

## **AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS EM LIGANTE GEOPOLIMÉRICO**

D. L. Costa<sup>1</sup>, Farias, R. M. C. <sup>1</sup>, I. M. M. Fernandes<sup>2</sup>, D. L. Gonzaga<sup>2</sup>, R. R. Menezes<sup>3</sup>, G. A. Neves<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – CCT/UFCCG

<sup>2</sup>Alunos de iniciação científica da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT, UFCCG

<sup>3</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT, UFCCG

UAEMA/CCT/UFCCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó. Caixa Postal: 10034. Campina Grande - PB, 58109-970.

<sup>1</sup>[danubialisboa@gmail.com](mailto:danubialisboa@gmail.com)

### **RESUMO**

*Há vários anos o estudo sobre modificação de materiais já existentes que apresentem melhores propriedades tem ganhado destaque. Neste cenário, surgiram os ligantes geopoliméricos, atualmente bastante utilizado na indústria da construção civil. Desta forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de alumina nas propriedades mecânicas e térmicas em ligante geopolimérico de metacaulim. Os geopolímeros foram sintetizados a partir de misturas de metacaulim/alumina e uma solução de hidróxido de sódio, prensados e caracterizados por difração de raios X e análise térmica diferencial e termogravimétrica. Foram utilizados dois tipos de alumina em diferentes teores (7% e 14%) a fim de avaliar o efeito desta carga no ligante obtido. Foi possível verificar que a incorporação de alumina ao sistema provocou um aumento da resistência mecânica dos produtos obtidos bem como uma redução na perda de massa total das amostras, sobretudo quando do uso da alumina fina.*

*Palavras-chaves: ligantes geopoliméricos, metacaulim, alumina.*

## INTRODUÇÃO

Ligantes geopoliméricos, geopolímeros, materiais alcali ativados, entre outras denominações, descrevem uma nova classe de materiais que tem surgido a fim de substituírem os ligantes comuns por apresentarem melhores propriedades mas possuírem rotas de obtenção mais simplificadas quanto aos aspectos energéticos e ambientais envolvidos.

Os ligantes geopoliméricos são polímeros inorgânicos amorfos aluminossilicato sintetizados por policondensação de tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$  em soluções aquosas alcali ativadas a temperaturas próximas a ambiente ( $25^\circ\text{C}$ - $80^\circ\text{C}$ )<sup>[1,2]</sup>. É bem demonstrado na literatura que os geopolímeros podem ser processados a partir de uma variedade de fontes aluminossilicatos, tais como argilas (caulim), metacaulim e alguns resíduos industriais (cinzas volantes, lama vermelha ou de escória de alto forno)<sup>[3-6]</sup>.

Nas últimas décadas, vários estudos vem relatando o efeito da adição de cargas em matrizes geopoliméricas que tem promovido mudanças nas propriedades térmicas<sup>[7,8]</sup>, mecânicas<sup>[9,10]</sup> e microestruturais<sup>[7,9]</sup>. No entanto, a maioria destes trabalhos tem abordado o efeito da alumina em geopolímeros submetidos a tratamentos térmicos.

Em estudos com metacaulim realizados por Lin et al. (2009), foi possível observar que aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  não teve nenhuma influência distinta na resistência à flexão após o tratamento térmico. Por outro lado, Kamseu et al. (2010) mostrou que a adição de partículas de quartzo ou alumina em geopolímeros a base de metacaulim, submetidos a tratamento térmico, provocou uma diminuição na retração total dos produtos obtidos comparados aos geopolímeros sem adição de carga. Além disso, a adição de carga agiu como inibidor no desenvolvimento de fase líquida.

Chindaprasirt et al. (2012) investigaram o efeito do teor de sílica e alumina, sobre a fase inicial da síntese, o desenvolvimento de fases e propriedades físicas de geopolímeros a base de cinzas volantes com elevado teor de cálcio curados a  $60^\circ\text{C}$ , verificando que o aumento do teor de alumina ou sílica não induziu qualquer desenvolvimento de fase zeolítica nem mostrou influência significativa no desenvolvimento da resistência mecânica.

Huang et al.(2011) estudou a influência da adição de  $Al_2O_3-\alpha$  sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de geopolímeros a base de cinzas volantes. Os resultados mostraram que as amostras sem incorporação de alumina exibiram uma microestrutura muito menos homogênea do que aquelas com 5% de adição de alumina, o que teria se refletido drasticamente na redução da resistência a compressão. Por outro lado, um aumento elevado do teor de alumina, nesse estudo, provocou uma redução da resistência.

