

## **Desenvolvimento de cimento geopolimérico a partir de caulim amazônico**

### **(Development of geopolymeric cement from Amazonian kaolin)**

A. M. Jesus<sup>1</sup>; S. Santarém<sup>1</sup>; A. K. Vieira<sup>1</sup>; R. K. Vieira<sup>1</sup>, R. H. C. Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Av. General Rodrigo Octavio Jordão Ramos, 1200 - Coroado I, Manaus - AM, 69067-005  
aedjota@gmail.com

#### **Resumo**

*Este estudo tem como objetivo desenvolver uma formulação de cimento geopolimérico a partir de caulim amazônico da Formação Alter do Chão. Para tanto, foi utilizado como fonte de aluminossilicato a metacaulinita, que foi caracterizada pelas técnicas de FRX, DTA e DRX. O silicato de sódio obtido a partir de hidróxido de sódio foi utilizado como ativador alcalino, cuja variável deste estudo foi a molaridade do ativador alcalino, que alternou entre 9, 10 e 12 molar. Aos 7 dias de cura o cimento geopolimérico obtido do ativador alcalino de 12 molar apresentou maior resistência média à compressão (54,08 MPa) e observou-se que o aumento da molaridade do ativador alcalino influencia diretamente na resistência do cimento geopolimérico. Portanto, os resultados mostram potencial de utilização do caulim para produção de um cimento alternativo tecnicamente compatível quanto à resistência à compressão para aplicação na construção civil.*

*Palavras chave: geopolímero, cimento geopolimérico, caulim amazônico.*

#### **Abstract**

*This study aims to develop a formulation of geopolymeric cement from the Amazonian kaolin of the Alter do Chão Formation. For this purpose, metacaulinite was used as the source of aluminosilicate, which was characterized by the FRX, DTA and XRD techniques. The sodium silicate obtained from sodium hydroxide was used as alkaline activator, whose variable in this study was the molarity of the alkaline activator, which alternated between 9, 10 and 12 molar. At 7 days of cure, the geopolymer cement obtained from the alkaline activator of 12 molar presented higher average compressive strength (54.08 MPa) and it was observed that the increase of molarity of the alkaline activator directly influences the resistance of the geopolymer cement. Therefore, the results show potential of using kaolin to produce a technically compatible alternative cement for compressive strength for civil construction.*

*Keywords: geopolymer, geopolymeric cement, Amazon kaolin.*

## **INTRODUÇÃO**

A produção industrial de cimento Portland consome uma elevada quantidade de energia devido as altas temperaturas para obtenção do clínquer, além de emitir gases de efeito estufa. Devido a isto a indústria da construção civil tem buscado soluções alternativas para substituir o

cimento Portland comum. Entre as alternativas destacam-se os cimentos geopoliméricos, cimentos amorfos obtidos por ativação alcalina, também chamados de geopolímeros [1].

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos obtidos por meio da reação de geopolimerização de materiais naturais de origem geológica que contém aluminossilicato, no qual é fundamental a ativação alcalina [2].

Na geopolimerização ocorre a transformação do precursor sólido do geopolímero, fonte de aluminossilicato, em um gel na presença de uma solução alcalina ativadora. Tal que o precursor sólido ao ser misturado com uma solução de ativação alcalino forte ocorre a policondensação, no qual os aluminossilicatos e silicatos transformam-se em uma estrutura polimérica de Si-O-Al, e posteriormente ocorre a precipitação, parte final do processo de geopolimerização e endurecimento [3].

Geralmente os cimentos geopoliméricos são livres de patologias comuns as que ocorrem em cimento Portland, como reação álcali-agregado, além de apresentar elevada resistência mecânica, durabilidade, baixa retração, absorção de água, e resistência ao fogo, à corrosão química e a abrasão [4-5].

Entre os insumos com maior potencial de aplicação para produção de geopolímeros destacam-se as argilas caulínicas, também conhecido como caulim [6]. Nesse sentido, no Amazonas existem depósitos de caulim sem potencial econômico definido de caulim (precursor da metacaulinita), que pode ser, então, utilizado para produção de cimento geopolimérico.

