

## EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA CAULINITA NO DESEMPENHO DE GEOPOLÍMEROS, VISANDO COMPÓSITOS COM POLIESTIRENO NANOPARTICULADO PARA UTILIZAÇÃO EM TIJOLOS CERÂMICOS NÃO QUEIMADOS

Luz M.A.Maruoka<sup>1,2</sup>, Isnailson F. Pinheiro<sup>1</sup>, Hilderson S. Freitas<sup>1</sup>, Luis V.A. Scalvi<sup>2</sup>

1- Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Amazonas, DAINFRA, Campus CMC,  
Av. Sete de Setembro, 1975, 69020-120, Manaus, AM, Brasil

2- Universidade Estadual Paulista (UNESP) POSMAT e Depto. de Física, FC Campus Bauru,  
CP: 369, 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

[luis.scalvi@unesp.br](mailto:luis.scalvi@unesp.br)

### RESUMO

Geopolímeros são fundamentais na produção de tijolos cerâmicos não queimados, não sendo necessária temperatura alta na sua produção. Isso torna possível a incorporação de poliestireno na forma de nanofibras, obtido de poliestireno reciclado de rejeitos da região de Manaus. No entanto, o desempenho do geopolímero é afetado pela metacaulinita que, por sua vez, é impactada por características do caulim e tratamento térmico. O presente estudo tem como objetivo investigar o efeito do tratamento térmico em diferentes temperaturas sobre a caulinita e verificar a adequação da metacaulinita como precursor para produção de tijolos baseados no geopolímero. Para tal, o caulim foi aquecido em temperaturas na faixa de 600°C a 750°C e analisado por DRX, FRX e MEV. Verificou-se que a metacaulinita produzida é adequada para aplicação de tijolos de geopolímeros.

**Palavras-chave:** tijolos não-queimados, geopolímero, metacaulinita, tratamento térmico

### INTRODUÇÃO

O geopolímero é um precursor importante na produção de tijolos não queimados por apresentar propriedades como a resistência à temperatura elevada <sup>(1)</sup>, alta resistência a ácidos e soluções salinas <sup>(2)</sup>, boa durabilidade <sup>(1)</sup>, baixa retração e condução térmica <sup>(2)</sup> e elevada resistência à compressão <sup>(1)</sup>. Aliado a isso, ressalta-se as características de sustentabilidade no processo de produção, baixa emissão de CO<sub>2</sub> e consumo de energia quando comparado com o cimento Portland <sup>(3)</sup>.

Os geopolímeros, patenteados por Davidovits<sup>(1)</sup>, são ligantes inorgânicos produzidos por ativação alcalina e matérias primas reativas com alto teor de Si, Al, O e aluminossilicato <sup>(4)</sup>. A síntese do geopolímero é a capacidade do aluminossilicato sólido de ser dissolvido (parcial ou completamente) e polimerizar / policondensar em géis à base de sialato <sup>(5)</sup>.

Entre vários precursores, a metacaulinita é um dos mais comuns e estudados <sup>(6)</sup>. A metacaulinita apresenta elevada pureza e composição consistente <sup>(7)</sup>, que levam a um aumento de sua reatividade. E caulinita é a fonte da metacaulinita.

O tamanho de partícula, cristalinidade, pureza da caulinita influenciam na produção do geopolímero <sup>(7)</sup>. As partículas finas impactam nas propriedades finais do produto de

geopolímero. Além disso, o tratamento térmico da caulinita afeta a reatividade da metacaulinita que impacta no desempenho do geopolímero.

As características do caulim, por sua vez, é afetado pelas características da caulinita original (caulim in natura). Essa é influenciada condições de formação, intemperismo e transporte do local. Dessa forma, é importante investigar o caulim nas diversas regiões. Os estados do Amazonas, Pará e Amapá detém quase a totalidade das reservas brasileiras do caulim<sup>(8)</sup>.