Com base nos estudos observados verifica-se que a sua grande maioria se deteve a pesquisas voltadas em analisar o comportamento dos sistemas geopoliméricos aditivados com alumina após queima em altas temperaturas. Nas pesquisas que analisaram o comportamento dos corpos ativados alcalinamente após cura em baixas temperaturas (no máximo da ordem de  $120^\circ C$ ) verifica-se que não há uma definição clara do papel da alumina no comportamento mecânico dos geopolímeros aditivados com alumina. É possível observar que o efeito real da carga adicionada (seja como fonte extra de “Si” ou “Al”, como efeito de preenchimento ou favorecendo uma melhor interface carga/geopolímero) ainda não é totalmente compreendido.

Diante disto, este estudo teve como objetivo analisar a influência da adição de alumina nas propriedades mecânicas e características microestruturais em geopolímero a base de metacaulim submetidos a diferentes condições de cura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Os materiais precursores utilizados nesta síntese foram o metacaulim comercial (com tamanho médio de partícula de  $6,8\mu m$ ), alumina grossa calcinada ( $4,8\mu m$ ) e alumina fina calcinada ( $0,6\mu m$ ). Como ativador alcalino utilizou-se uma solução de NaOH.

### Metodologia

Inicialmente, os precursores utilizados foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX-6000 – Shimadzu) e a composição química foi obtida por Fluorescência de Raios X (EDX-900 – Shimadzu). Em seguida, para avaliar a

influência do teor de alumina adicionado a formulação, foram produzidos corpos de prova com dois diferentes teores de alumina incorporados, sendo estes de 0%, 7% e 14%. As alumina foram designadas de alumina grossa (AG) e alumina fina (AF).

A preparação consistiu primeiramente em misturar bem os precursores manualmente e em seguida foi adicionada a solução ativadora, com uma razão sólido/líquido = 10. A massa foi passada em peneira ABNT n°8 (2,36 mm), afim de quebrar os aglomerados gerados durante a mistura. Os corpos de prova foram obtidos por prensagem uniaxial (teor de umidade de 10%), em molde de metal retangular com dimensões de 60mm x 20mm x 9mm. Iniciou-se com uma etapa de pré prensagem, na qual aplicou-se uma pressão de 4MPa com posterior prensagem de 33MPa por 30 segundos, liberando assim a pressão aplicada e posterior desmoldagem dos corpos de prova.

Após a preparação dos corpos de prova, estes foram submetidos à cura a 60°C em estufa por um período de 24 horas. Para cada formulação foram preparados nove corpos de prova, estes foram submetidos a ensaio de caracterização física, com determinação do módulo de ruptura a flexão em três pontos (0,5mm/min), microestrutural a partir de ensaios de DRX e análise térmica diferencial e termogravimétrica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das Matérias Primas

A Figura 1 apresenta o difratograma dos precursores: metacaulim, alumina grossa e da alumina fina.

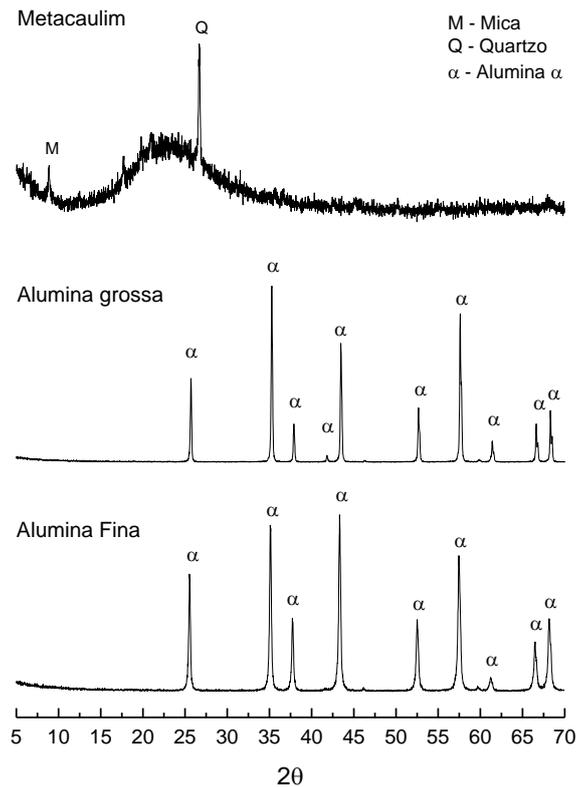


Figura 1 – Difratomogramas do caulim e metacaulim.

