SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS GEOPOLIMÉRICAS À BASE DE METACAULIM

Synthesis and characterization of metakaolin-based geopolymer pastes

Gabrielli Tápia de Oliveira
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | tapia.gaby@hotmail.com

Daniela Govoni Sotelo
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | danigovoni@gmail.com

Ivo de Castro Carvalho
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | ivodecastro1@gmail.com

Erich David Rodriguez Martinez
UFSM – Universidade Federal de Santa Maria | Santa Maria, RS | erich.rodriguez@ufsm.br

Ana Paula Kirchheim
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | anapaula.k@gmail.com

RESUMO

O presente estudo investiga a síntese e otimização de pastas geopoliméricas à base de metacaulim ativadas com hidróxido e silicato de potássio. O metacaulim foi obtido a partir da calcinação de uma argila caulinítica de Pântano Grande, RS, a 750 °C. A caracterização do precursor demonstrou alta reatividade e predominância de aluminossilicatos amorfos. Diferentes proporções de ativadores foram testadas, variando o teor de KOH e o módulo de sílica (Ms). Os corpos de prova foram moldados e submetidos a ensaios de resistência à compressão aos 7 e 28 dias. Os melhores desempenhos mecânicos foram obtidos com Ms = 1,25 e 15% ou 20% de KOH, atingindo resistências de 84,5 MPa e 66,7 MPa, respectivamente. A calorimetria isotérmica revelou a influência dos ativadores na cinética de geopolimerização. Os resultados confirmam a viabilidade da utilização do metacaulim local para formulação de geopolímeros, promovendo alternativas para a produção de cimentos.

Palavras-chave: Geopolímeros; Metacaulim; Ativação alcalina; Resistência mecânica.

ABSTRACT

This study investigates the synthesis and optimization of metakaolin-based geopolymeric pastes activated with potassium hydroxide and potassium silicate. The metakaolin was obtained from the calcination of a kaolinitic clay from Pantano Grande, RS, at 750 °C. The characterization of the precursor demonstrated high reactivity and a predominance of amorphous aluminosilicates. Different proportions of activators were tested, varying the KOH content and the silica modulus (Ms). Specimens were molded and subjected to compressive strength tests at 7 and 28 days. The best mechanical performances were obtained with Ms = 1.25 and 15% or 20% KOH, reaching strengths of 84.5 MPa and 66.7 MPa, respectively. Isothermal calorimetry revealed the influence of the activators on the geopolymerization kinetics. The results confirm the feasibility of using local metakaolin for geopolymer formulation, offering alternatives for cement production.

Keywords: Geopolymers; Metakaolin; Alkaline activation; Mechanical strength.

1 INTRODUÇÃO

Em meio às possibilidades de estratégias para reduzir os impactos ambientais provenientes da indústria do cimento, uma abordagem tradicional refere-se à substituição de parte do clínquer por materiais cimentícios suplementares, enquanto outra alternativa refere-se à produção de cimentos sem uso de clínquer (SINGH e MIDDENDORF, 2020). Nesse contexto, os ligantes álcali-ativados, obtidos através da reação química entre um precursor (pó rico em aluminossilicatos amorfos) e um ativador alcalino (composto por hidróxidos e/ou silicatos) (DUXSON et al., 2007; CARVALHO et al., 2024) são materiais bastante pesquisados e utilizados em diferentes países.

Os geopolímeros são entendidos como um subgrupo dos matérias álcali-ativados (MAA) no qual o precursor possui baixa quantidade de cálcio. Seu processo produtivo evita a etapa de “duas moagens e uma queima”, reduzindo emissões de gases poluentes e consumindo menos energia quando comparado ao processo produtivo do cimento Portland (ZHAO et al., 2021). De acordo com Provis e Van Deventer (2019), as emissões de CO_2 do processo produtivo dos MAA podem ser até 90% menores em comparação ao cimento convencional. Pela possibilidade de inúmeras combinações de percursores e ativadores, não é possível estabelecer uma única porcentagem de redução, que tende a ser mais significativa quando ativadores alternativos são utilizados, uma vez que esse é o componente mais poluente do sistema (PASSUELLO et al., 2017).

