, que com a aplicação de um campo de energia elétrica alternada, faz os íons percorrerem a fase aquosa em direção aos eletrodos, produzindo um efeito de condutividade. A partir deste princípio, é possível medir a resistência que o material impõe ao aplicar-se uma carga elétrica [15]. Valores de impedância mais elevados, por exemplo, são indicativos de um maior preenchimento das redes de poros durante a hidratação, reduzindo, portanto, a condutividade.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Empregou-se como material precursor duas argilas: AE23, de origem natural proveniente de Pantano Grande (RS); AE27, um resíduo da extração de carvão mineral de Candiota (RS). No beneficiamento, as argilas in natura foram destorroadas, britadas, e submetidas a secagem em estufa a 100 ºC até constância de massa. Em seguida, foram peneiradas em malha 0,6 mm para obter tratamento térmico homogêneo. Submeteu-se o material passante a calcinação em mufla elétrica com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1 h à temperatura de 800±5 ºC, com posterior choque térmico. Então, executou-se moagem em moinho de bolas durante 1 h e ensaio de granulometria

por difração a laser para determinar o tamanho das partículas. A metodologia do beneficiamento e a composição físico-química das argilas foram obtidas em estudo anterior onde se pode obter mais informações [16].

Na análise físico-química das argilas, empregou-se os seguintes equipamentos: fluorescência de raios X (FRX) com Shimadzu XRF 1800; granulometria a laser com Cilas 1180, água como solvente e ultrassom durante 60s para dispersar as partículas [16].

Como ativador, utilizou-se micropérolas NaOH P.A, marca Dinâmica 99% pureza, e Na_2SiO_3, marca Manchester com 14,8% Na_2O, 32% SiO_2, densidade 1,58 g/cm³ e 53,07% H_2O. Na dosagem, usou-se as argilas como precursor em solução ativadora de NaOH com 15 e 20% e módulo de sílica (Ms) SiO_2/Na_2O de 0 e 1,0. A relação água/sólidos adotada foi 0,4. Conduziu-se a reação de geopolimerização em temperatura ambiente (25°C) e a mistura das pastas por 7 min em velocidade lenta em argamassadeira planetária. Por fim, preencheu-se as formas de acrílico em duas camadas e adensou-se em mesa vibratória por 20 e 40 s respectivamente.

Na resistência à compressão ensaiaram-se cinco corpos de prova cúbicos de dimensão 20 mm, nas idades de 3, 7, 28 e 90 dias para cada dosagem. As amostras foram desmoldadas após 24 h e realizou-se cura em recipiente com lâmina de água em temperatura ±40 °C. O ensaio foi conduzido em prensa EMIC DL 20000, com célula de carga acoplada de 200 kN, precisão de 1 N e deslocamento de 0,5 mm/min.

A metodologia da espectroscopia de impedância eletroquímica segue Suryanto [17], sendo moldado cp cúbico, 50 mm. Na célula colocou-se um par de pinos de aço inoxidável (Ø 2,4 mm), espaçados 25 mm um do outro, e imersos a profundidade de 25 mm na pasta. Após compactação, as partes expostas foram cobertas com filme plástico, para reduzir a evaporação [18]. Realizou-se as medições por potenciostato da Autolab modelo PGSTAT 302, usando faixa de frequência de 1 kHz a 1 MHz, e amplitude de sinal de 350 mV. As medições foram conduzidas no modo voltagem de acionamento, em ciclos de 4 min, durante as 72 h após a aferição. Os equipamentos ficaram em modo de espera até seu acionamento, no qual foram realizadas 7 medições às 0h, 0,5, 1, 6, 12, 24 e 72h após moldagem. Para este ensaio, escolheu-se os traços com 20% de NaOH e Ms SiO_2/Na_2O 1,0 (AE20.1).

3 | APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados dos ensaios de FRX (%), perda ao fogo [PF (%)] das argilas AE23 e AE27 in natura, granulometria a laser após calcinação a 800 °C e moagem das argilas são apresentados na Tabela 1 [16]. D10, D50 e D90 indicam o diâmetro ao qual 10%, 50% e 90% das partículas são inferiores. Dméd é o diâmetro médio.