A Figura 1 apresenta o espectro de difração de raios X dos precursores utilizados. O precursor metacaulim apresenta uma banda amorfa entre 15-35° (2θ) característica da fase amorfa do aluminossilicato, com a presença de um pico característico do quartzo (3,33Å) e da mica muscovita (10Å). Nos difratogramas das aluminas observa-se a presença de alumina-α nas duas amostras, caracterizada pelos picos característicos das distâncias interplanares 3,34Å; 2,55 Å; 2,37 Å; 2,15Å; 2,08Å; 1,73Å; 1,59Å; 1,50Å; 1,40Å e 1,37Å.

A Tabela 1 apresenta a composição química dos precursores, os resultados foram obtidos por EDX.

Tabela 1 – Composição química dos precursores utilizados

Amostra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Outros	PF (%)	Si/Al
Metacaulim	51,4	47,1	0,5	0,4	0,1	-	0,4	0,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Grossa	-	99,0	-	0,1	-	0,2	0,7	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fina	0,2	99,6	-	-	-	0,2	-	-

Na amostra de metacaulim, a incidência do elemento químico silício (Si) em maior proporção que o alumínio (Al) apresenta-se adequado aos valores teóricos da caulinita. Acredita-se que parte deste silício encontra-se combinado na forma de silicatos (metacaulim) e o restante na forma mineral de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). A alumina grossa é composta principalmente de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), apresentando também traços de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A alumina fina também é composta principalmente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com traços de sílica ( $\text{SiO}_2$ ).

### Caracterização dos Geopolímeros

A Figura 2 apresenta o resultado das médias da resistência mecânica obtidas para os geopolímeros produzidos.

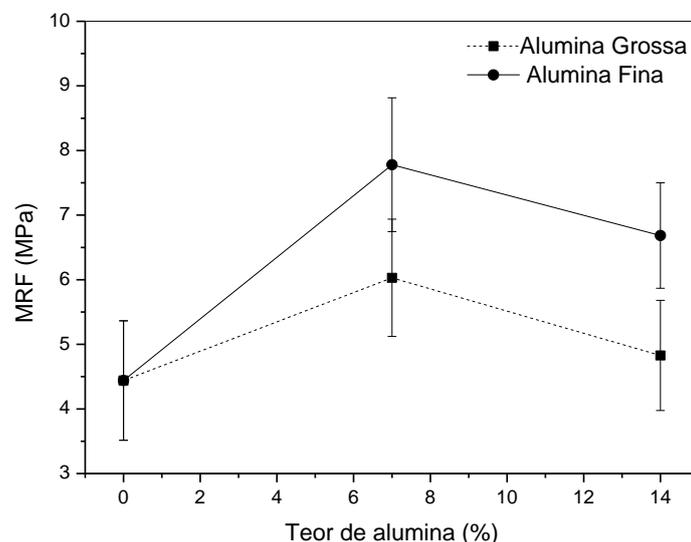


Figura 2 – Módulo de ruptura dos produtos obtidos.

Os resultados de resistência mecânica dos geopolímeros obtidos apresentaram os seguintes valores, conforme o teor de alumina incorporado e o tipo de alumina adicionada: 4,4MPa (0% de alumina), 6MPa (7%AG), 4,8MPa (14%AG), 7,8MPa (7%AF) e 6,7MPa(14%AF). Observando os resultados, é possível perceber que a adição de alumina favoreceu a formação de uma estrutura mais resistente, sobretudo quando do uso da alumina fina, pois com um menor tamanho de partículas provavelmente favoreceu uma melhor dissolução da alumina. No geral, o aumento do teor de 7% para 14% de incorporação de alumina provocou uma

redução na resistência mecânica dos geopolímeros comparados a incorporação com teores de 7%.

A Figura 3 apresenta os difratogramas dos geopolímeros obtidos.