Embora o número de estudos sobre geopolímeros esteja crescendo, ainda existem lacunas significativas que precisam ser preenchidas para que esses materiais possam se estabelecer de forma competitiva no mercado (PACHECO-TORGAL et al., 2017). Um dos tópicos mais cruciais é a investigação dos parâmetros de ativação, como a dosagem de álcalis e o módulo de sílica (MS). A dosagem de álcalis refere-se à quantidade de agentes alcalinos (geralmente NaOH, KOH ou silicatos de sódio/potássio) usados na ativação dos precursores ricos em alumínio e silício, como o metacaulim. Através dessa dosagem é possível controlar o grau de dissolução dos precursores, facilitando a liberação de íons de silício (Si) e alumínio (Al) na solução. Portanto, os álcalis governam o processo de polimerização, especialmente no desenvolvimento da resistência à compressão O módulo de sílica é a razão molar entre a quantidade de sílica (SiO_2) e a quantidade de óxido alcalino (Na_2O ou K_2O) na solução ativadora, sendo um parâmetro importante para determinar a estequiometria e as propriedades reológicas do geopolímero (SINGH e MIDDENDORF, 2020).

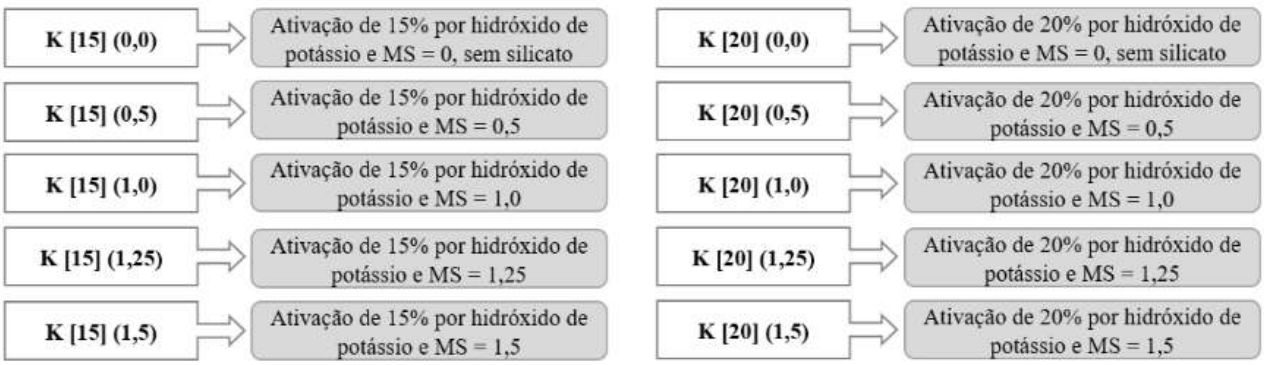
Assim, a dosagem de álcalis e o módulo de sílica são fundamentais para otimizar a performance dos geopolímeros e viabilizar sem emprego em uma gama de aplicações. A falta de normatizações específicas para esses parâmetros amplifica ainda mais a urgência em compreender sua influência. Nesse contexto, este artigo propõe-se a explorar o efeito da dosagem de álcalis (%K_2O) e do módulo de sílica na cinética de reação e no desenvolvimento das resistências de pastas de geopolímero à base de metacaulim,

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A principal fonte de aluminossilicatos foi uma argila caulinítica natural da cidade de Pântano Grande, no Rio Grande do Sul. Após recebido em sua forma natural, o caulim foi seco em estufa a 100 °C até que a variação de seu peso fosse ≤ 0,5%. Passou por peneira 30 mesh, sendo homogeneizado e quarteado. Por fim, três temperaturas de calcinação foram testadas, sendo 650, 700 e 750 °C com um patamar de 1 hora cada (JANOTKA et al., 2010; ZHANG et al., 2012; SILVA et al., 2021; KHALED et. al, 2023). Após a calcinação, o metacaulim foi caracterizado em relação a propriedades físicas e químicas.