Importantes trabalhos foram realizados sobre o caulim do Amazonas<sup>(9-12)</sup>. Tais estudos caracterizaram o caulim ou metacaulinita, mas não o efeito do tratamento térmico na caulinita. Dessa forma, a presente investigação analisa a caulinita na temperatura ambiente e o efeito do tratamento térmico em 600 °C e 750 °C, verificando sua adequação como precursor para produção de tijolos de geopolímero.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O caulim utilizado foi coletado no afloramento localizado no km 45, BR 174, Manaus, Amazonas, o qual foi seco em temperatura ambiente por uma semana sobre uma lona. Em seguida, o caulim in natura foi beneficiado por peneiramento úmido via peneira #200 mesh e #325 mesh, colocado na estufa por 24 h a 100 °C e após destorroado.

O tratamento térmico da caulinita beneficiada foi realizado em forno elétrico da Quimis, com rampa 6 °C/min, em diversas temperaturas, sendo destacado aqui as temperaturas de 600 °C e 750 °C. Após a calcinação por uma hora, a argila ficou resfriando por outra hora na estufa e depois em temperatura ambiente e colocada no dessecador com sílica em gel.

O impacto do tratamento térmico nas caulinitas foi avaliado por meio determinação da composição mineralógica e química, área superficial específica e morfologia das partículas.

A difração de raios X (DRX) foi aplicado para determinação qualitativa das fases cristalinas, por meio do difratômetro Shimadzu, XRD-7000, Maximax, com comprimento de onda da radiação Cu-K $\alpha$  (1,541874 Å), com voltagem 40 kV, corrente de 30mA, faixa de varredura de 10° a 80° (2 $\theta$ ), e velocidade de goniômetro de 0,02°/passo. A determinação das fases presentes na estrutura cristalina foram identificadas baseados nos padrões Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), como caulinita (080082) e quartzo (083849).

A identificação da composição química foi realizada de modo semi-quantitativo por meio da espectrometria de fluorescência de Raio-X (FRX) por energia dispersiva, sendo usado o espectrômetro EDX-720.

Para análise da morfologia foi usado Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO 435 VP acoplado com microanálise via espectroscopia por energia dispersiva de Raios-X (EDS). As amostras foram revestidas com ouro usando evaporadora BAL-TEC, modelo SCD- 050, Sputter Coster.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização mineralógica

A Figura 1 apresenta difratogramas das estruturas da metacaulinita obtida por meio de tratamento térmico da caulinita a temperatura de 600 °C e 750 °C. Observa-se que as fases predominantes são caulinita com picos de maior intensidade, e quartzo. A caulinita calcinada a temperatura de 600 °C apresenta picos principais da fase de caulinita em 2 $\theta$  = 12,40° e 24,91°, e da fase de quartzo em 2 $\theta$  = 20,84°, sendo o pico mais intenso em 2 $\theta$  = 26,64°. Além disso, nota-se o surgimento da banda amorfa entre 2 $\theta$  = 20° a 35°. Isso ocorre devido ao processo de desidroxilação, ou seja, a remoção das hidroxilas da caulinita.

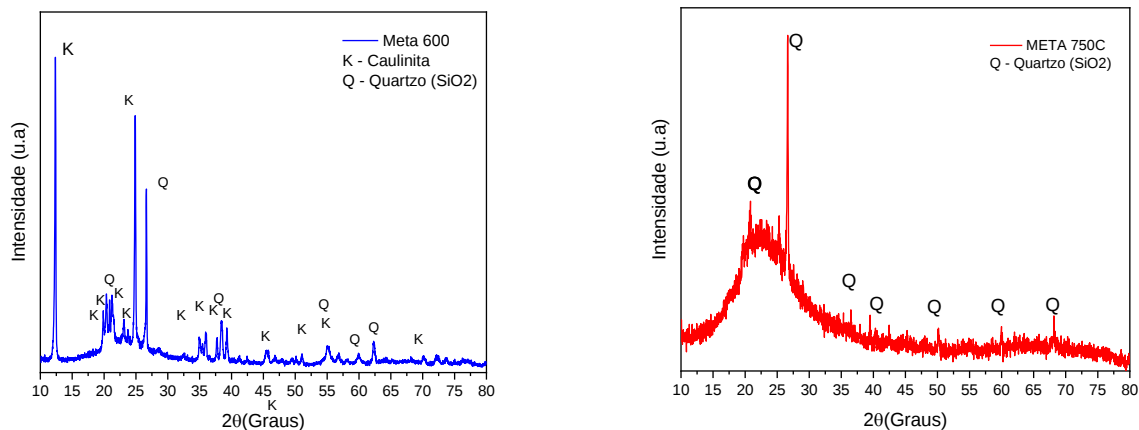


Figura 1 Difratomogramas de raios X:caulinita calcinada a 600°C (esquerda); caulinita calcinada a 750°C (direita)