Argila	Composição química											Granulometria			
	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	TiO_2	PF	D10	D50	D90	Dméd
AE23	28,5	56,4	1,1	0,96	1,0	-	0,1	-	0,1	0,1	11,6	0,9	5,2	17,3	7,2
AE27	20,9	65,0	0,4	2,56	1,9	0,8	0,1	<0,05	-	0,9	7,3	0,7	4,5	22,3	8,1

Tabela 1 – Caracterização físico-química das argilas

Fonte: adaptado Dornelles et al. (2018)

Em uma metacaulinita de elevada pureza, é esperado que a quantidade de óxidos de alumina e sílica sejam similares. Os dados mostram que AE23 e AE27 apresentam valores entre 20-30% de , valor inferior ao teor de sílica constatado, o que sugere a presença de impurezas junto a caulinita [19] [20]. O maior teor de sílica está associado a sua parcela não reativa, usualmente em forma de quartzo. A presença desta associada a caulinita pode influenciar a microestrutura, a cinética de reação e as propriedades mecânicas dos geopolímeros [20]. A análise mineralógica das amostras *in natura* confirma a existência de outras fases minerais como o quartzo e mostra picos mais intensos de caulinita para AE23 [16]. Também, para relação /, a argila AE27 exibe índice 57% superior a AE23. As propriedades mecânicas dos geopolímeros são afetadas consideravelmente pelas relações / [21], no entanto, essa relação é válida apenas para a parcela reativa dos óxidos [22]. Por outro lado, nas características físicas, os tamanhos das partículas das argilas têm valores próximos.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) obtidos para as amostras de argila AE23 e AE 27 estão representadas na Figura 1. Ela mostra diagramas de Nyquist, onde pode ser visto a Impedância Real (Z') versus a Impedância Imaginária (Z"), valores medidos em ohms (Ω). Verifica-se na pasta com AE23, o crescimento da impedância em comparação ao início e fim das medições (real e imaginária). Entretanto, nota-se maior instabilidade durante a primeira hora de hidratação, causando redução no valor da impedância. Após 1 h, é visível o crescimento da impedância conforme a diminuição do líquidos nos poros [24]these empirical relationships can limit the application of the electrical measurements to a specific material or exposure history. To facilitate the development of a general method that is applicable to a concrete member in service, this paper characterizes the electrical conduction in cement paste subjected to drying (desorption. Os resultados do traço com AE27 apresentaram uma evolução constante, onde os valores de impedância aumentam até o fim das medições. O aumento da resistividade que ambas apresentam, por si só é explicado pela própria hidratação que ambos os traços sofrem [25].

Para facilitar a comparação, os geopolímeros contaram com mesma dosagem para este ensaio, então a diferença encontra-se na argila. Ao confrontar os dados das amostras AE23 e AE27, é visível a diferença entre os valores de resistência que cada uma emprega na passagem de energia (impedância). Verifica-se que a primeira (AE23) inicia com uma impedância inferior, porém no decorrer da hidratação, termina com valores muito superiores. Isso pode ocorrer devido ao maior preenchimento das redes de poros, uma vez que AE23 apresenta maior teor de caulinita (92,4%), se comparado a AE27 (47,1) e, portanto,reduzindo condutividade [25].

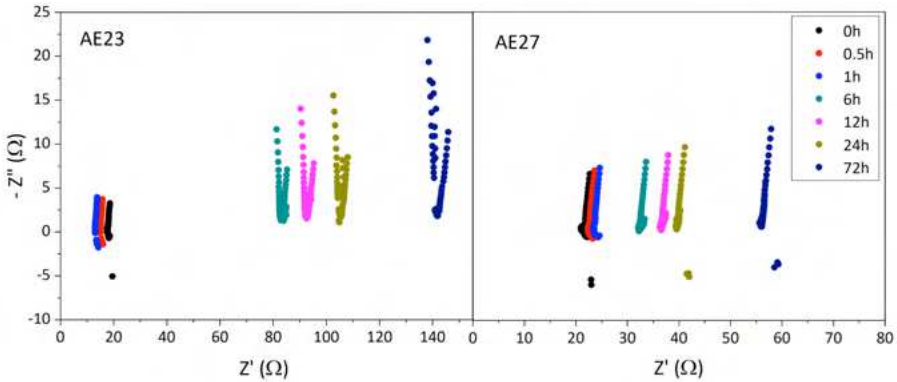

Figura 1 - Evolução da Impedância nos geopolímero com AE23 e AE27 (NaOH 20% e Ms 1,0)

Fonte: elaborado pelos autores

Figura 2 mostra a resistência à compressão dos geopolímeros. Nela nota-se o acentuado desenvolvimento da resistência com AE23 em relação a AE27. Isto ocorre devido AE23 possuir teor superior de metacaulim, após calcinação, e de alumina, comparativamente a AE27.