Assim, devido a disponibilidade, acessibilidade na região amazônica e a composição química rica em sílica e alumina o caulim amazônico torna-se tecnicamente compatível para desenvolver materiais de construção, como matrizes cimentícias, geopolímeros, blocos refratários, entre outros. Portanto, esta pesquisa tem como objetivo principal desenvolver uma formulação de cimento geopolimérico a partir de caulim amazônico.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

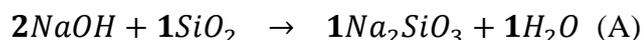
Para o desenvolvimento do cimento geopolimérico foram utilizados argila caulínica e silicato de sódio obtido a partir de sílica ativa em pó composta por 96,71% por SiO<sub>2</sub> na forma amorfa com diâmetro máximo de 300 micrometros, hidróxido de sódio comercial em escamas com pureza de 98% e água deionizada.

Amostras de argilas caulinita foram coletadas em um afloramento na margem da BR 174, aproximadamente, no quilômetro 45, próximo ao Igarapé Cabeça Branca (2°35'9.4"S 60°1'58.6"W), que pertence a Formação Alter do Chão (Unidade Geológica Grupo Javari). Após a coleta o material foi levado ao laboratório e seco em estufa à 105°C por 24 horas e

destorroado manualmente em almofariz e descartou-se por peneiramento as partículas com diâmetro maior que 300 µm. Posteriormente, antes ser utilizada na composição dos geopolímeros a mesma foi calcinada em forno intermitente a 750 °C para obter a metacaulinita.

A composição química, o comportamento térmico e a temperatura de calcinação da argila foram determinadas por meio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), análise termogravimétrica (TGA) e da análise térmica diferencial (DTA), respectivamente. Com base na análise da curva do DTA observou-se a temperatura de calcinação, que foi um indicativo para a observação da desidroxilação, e conseqüentemente mudança na cristalinidade das argilas em decorrência da transformação de caulim em metacaulinita. Por este motivo, utilizou-se o DRX antes e depois da calcinação.

Neste estudo utilizou-se o silicato de sódio, pelo menor custo e fácil acesso comercial na região. Para tanto, o ativador alcalino foi preparado pela dissolução de sílica ativa em solução de hidróxido de sódio, e nas proporções estequiométricas da equação A.



Para desenvolvimento dos geopolímeros adotou-se como variável a molaridade do ativador alcalino em três níveis diferentes, tal que o fator resposta adotado foi a resistência à compressão. Assim, a molaridade da solução variou entre 8, 10 e 12 molar e fixou-se a variável razão entre sílica e alumina em 3,5. A Tabela I mostra detalhe da composição em massa dos insumos utilizados para o desenvolvimento dos cimentos geopoliméricos.

Tabela I. Quantidade de cada insumo utilizado para o preparo dos cimentos geopoliméricos.

<b>Cimento Geopolimérico</b>	<b>Molaridade do ativador alcalino</b>	<b>Metacaulinita</b>	<b>NaOH</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Água deionizada</b>
CG8	8	100 g	41,40 g	54,48 g	166,84 g
CG10	10	100 g	41,40 g	54,48 g	133,47 g
CG12	12	100 g	41,40 g	54,48 g	111,23 g

Observa-se, com base na Tabela I, que o cimento geopolimérico obtido a partir da solução de ativadora de 8 molar foi denominado de CG8, enquanto que os obtidos das soluções ativadoras de 10 e 12 molares foram denominados, respectivamente, de CG10 e CG12.

As pastas geopoliméricas foram preparadas pelo seguinte procedimento. Primeiramente colocou-se o ativador alcalino em béquer plástico de capacidade de mil mililitro, em seguida foi acionado o misturador de eixo vertical com hélice helicoidal de quatro pás com rotação de 420 RPM para que fosse então adicionado a metacaulinita. O misturador ficou acionado por um período de três minutos para que houvesse a completa homogeneização da pasta. Depois de

homogeneizada, a pasta geopolimérica foi depositada em molde cúbico de silicone e vibrado por um intervalo de um minuto em um agitador eletromecânico na frequência de 60 Hz.