Foram avaliados, em pasta, diferentes dosagens de álcalis (15% e 20% K_2O) e 5 diferentes valores de Ms (0; 0,5; 1,0; 1,25), diretamente associado ao teor de silicatos solúveis, conforme literaturas (LONGHI, 2019; DE GASPERI, 2021). A nomenclatura adotada para identificar os traços segue o seguinte padrão: K [K_2O] (MS), onde K_2O é o percentual de ativação por hidróxido de potássio e MS é o módulo de sílica. As formulações em pasta produzidas são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Formulações em pasta



Fonte: Autoria própria (2024)

O efeito dos álcalis é representado pela porcentagem, em massa, de K_2O que deve estar presente na mistura em relação ao metacaulim a ser ativado. Quanto aos silicatos solúveis, busca-se a avaliação da incorporação de SiO_2 ao geopolímero por meio de uma fonte extra, nesse caso o silicato de potássio (SK), no desempenho

mecânico das pastas. Assim, a inserção de SK é ajustada através do módulo MS, referente à relação molar SiO_2/K_2O do ativador alcalino, compreendida entre 0 e 1,25.

Para a produção da solução ativadora, as escamas de KOH foram dissolvidas em água deionizada. Nos traços com Ms > 0 a solução foi incorporada ao K_2SiO_3 até homogeneização. O ativador permaneceu em um recipiente vedado até atingir o equilíbrio térmico. Após a preparação da solução, o precursor e o ativador alcalino foram misturados utilizando um misturador de cisalhamento.

A definição do teor água/ligante (a/l) se deu por meio empírico em laboratório, adicionando-se água ao sistema até a obtenção de trabalhabilidade adequada, identificada como um espalhamento superior a 85 mm pelo ensaio de mini-slump. Uma vez estabelecida a relação a/l de 0,30 para as misturas, procedeu-se à moldagem dos corpos de prova (20 mm de diâmetro e 40 mm de altura) e realização dos ensaios. Para a análise da cinética de reação, um ensaio de calorimetria isotérmica foi conduzido em um calorímetro (TAM Air, TA Instruments) por 72 horas de forma a medir-se o fluxo de calor e o calor acumulado das misturas durante sua reação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO METACAULIM

O teor de caulinita do metacaulim foi determinado através da equação proposta por Avet e Scrivener (2018), encontrando-se na ordem de 79,70% para a faixa de 300 e 700°C por meio da realização do ensaio de TG/DTG. A fim de selecionar a temperatura para a calcinação do caulim, foram analisadas as curvas de TG e DTG às temperaturas de 650, 700 e 750 °C ao longo de 1 hora, sendo ideal aquela que apresentou maior quantidade de metacaulinita (750 °C).

O metacaulim foi caracterizado fisicamente e apresentou um tamanho médio de partícula de 12,68 µm, não necessitando moagem. A massa específica de 2,29 g/cm³, a superfície específica (BET) de 11,59 m²/g e a finura Blaine de 4.001 cm²/g condizem com trabalhos anteriores (MALACARNE, 2019; DE GASPERI, 2021).

Quanto à composição química, obtida através de FRX, verificou-se a predominância dos compostos SiO_2 e Al_2O_3, necessárias ao processo de álcali-ativação. Os difratogramas de raios-X mostram o aumento do amorfismo do material após tratamento térmico e a ausência de picos de caulinita. Para análise do calor acumulado liberado ao longo de 36 horas, os resultados do método R^3 mostram um aumento de 77% em comparação ao caulim in natura, corroborando com os difratogramas.

A partir do espectro obtido por FTIR para o metacaulim, pode ser identificada a principal banda de absorção, entre 900 e 1400 cm^{-1}, reforçando a presença de aluminossilicatos amorfos no precursor e indicando a possibilidade de formação de conexões Si-O-Si em geopolímeros, com substituição de Al por Si nas ligações (LONGHI, 2015). Um pico localizado em 803 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de elementos cristalinos no metacaulim, como o quartzo. Picos localizados em 498 e 668 cm^{-1} sugerem a presença de material amorfo, possivelmente sílica.