Também, nas dosagens com apenas NaOH como ativador alcalino, percebe-se redução da resistência mecânica (0-15 e 0-20). Isto pode estar atrelado ao teor de ativadores de NaOH, que favorece à formação de estruturas zeolíticas, particularmente após períodos de cura sob condição úmida ou após breve período a temperatura elevada [24]. Em contrapartida, o aumento do conteúdo de silicato de sódio retarda a taxa de formação de zeólitas, promovendo altas resistências, como é observado nas dosagens com silicatos. Além disso, o uso de silicato proporciona a formação de uma estrutura mais densa e reticulada, que reflete no acréscimo de resistência mecânica [26] [27].

Adicionalmente, realizou-se análise estatística de variância (ANOVA) para interpretação da significância entre fatores para AE23. Os fatores tempo de cura e Ms mostram-se significativos no que diz respeito à resistência mecânica das amostras. Desta forma, pode-se dizer que a melhor interação observada estatisticamente neste estudo para a argila AE23 foi a composição com teor de NaOH de 15% e Ms SiO_2/Na_2O igual a 1,0. Para AE27 esta análise não pôde ser realizada, devido a resistências nulas obtidas em algumas dosagens.

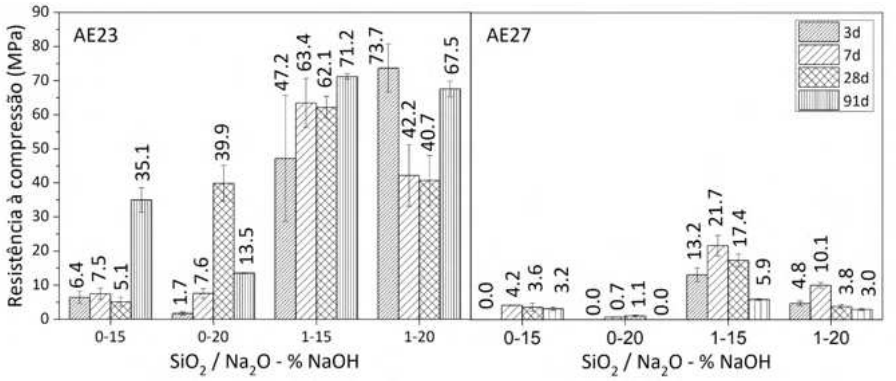

Figura 3 – Resistência à compressão dos geoplímeros com argila AE23 e AE27
Fonte: elaborado pelos autores

Embora não tenha sido viável realizar medições de resistência à compressão em idades inferiores a 3 dias por questões técnicas, o dado de impedância do traço AE20.1 (Na_2O 20% e SiO_2/Na_2O 1,0) se correlaciona ao de resistência à compressão. São obtidos valores mais elevados de impedância e resistência no cimento com AE23 comparativamente a AE27. A matriz mais compacta (com maior preenchimento das redes de poros) sugerida nos resultados de impedância eletroquímica, se reflete em resistências à compressao mais elevadas.

4 | CONCLUSÕES

No geral, os geopolímeros produzidos com argila AE23 apresentaram melhor desempenho comparativamente a AE27, resíduo proveniente da extração do carvão mineral, em termos de resistência à compressão e impedância eletroquímica. Ressalta-se, que embora esses materiais sejam argilas cauliníticas, as mesmas possuem diferenças nas características químicas que podem ter influenciado na reatividade e nos produtos de reação dos geopolímeros. AE23, por exemplo, apresenta maior teor de metaculinita, o que proporciona melhores resultados. Além disso, o silicato de sódio proporciona um geopolímero mais denso e resistente.

REFERÊNCIAS

1. U.S. Geological Survey, **Mineral Commodity Summaries 2021**. 2021.

2. R. M. ANDREW. Global CO_2 emissions from cement production. **Earth Syst. Sci. Data**, v. 10, p. 195–217, 2017.

3. B. C. MCLELLAN, R. P. WILLIAMS, J. LAY, A. VAN RIESSEN, AND G. D. CORDER. Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. **J. Clean. Prod**., v. 19, n. 9–10, p. 1080–1090, 2011.

4. P. H. R. BORGES, T. M. DE F. LOURENÇO, A. F. S. FOUREAUX, AND L. S. PACHECO. Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II). **Ambient. Construído**, v. 14, n. 2, p. 153–168, 2014.

5. M. A. LONGHI, E. D. RODRÍGUEZ, S. A. BERNAL, J. L. PROVIS, AND A. P. KIRCHHEIM. Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers. **J. Clean. Prod.**, v. 115, p. 265-272, 2016.

6. P. DE SILVA, K. SAGOE-CRENSTIL, and V. SIRIVIVATNANON. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2. **Cem. Concr. Res.**, v. 37, n. 4, p. 512–518, 2007.