A metacaulinita tratada a 600°C ainda apresenta portanto, alguns cristais na sua estrutura, o que pode interferir no desempenho final do geopolímero. Isso decorre devido aos cristais não dissolverem na solução alcalina e consequentemente não sofrerem reação.

No difratograma da metacaulinita tratada a 750°C, percebe-se o desaparecimento dos picos de caulinita, principalmente o pico mais evidente, que ocorreria em  $2\theta = 12,40^\circ$  e ficando somente picos devido ao quartzo, sendo o mais evidente em  $2\theta = 26,64^\circ$ . Nota-se a formação de uma banda amorfa entre  $2\theta = 15$  e  $35^\circ$ . Isso pode significar que a estrutura cristalina da caulinita transformou em amorfa devido a aumento da temperatura que removeu as hidroxilas. Quanto mais amorfa, maior é o grau de reatividade da metacaulinita. As argilas totalmente desidroxiladas apresentam uma dissolução em meio alcalino muito superior as argilas brutas devido ao potencial de reação maior das fases amorfas <sup>(13)</sup>. Dessa forma, a caulinita tratada em 750°C é adequada para uso como precursor na síntese de tijolos baseados no geopolímero.

### Composição química

A Tabela 1 apresenta a composição química dos compostos e a composição dos elementos Si e Al. Observa-se uma quantidade elevada de  $Al_2O_3$  e de  $SiO_2$ , como era esperado, no total aproximadamente de 98% e o percentual dos demais compostos resultam em menor que 1%. A somatória de  $Al_2O_3$ ,  $FeO_2$  e  $SiO_2$  indica que as amostras são materiais pozolânicos, segundo a norma NBR 12653/2014<sup>(14)</sup>, podendo ser considerada adequada para produção de geopolímero.

Nota-se também que os percentuais de  $Al_2O_3$  são de 52,96% e 53,40% para as temperaturas de 600°C e 750°C respectivamente. Para  $SiO_2$  são 45,04% e 44,67% para as temperaturas de 600°C e 750°C, ou seja, os percentuais de  $SiO_2$  são menores que  $Al_2O_3$ . Em geral, a literatura apresenta valores de  $SiO_2$  maior que  $Al_2O_3$ . No entanto, isso não invalida aplicação no geopolímero. Caballero et al. <sup>(15)</sup> identificou  $Al_2O_3$  (48,74%) e  $SiO_2$  (45,01%) nas caulinitas comercializadas por Metacaulim HP Ultra, e obteve resistência mecânica do geopolímero, em torno de 50,22 Mpa.

Tabela 1: Composição química em teores de óxidos

| Compostos/Elementos            | Meta 600C<br>(%)-1h | Meta 750C<br>(%) 1h |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|
| <u>Compostos</u>               |                     |                     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0                   | 0,019               |
| MgO                            | 0,673               | 0,675               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 52,959              | 53,401              |
| SiO <sub>2</sub>               | 45,037              | 44,671              |
| K <sub>2</sub> O               | 0,313               | 0,29                |
| CaO                            | 0,016               | 0,01                |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,407               | 0,374               |
| FeO <sub>2</sub>               | 0,595               | 0,56                |
| Total                          | 100                 | 100                 |
| <u>Elementos</u>               |                     |                     |
| Si                             | 53,29               | 53,08               |
| Al                             | 46,71               | 46,92               |

Além disso, analisando os elementos Si e Al (Tabela 1), percebe-se que nas duas temperaturas a proporção de Si é maior que Al, o que é compatível com a literatura. Para o sistema como um todo (precursor e ativadores alcalinos) a razão molar Si:Al impacta na formação de fases e propriedades mecânicas <sup>(13)</sup>. Nesse caso, uma das formas para aumentar a proporção de SiO<sub>2</sub>, e consequentemente o desempenho mecânico do geopolímero, é adicionar mais um precursor rico em sílica, como por exemplo: sílica ativa, cinza volantes entre outros.