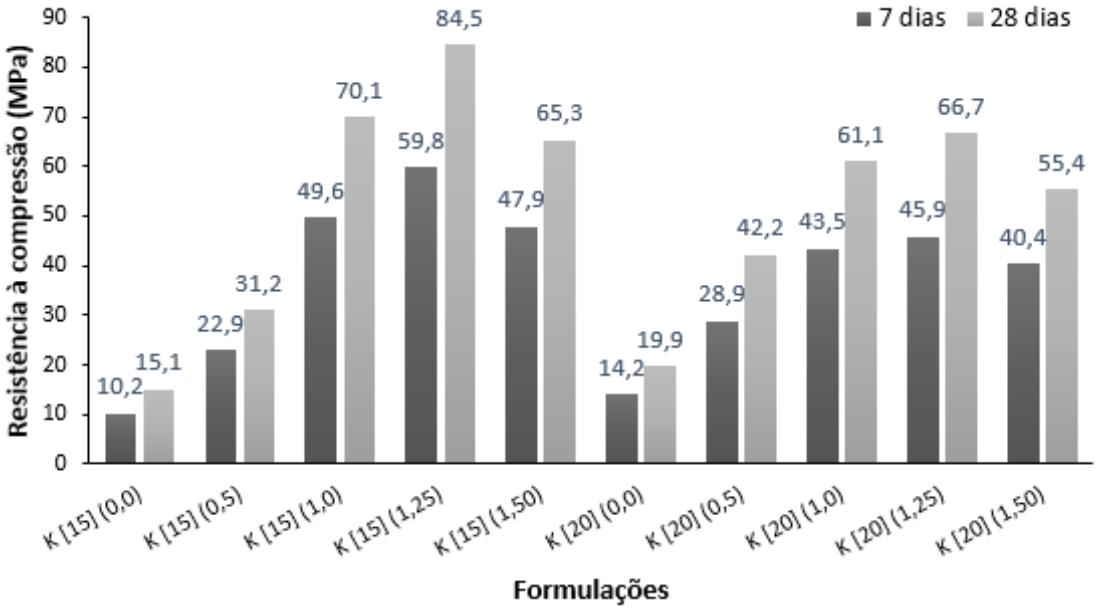
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ATIVADOR ALCALINO

A principal fonte de alcalinidade para o ativador alcalino foi um hidróxido de potássio (KOH), enquanto a fonte de silicatos solúveis foi um silicato de potássio (K_2SiO_3). Conforme o fabricante (Êxodo Científica), o hidróxido de potássio apresenta pureza de 85,0%, pH 13,5, teor de K_2CO_3 máximo de 2,0% e cloreto (Cl) máximo de 0,01%. O silicato de potássio, de acordo com a fabricante (Diatom), possui relação K_2O/SiO_2 de 1,97, densidade a 25°C de 1,39 g/cm³, viscosidade a 25°C de 7,80 cP, SiO_2 = 25,68%, K_2O = 13,02% e H_2O = 61,30%.

3.3 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

A Figura 2 mostra as médias da resistência à compressão axial simples das pastas, aos 7 e 28 dias. Aos 7 dias, os valores reduzidos de 10,2 MPa e 14,2 MPa obtidos nas formulações K[15](0,0) e K[20](0,0), respectivamente, podem ser explicados pelo fato de que a ativação ocorreu apenas pelo uso de KOH. Como inicialmente não havia silicatos solúveis fornecidos pelo K_2SiO_3, o sistema levou mais tempo para iniciar a geopolimerização e teve se grau de reação reduzido (PROVIS e BERNAL, 2014; CARVALHO et al., 2024).

Figura 2: Resistência à compressão média nas pastas aos 7 e 28 dias.



Fonte: Autoria própria (2024)

A inserção de silicato no sistema proporciona melhores resistências tanto iniciais quanto em idades mais avançadas, verificadas pelo aumento do desempenho do material nos traços com MS de 0,5; 1,0; 1,25; 1,50. Tanto na ativação de 15% quanto em 20%, houve uma queda nos valores quando o MS de 1,50 foi utilizado em comparação a 1,25 e 1,0. Apesar de maiores quantidades de silicato serem benéficas para o comportamento mecânico dos geopolímeros, há um teor ótimo em que os silicatos solúveis podem ser adicionados no sistema. Em quantidades maiores, pode prejudicar a durabilidade da mistura (LONGHI, 2019) e reduzir o grau de reação pela redução excessiva de pH que prejudica a dissolução das partículas de metacaulim (CARVALHO et al., 2024).