Os nove corpos de provas cúbico de 50 mm de aresta foram moldados para determinar o comportamento mecânico de resistência à compressão conforme recomenda a ASTM C109. A cura ocorreu em condições ambientais normais de temperatura à  $30\pm 5^\circ\text{C}$  e umidade relativa inicial de  $70\pm 5\%$ . Os corpos de provas foram desmoldados após 24h de cura e submetido ao ensaio de compressão aos 7 dias de idade. Vale ressaltar o experimento foi realizado em triplicata, ou seja, para cada dosagem foram realizados três corpos de prova.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 tem-se o gráfico do comportamento térmico do caulim amazônico, no qual nota-se pela curva TGA que a perda de massa da argila caulínica foi de 11,25%, o que representa um rendimento de metacaulinita superior à 85%.

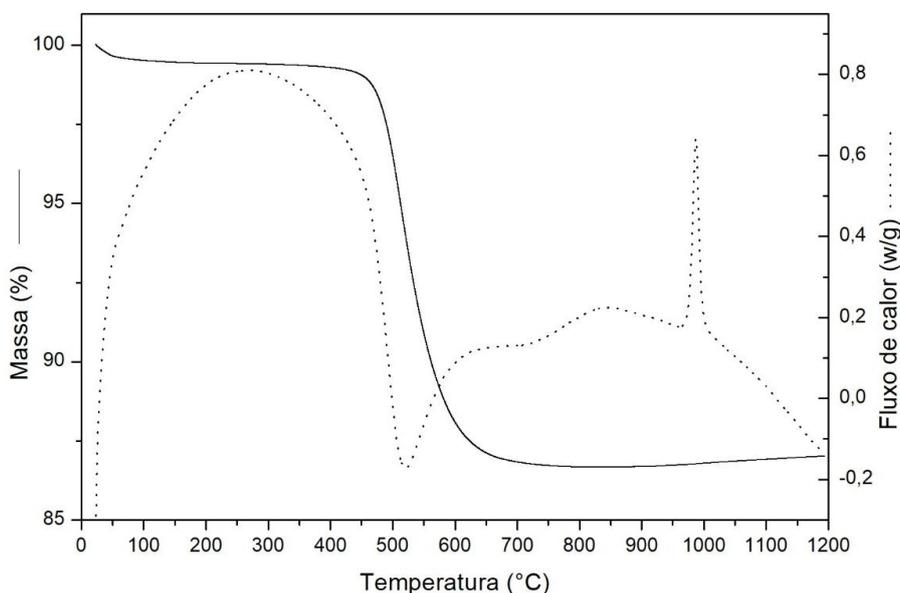


Figura 1. Gráfico do comportamento térmico do caulim amazônico por meio das curvas TGA e DSC.

Na curva de DTA, representada pela linha tracejada, observa-se um traçado característico do caulim encontradas por outros autores [7]. Observam-se dois picos endotérmicos em  $526,69^\circ\text{C}$  e  $731,86^\circ\text{C}$  típicos da transformação de caulim em metacaulinita e da sinterização das argilas formando sílico-aluminatos, respectivamente, e dois picos exotérmicos em  $618,72^\circ\text{C}$  e  $986,58^\circ\text{C}$  típicos da transformação de quartzo alfa em beta, o que indica a presença de quartzo nas amostras, e da formação de mulita e cristobalita, respectivamente.

Assim, em decorrência da literatura [8-9] e da diferença entre os gradientes de temperatura dos equipamentos do ensaio e de calcinação da argila optou-se em calcinar as argilas a 750 °C por um período de quatro horas.

Após a calcinação foram determinadas as composições químicas das argilas, expressas em quantidade percentual de óxidos (FRX), conforme mostra a Tabela II.

Tabela II. Composições químicas (%) da argila caulinítica após a calcinação.