### Microestrutura

A microestrutura das caulinitas tratadas termicamente foram analisadas por MEV, e resultaram nas imagens apresentadas na Figura 2.

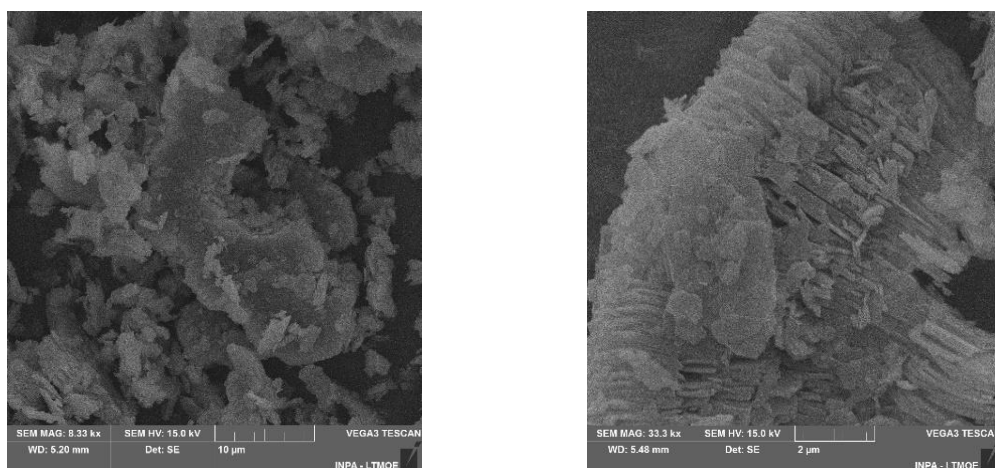


Figura 2 - Micrografia das caulinitas tratadas termicamente a 600°C (esquerda) e 750°C (direita)

Na micrografia da caulinita que recebeu tratamento térmico a 600°C, observa-se partículas aglomeradas de cristais de caulinita em morfologia pseudo hexagonal e pequenos cristais de caulinita arredondados. Para metacaulinita com tratamento em 750 °C, observa-se lamelas de contornos irregulares e texturas vermicular, empilhadas. Apesar da elevação da temperatura, não houve alteração morfológica na a relação de camada 1:1 original da caunilinita, ou seja, não houve alteração na relação de uma camada tetraédrica de Si para cada camada octaédrica de Al <sup>(16)</sup>. Isso é fator positivo para reação geopolimérica.

## CONCLUSÕES

O presente estudo investigou caulinitas tratadas termicamente em diversas temperaturas, destacando-se aqui as temperaturas de 600°C e 750 °C. A calcinação a 750°C possibilitou o desaparecimento da fase cristalina de caulinita, o que levou a maior formação da estrutura amorfa quando comparado com a caulinita queimada a 600°C, que apresentou fase cristalina na sua estrutura, o que pode impactar no desempenho do geopolímero.

A análise da composição química apresentou concentração de SiO<sub>2</sub> menor que de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> divergindo da literatura em geral. Por outro lado, na análise dos elementos apresentou proporção de Si maior que Al. Isso significa que a metacaulinita produzida pode ser usada como precursor de tijolo de geopolímero. Apesar da elevação da temperatura de tratamento térmico, não há alteração da relação 1:1 das camadas tetraédricas de Si e camadas octaédricas de Al, o que é fator positivo para reação geopolimérica.

Em relação à incorporação das nanofibras de PS no geopolímero, os resultados iniciais indicam a dificuldade de interação entre as nanofibras com o geopolímero, o que pode afetar resistência à compressão do tijolo não queimado.

## AGRADECIMENTOS

Ao POSMAT, UFAM, IFAM e Central de Analítica do IFAM.