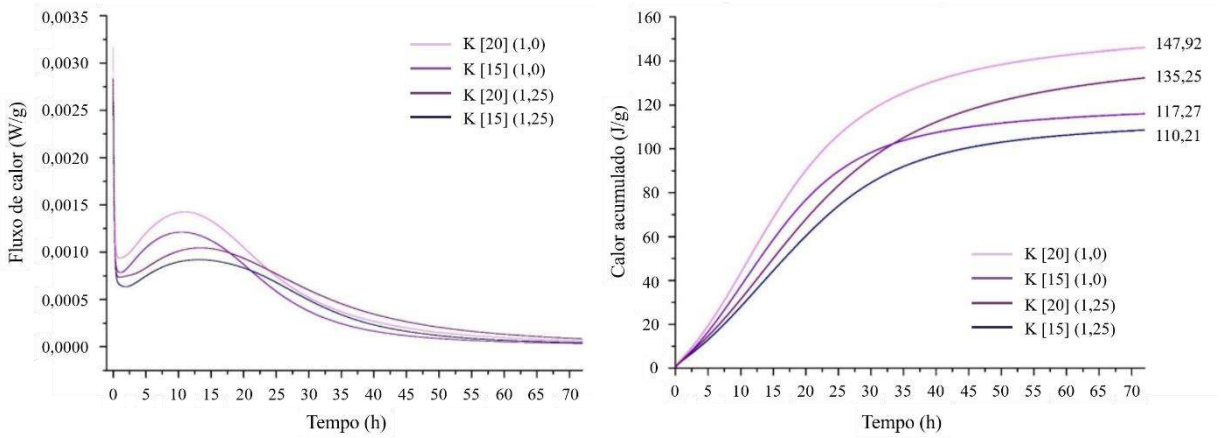
Aos 7 dias, todas as misturas apresentaram aproximadamente 70% do valor encontrado aos 28 dias de ensaio. As proporções de melhor desempenho foram K[15](1,25) e K[20](1,25) atingindo valores de, respectivamente, 84,5 MPa e 66,7 MPa aos 28 dias de idade. A s formulações K[15](1,0) e K[20](1,0), com resistências de, respectivamente, 70,1 MPa e 61,1 MPa aos 28 dias também são adequadas.

3.4 CALORIMETRIA ISOTÉRMICA DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Na Figura 3-a verifica-se a ocorrência de um padrão semelhante para todos os sistemas. O pico inicial é agudo e nítido e aparece cerca de 6 minutos após a inserção da ampola no calorímetro, sendo atribuído à estabilização da amostra. O segundo pico é mais amplo e ocorre por volta de 11 e 10,5 horas para K[20](1,0) e K[15](1,0), respectivamente, e 14 horas tanto para K[20](1,25) quanto para K[15](1,25). As reações de geopolimerização, especialmente em sistemas contendo metacaulim, tendem a ocorrer em idades muito iniciais, indicando que a maioria dos produtos de reação se formam rapidamente com o fluxo de calor diminuindo gradualmente após esse tempo (TOGNONVI; PASCUAL; TAGNIT-HAMOU, 2022). A partir de 66 horas o processo se torna termicamente estável, indicando um terceiro estágio de estabilização e reorganização, durante o qual os géis K-A-S-H recém formados são transformados em redes maiores. A amplitude dos picos é diferente para cada formulação, devido a uma polimerização mais demorada entre as partículas de Al e Si que ocorre em sistemas com concentrações menores, o que reduz a alcalinidade doas misturas e a solubilidade dos aluminossilicatos do precursor (ZHANG *et al.,* 2012).

Acerca do calor acumulado (Figura 3-b), as formulações com 20% de ativação apresentaram os maiores valores finais, sendo 147,92 e 135,25 J/g para K[20](1,0) e K[20](1,25), respectivamente. Esse resultado pode ser justificado pelas reações exotérmicas de solubilização do precursor serem intensificadas por concentrações superiores de KOH. Até aproximadamente 33 horas de ensaio, o sistema K[15](1,0) foi o segundo com o maior valor, ficando à frente de K[20](1,25). Nesse caso, o parâmetro MS influenciou o comportamento das misturas, uma vez que MS = 1,0 para a ativação de 15% implica em uma maior quantidade de KOH e menos K_2SiO_3, resultando em uma maior dissolução inicial do metacaulim, enquanto na ativação de 20% o oposto ocorre.