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Outros
Quantidade (%)	52,46	44,15	1,53	0,08	1,06	0,14	0,41	0,17

A composição química do caulim amazônico permitiu avaliar a potencialidade do mesmo ser usado como matéria-prima para desenvolvimento de cimento geopolimérico, no qual há alto teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>.

Na Figura 2 tem-se o gráfico dos difratogramas do caulim amazônico antes e depois da calcinação, no qual observou-se no difratograma representativo da argila natural o predomínio das fases minerais quartzo, caulinita e hematita.

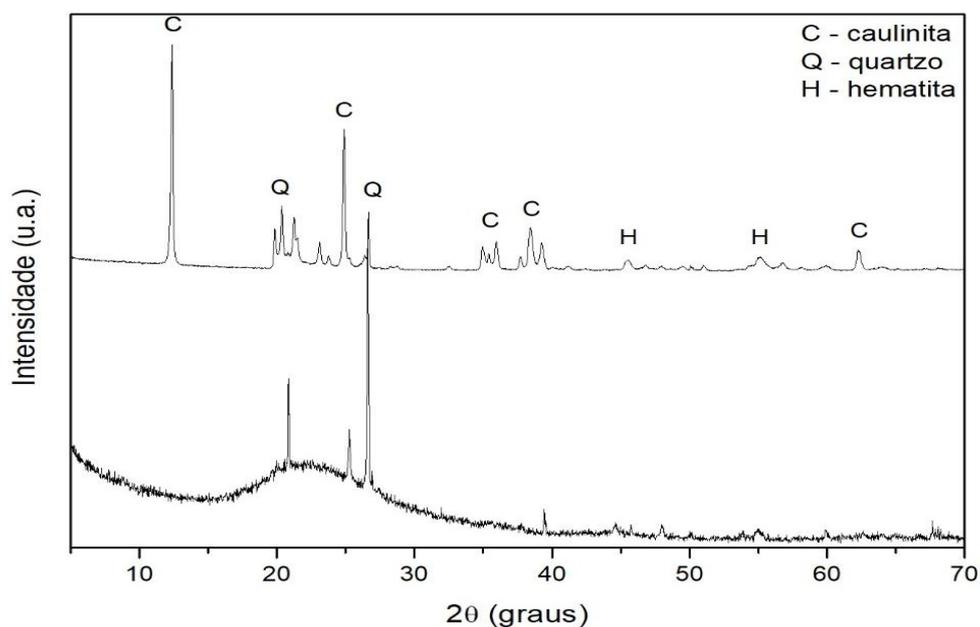


Figura 2. Difratograma do caulim amazônico antes e depois da calcinação.

Observou-se que após a calcinação a caulinita transformou-se em metacaulinita, uma vez que passou a apresentar um comportamento semicristalino à amorfo com alguns picos residuais de quartzo. Isto indica que o processo de calcinação à 750°C por 4 horas promoveu mudança na estrutura cristalina da caulinita, e conseqüentemente foi eficiente na transformação de caulim em metacaulinita.

Quanto ao resultado da resistência à compressão, a Figura 3 mostra um gráfico das resistências médias, com seus respectivos desvios-padrão, dos cimentos geopoliméricos desenvolvidos neste estudo, no qual nota-se que todas as amostras apresentaram resistência superior ao mínimo recomendado para pasta de cimento Portland, que é de 19 MPa (ASTM C150) e que a amostra CG12 apresentou maior resistência média, 54,08 MPa.

Ao comparar os cimentos geopoliméricos CG8 e CG10 observa-se que se aumentar a molaridade do silicato de sódio de 8 para 10 molar a resistência à compressão aumenta em 87,20%, enquanto, ao compara os cimentos geopoliméricos CG10 e CG12, correu um aumento de resistência de 39,49%. Assim, ao compara os cimentos geopoliméricos CG8 e CG12, que ao aumentar a molaridade de 8 para 12 molar, a resistência à compressão mais dobrou.