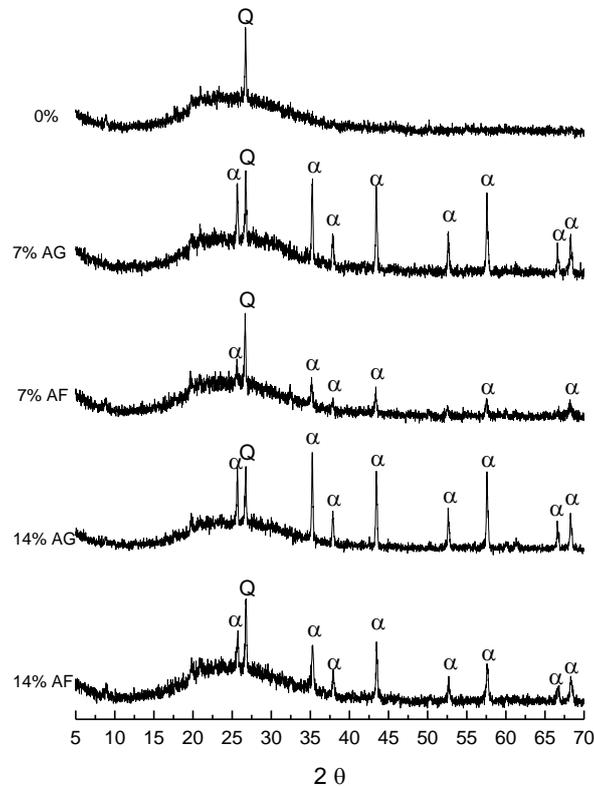


Figura 3 – Difratogramas dos produtos obtidos.

A partir dos resultados de difração de difração de raios X, pode ser observado a presença de todos os picos característicos da alumina alfa, exceto para a amostra com 0% de alumina. Observa-se também a presença do pico característico do quartzo, indicando que este mineral não foi totalmente dissolvido, e uma banda amorfa entre 15-40° (2θ) característica de fase aluminosilicato amorfo de materiais geopoliméricos<sup>[11]</sup>. A adição de alumina não induziu a formação de novas fases cristalinas, porém a intensidade dos picos característicos nas amostras incorporadas com alumina fina apresentam-se menores em relação aos picos característicos da alumina alfa para as incorporações com alumina grossa. Provavelmente, a redução do tamanho das partículas de alumina incorporadas, no caso da alumina fina, provavelmente contribuiu para uma melhor dissolução da alumina adicionada favorecendo a formação de mais espécies aluminato ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) disponíveis na reação de dissolução necessárias para a condensação da estrutura e formação da fase gel e promovendo a obtenção de uma microestrutura mais resistente.

A Figura 4 apresenta os resultados obtidos das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) das amostras 0%, 7% AG, 7% AF, 14% AG e 14% AF.