Figura 3: a) Fluxo de calor e b) calor acumulado das pastas geopoliméricas



(a) (b)

Fonte: Autoria própria (2024)

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo confirma a viabilidade do uso de metacaulim de argilas cauliníticas de Pântano Grande, RS, na produção de geopolímeros ativados com hidróxido e silicato de potássio. As pastas apresentaram alto desempenho mecânico, com resistências superiores a 80 MPa. A calorimetria isotérmica destacou a influência dos ativadores na cinética de geopolimerização, melhorando a compreensão das reações. Um impacto positivo da introdução dos silicatos solúveis foi observado, porém valores excessivos de Ms tendem a prejudicar o desempenho das misturas. Além disso, considerando pastas a base de metacaulim, dosagens de álcalis de 15% K_2O tendem a otimizar o ganho de resistência das pastas de acordo com os resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

À FINEP, pelo financiamento através do projeto no. 01.22.0210.00.

REFERÊNCIAS

AVET, F.; SCRIVENER, K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3). **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 124- 135, 2018.

CARVALHO, I.C., TÁPIA, G., KIRCHHEIM, A.P., COSTA, H.N., CABRAL, A.E.B. Utilization of red ceramic waste in the production of binary eco-friendly alkali-activated binder: Fresh and hardened state investigation, **Case Studies in Construction Materials** 21 (2024).

DE GASPERI, J. **Medidas de trabalhabilidade em pastas geopoliméricas de metacaulim e sua correlação com propriedades e características reológicas**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Santa Maria, 2021.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; VAN

DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, Vol. 42, pp. 2917-2933. 2007.

JANOTKA, I., PUERTAS, F., PALACIOS, M., KULIFFAYOVÁ, M., & VARGA, C. Metakaolin sand–blended-cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, 24(5), 791–802. 2010.

KHALED, Z.; MOHSEN, A.; SOLTAN, A. M.; KOHAIL, M. Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated Binder. **Ain Shams Engineering Journal.** Vol. 14, Issue 6. 2023

LONGHI, M. A. Álcali-ativação de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2015.

LONGHI, M. A. **Eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim: formação, efeitos e mitigação**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2019.

MALACARNE, C. S. **Desenvolvimento e caracterização de cimentos LC3 – cimentos ternários a base de argila calcinada e calcário – a partir de matérias primas do Rio Grande do Sul.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

PACHECO-TORGAL, F.; ABDOLLAHNEJAD, Z.; MIRALDO, S.; KHERADMAND, M. Alkali-activated cement-based binders (AACBs) as durable and cost-competitive low-Co2 binder materials. **Handbook of Low Carbon Concrete**, p. 195-216. 2017.

PASSUELO, A.; RODRÍGUEZ, E. D.; HIRT, E.; LONGHI, M.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; KIRCHHEIM, A. P. Evaluation of the potential improvement in the environmental footprint of geopolymers using waste-derived activators. **Journal of Cleaner Production**, vol. 166, p. 680-689, 2017.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, vol. 44, p. 299-327. 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers and other alkali-activated materials**. Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, pp. 779-805. 2019.

SILVA, M. R. C.; MALACARNE, C. S.; LONGHI, M. A.; KIRCHHEIM, A. P. Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. **Case Studies in Construction Materials**, vol. 15. 2021.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: an overview. **Construction and Building Materials**, vol. 237. 2020.

TOGNONVI, T. M.; PASCUAL, A. B.; TAGNIT-HAMOU, A. Physico-chemistry of geopolymers based on recycled glass powder and metakaolin: Effect of metakaolin contente. **Materials Today: Proceedings.** Vol. 58, Part 4. 2022.

ZHANG, Z., WANG, H., PROVIS, J. L., BULLEN, F., REID, A., & ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, 539, 23–33. 2012.