## REFERÊNCIAS

1. DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633-1656, 1991.
2. DUXSON, P., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C. AND VAN DEVENTER, J.S.J. The Role of Inorganic polymer Technology in the Development of Green Concrete. *Cement Concrete Research*, v. 37, p. 1590-1599, 2007.
3. WU Y.; LU B.; BAI T.; WANG H.; DU F.; ZHANG Y.; CAI L.; JIANG C.; WANG W. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construction and Building Materials*, v. 224, p. 930–949, 2019.
4. WU Y.; LU B.; BAI T.; WANG H.; DU F.; ZHANG Y.; CAI L.; JIANG C.; WANG W. Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construction and Building Materials*, v. 224, p. 930–949, 2019.
5. KAMSEU E.; ALZARI V.; NUVOLO D.; SANNA D.; LANCELLOTTI I.; MARIANI A.; LEONELLI C. Dependence of the geopolymerization process and end-products to the nature of solid precursors: Challenge of the sustainability. *Journal of Cleaner Production* v. 278, p. 123587, 2021.
6. LIEW K.; SOJOBI A.; ZHANG L. Green concrete: Prospects and challenges. *Construction and Building Materials* v. 156, p. 1063–1095, 2017
7. PROVIS J; YONG S.; DUXSON P. Nanostructure/microstructure of metakaolin geopolymers in: J.L. Provis, J.S.J. van Deventer (Eds.), *Geopolymers*, Wood head Publishing, Cambridge, pp. 72–88, 2009.
8. BARATA, M.S., ANGÉLICA, R.S. Atividade pozolânica dos resíduos caulínicos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia. *Revista Matéria*, v. 16, n. 3, pp. 795 – 810, 2011.
9. COUCEIRO, P.R.C. & SANTANA, G.P. Caulinita em solo da Amazônia: caracterização e Permutabilidade. *ACTA Amazônica* v. 29, n. 20, p. 267-275, 1999.

10. ISHIDA, D. A.; VIEIRA-COELHO A. C.; MELFI A. J.; LUCAS, Y.; CAMARGO, J.P.B.; MONTES, C.R. Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Applied Clay Science* v. 162, p. 435–442, 2018.
11. GUERRA D.; LEIDENS V.; VIANA R.; AIROLDI C. Amazon kaolinite functionalized with die thylene triamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 18, p. 683–692, 2010.
12. AZEVEDO, A.M. Síntese e caracterização química, física e mecânica de eopolímero utilizando caulim da Amazônia desidroxilizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Amazonas. Manaus. 2017.
13. SEIFFARTH, T.; M. HOHMANN, K; POSERN, C. KAPS, Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay-based geopolymeric binders, *Appl. Clay Sci.* v. 73, p. 35–41, 2013.
14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 12653: Materiais Pozolânicos. Rio de Janeiro, 2014.
15. CABALLERO, A. L. R.; PAIVA, M.D. M; FAIRBAIRN, E. M. R.; TOLEDO FILHO, R. D. Thermal, Mechanical and Microstructural Analysis of Metakaolin Based Geopolymers. *Materials Research*, v. 22, n. 2, p. e20180716, 2019.
16. VIZCAYNO, C.; GUTIÉRREZ, R.M.; CASTELLO, R.; RODRIGUEZ, E.; GUERRERO, C.E.; Pozzolano obtained by mechano chemical and thermal treatments of kaolin. *Appl. Clay Sci.*, v. 49, p. 405–413, 2010.

## EFFECT OF THERMAL ANNEALING OF KAOLINITE ON THE PERFORMANCE OF GEOPOLYMERS, AIMING FOR COMPOSITES WITH NANOPARTICULATED POLYSTYRENE FOR USE IN UNFIRED CERAMIC BRICK

### ABSTRACT

*Geopolymers are fundamental in unfired ceramic bricks, not requiring high temperature in their production, which makes it possible to incorporate polystyrene in the form of nanofibers, obtained from recycled polystyrene from recyclable waste from the region of Manaus. However, the geopolymer performance is affected by metakaolinite which, in turn, is impacted by kaolin characteristics and thermal annealing conditions. The present study aims to investigate the effect of annealing at several temperatures of kaolinite and verify the treatment of metakaolinite as a precursor for the production of geopolymer brick. For such purpose, kaolin was heated at 600°C and 750°C and analyzed by XRD, FRX and SEM. It was verified that the metakaolinite produced is suitable for application of geopolymer bricks.*

**Keywords:** unfired brick, geopolymer, metakaolinite, thermal annealing