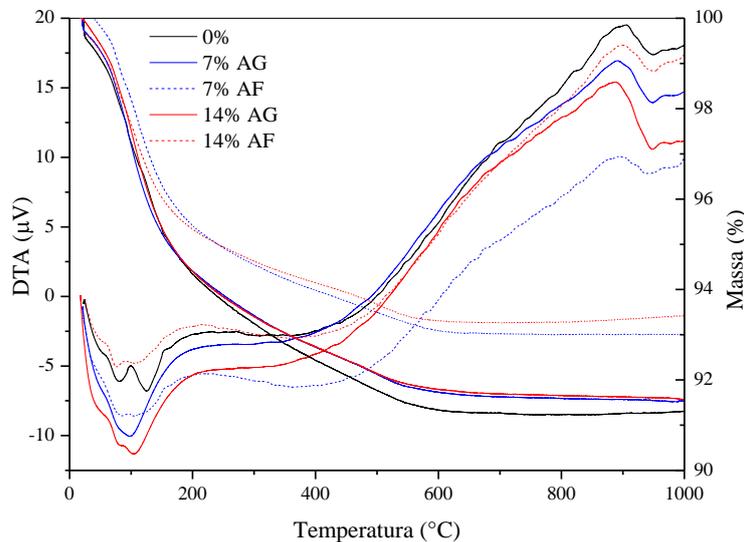


Figura 4 – Curvas Termodiferenciais e Termogravimétricas

As curvas DTA das amostras são caracterizadas pela presença de picos exotérmicos entre aproximadamente 60-200°C característicos da perda de água livre e pico exotérmico com máximo em 885°C, que corresponde claramente a cristalização dos geopolímeros (Duxon et al. 2005). Observando as curvas TG, verifica-se que as perdas de massa para as amostras 0%, 7%AG, 7%AF, 14%AG e 14%AF foram respectivamente de: 9,3%, 8,3%, 7,1%, 8,4% e 7,3%. A água tem um importante papel na estrutura final do geopolímero participando de sua estrutura ( $M_n((SiO_2)_z-AlO_2)_n-wH_2O$ ). O teor de umidade da massa utilizada deve ser adequado para que as reações ocorram, permitindo assim a formação de uma quantidade substancial de fase gel e conseqüentemente o bom desenvolvimento das propriedades mecânicas<sup>[12]</sup>. Desta forma, é possível perceber que a adição de alumina a matriz geopolimérica provocou uma redução na perda de massa total do sistema, principalmente quando do uso da alumina fina. O uso de partículas de alumina com menor diâmetro além de facilitar uma melhor dissolução da alumina, provavelmente contribuiu para o aprisionamento de uma maior quantidade de água presente para a formação da fase gel.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível observar que a adição de alumina contribuiu para o aumento da resistência mecânica dos geopolímeros obtidos, favorecido provavelmente, pela obtenção de uma boa interface carga/geopolímero. O uso da alumina fina provocou uma melhor dissolução das espécies aluminato, promovendo assim mais alumínio disponível para a etapa de condensação, o que também contribuiu na obtenção de produtos mais resistentes. As propriedades térmicas dos produtos obtidos também sofreram influência da adição de carga, provocando uma redução na perda de massa total do sistema devido a um maior aprisionamento da água presente na fase gel.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Nicholson, R. Fletcher, N. Miller, C. Stirling, J. Morris, S. Hodges, K. J. MacKenzie, and M. Schmucker, “Building Innovation Through Geopolymer Technology,” *Chem. N. Z.*, 69, 10–2 (2005).
- [2] Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, and H. Xu, “Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3559–68 (2006).
- [3] J. Davidovits, *Geopolymer Chemistry and Applications*, 2nd edition; Ch. 8, pp. 145–92. Geopolymer Institute, Saint-Quentin, France, 2008.
- [4] D. Tavor, A. Wolfson, A. Shamaev, and A. Shvarzman, “Recycling of Industrial Wastewater by its Immobilization in Geopolymer Cement,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 6801–5 (2007).
- [5] S. Andini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, and L. Santoro, “Coal Fly Ash as Raw Material for the Manufacture of Geopolymer-Based Products,” *Waste Manage.*, 28 [2] 416–23 (2008).

- [6] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of Water in the Synthesis of Calcined Kaolin-Based Geopolymer," *Appl. Clay Sci.*, 43 [2] 218–23 (2009).
- [7] LIN, T. S.; JIA, D. C.; HE, P. G.; WANG, M. R. Thermo-mechanical and Microstructural Characterization of Geopolymers with  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Filler. *Int J Thermophys*, 30:1568–1577, 2009.
- [8] KAMSEU, E.; RIZZUTI, A.; LEONELLI, C.; PERERA, D. Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition. *Journal Material Science*, (45):1715-1724, 2010.
- [9] HUANG, Y.; MINFANG, H. The influence of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products. *Journal of Hazardous Materials*, 193: 90-94, 2011.
- [10] CHINDAPRASIRT, P.; DE SILVA, P.; SAGOE-CRENTSIL, K.; HANJITSUWAN, S. Effect of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *Journal Material Science*, 47:4876–4883, 2012.
- [11] DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 269: 47-58, 2005.
- [12] Zaharaki D, Komnitsas K, Perdikatsis V. Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition. *J Mater Sci* 2010;45:2715–24.

## **EVALUATION OF THE ADDITION OF $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES IN BINDING GEOPOLYMER**

### **ABSTRACT**

Several years ago the study on modification of existing materials that have enhanced properties has gained prominence. In this scenario, the geopolymeric binders, currently widely used in the construction industry have emerged. Thus, this study aimed to evaluate the influence of alumina addition on the mechanical and thermal properties of metakaolin in geopolymer binder. The geopolymers were synthesized from mixtures of metakaolin/alumina and sodium hydroxide, pressed and characterized by diffraction of X-ray and differential thermal analysis and thermogravimetric. Two types of alumina were used in different amounts (14% and

7% ) in order to evaluate the effect of the load binder obtained . It can be seen that the incorporation of alumina into the system caused an increase in strength of products obtained as well as a reduction in total mass loss of the sample , especially when the use of fine alumina.

Key-words: geopolymeric binders, metakaolin, alumina.