7. P. DUXSON AND J. L. PROVIS. Designing precursors for geopolymer cements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

8. J. L. PROVIS. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Mater. Struct.**, v. 47, p. 11–25, 2014.

9. J. L. PROVIS AND S. A. BERNAL. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials **Annu. Rev. Mater. Res**., v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

10. A. HEATH, K. PAINE AND M. MCMANUS. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 78, p. 75-83, 2014.

11. T. D. S. ROCHA, D. P. DIAS, F. C. C. FRANÇA, R. R. D. S. GUERRA, L. R. D. C. D. O. MARQUES. Metakaolin-based geopolymer mortars with different alkaline activators (Na+ and K+). **Construction and Building Materials**, v. 178, p. 453–461, 2018

12. J.DAVIDOVITS. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin. A critical review. **Ceramic Engineering and Science Proceedings***,* v. 38, n. 3, p. 201-2013, 2017.

13. L.YUN-MING, H. CHENG-YONG, M. MUSTAFA AL BAKRI, K. HUSSIN. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595–629, 2016.

14. I. KUSAK, M. LUNAK, AND Z. CHOBOLA. Monitoring of Concrete Hydration by Electrical Measurement Methods. **Procedia Eng.**, v. 151, p. 271–276, 2016.

15. P. BARNES AND J. BENSTED. **Structure and Performance of Cements**. 2 ed. Nova York: Taylor e Francis, 2002.

16. A. S. DORNELLES, F. T. SILVA, F. SOUZA, E. RODRÍGUEZ AND A. P. KIRCHHEIM. Caracterização de argilas gaúchas com potencial de aplicação para produção de ligantes alternativos. *In:* 60**°** CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2018, Foz do Iguaçu. **Anais do 60°Congresso Brasileiro de Concreto CBC 2018**. Foz do Iguaçu: IBRACON, 2018.

17. B. SURYANTO, J. O. BUCKMAN, W. J. MCCARTER, AND H. TAHA, In-situ dynamic WetSEM imaging and electrical impedance measurements on Portland cement during early hydration. **Mater. Charact.**, vol. 142, p. 86–100, 2018.

18. H. M. TAHA, W. J. MCCARTER, B. SURYANTO, AND G. STARRS, Frequency- and Time-domain dependency of electrical properties of cement-based materials during early hydration. **Adv. Civ. Eng. Mater.**, v. 6, n. 2, p. 65–83, 2017.

19. T. VAKALOVA, V. POGREBENKOV, V. VERESHAGIN, T. KHABAS, I. REVV. Optimising rational chemical analysis for quantitative determination of thecomposition of clay in soils. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 153-163, 2018.

20. TCHAKOUTÉ, H. K. et al. Role of ɣ- on the mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 86, p. 305–315, 2018.)

21. X. CHENA, Z. NIUA, J. WANGA, G. RUI ZHUA, M. ZHOUA. Effect of sodium polyacrylate on mechanical properties and microstructure of metakaolin-based geopolymer with different SiO_2 / Al_2O_3 ratio. **Ceramics International,** v. 44, p. 18173–18180, 2018)

22. P. DUXSON, S.W. MALLICOAT , G.C. LUKEY, W.M. KRIVEN, J.S.J. VAN DEVENTER. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 292 p. 8–20, 2007

23. F. RAJABIPOUR AND J. WEISS. Electrical conductivity of drying cement paste. **Mater. Struct. Constr.**, v. 40, n. 10, p. 1143–1160, 2007.

24. A. HUSAIN, K. KUPWADE-PATIL, A. F. AL-AIBANI, AND M. F. ABDULSALAM. In situ electrochemical impedance characterization of cement paste with volcanic ash to examine early stage of hydration. **Constr. Build. Mater**., v. 133, p. 107–117, 2017.

25. J. L. PROVIS, J. S. J. VAN DEVENTER. **Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Application.** 1 ed. Nova York: Woodhead Publishing Limited, 2009.

26. M.A. LONGHI, B. WALKLEY, E.D. RODRÍGUEZ, A.P. KIRCHHEIM, Z. ZHANG, H. WANG. New selective dissolution process to quantify reaction extent and product stability in metakaolin-based geopolymers. **Compos. Part B Eng.**, v. 176, p.107-172, 2019.

27. B. WALKLEY, R. SAN NICOLAS, M.-A. SANI, J.D. GEHMAN, J.S.J. VAN DEVENTER, J.L. PROVIS. Phase evolution of Na2O–Al2O3–SiO2–H2O gels in synthetic aluminosilicate binders. **Dalt. Trans.**, v. 45, p. 5521–5535, 2016.