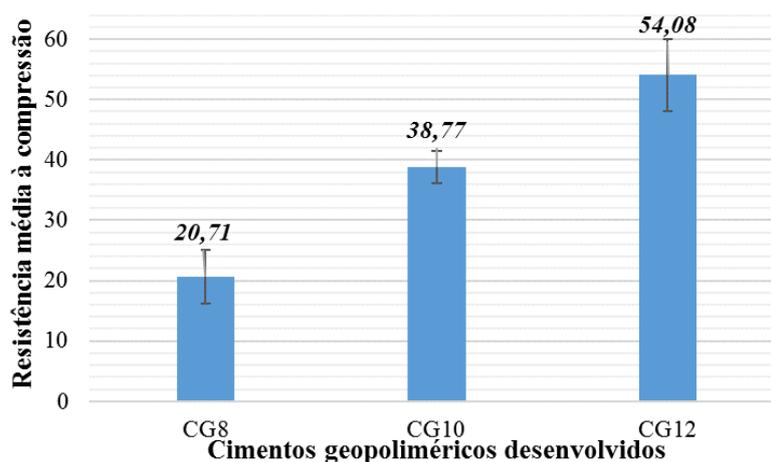


Figura 3. Gráfico de resistência média à compressão aos 7 dias com seus respectivos desvios-padrão dos diferentes cimentos geopoliméricos desenvolvidos.

A partir do gráfico da Figura 3 foi possível avaliar a importância da molaridade do ativador alcalino de silicato de sódio obtido a partir de sílica ativa e hidróxido de sódio na propriedade de resistência à compressão do cimento geopolimérico. Tal que se constata que a medida que se aumenta a molaridade do ativador alcalino obtém-se uma maior resistência à compressão, isto é, a resistência dos geopolímeros está diretamente associada a molaridade do silicato de sódio.

Um fator que pode estar relacionado a esse aumento do valor da resistência devido aumento de molaridade é a relação entre água e material seco, tal que a relação entre água e material seco nos CG8, CG10 e CG12 foram 0,85, 0,68 e 0,57, respectivamente. No qual observou-se que reduzindo-se a quantidade de água no preparo da pasta de cimento geopolimérico ocorre um aumento na resistência. Todavia, a água presente na composição do geopolímero desempenha um papel fundamental na dispersão dos agentes químicos envolvidos.

## CONCLUSÕES

Um dos maiores desafios quando estuda-se sobre cimento geopolimérico é desenvolver formulações e encontrar precursores de modo que se produza um material com propriedades minimamente aceitáveis. Nesse sentido, é possível concluir que:

- O caulim amazônico pode ser usado como fonte de aluminossilicato para o desenvolvimento de cimento geopolimérico com propriedade mecânica de resistência à compressão tecnicamente compatíveis com a norma de cimento;
- A calcinação à 750 °C por 4 horas é eficiente para obtenção de metacaulinita regional, uma vez que o processo de calcinação consegue transformar a rede cristalina do caulim amazônico em uma estrutura semicristalina à amorfa;
- O aumento da molaridade do ativador alcalino de silicato de sódio influencia diretamente na resistência à compressão do cimento geopolimérico.

Dessa forma, os resultados mostram que o desempenho da propriedade de resistência à compressão do cimento geopolimérico à base de metacaulinita regional é compatível para aplicação na construção civil, e mostra o potencial de utilização de insumos regionais para produção de um cimento alternativo, além de agregar valor ao caulim amazônico.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da CAPES no desenvolvimento deste trabalho, através da concessão de bolsa de pesquisa aos dois primeiros autores durante o mestrado.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Davidovits. Geopolymer Cement, a review. Geopolymer Institute: Saint-Quentin; 2013.
- [2] J. L. Provis. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures* 47.1-2 (2014), p.11-25.
- [3] M. Glid, I. Sobrados, H. B. Rhaïem, J. Sanz, A. B. H. Amara. Alkaline activation of metakaolinite-silica mixtures: Role of dissolved silica concentration on the formation of geopolymers. *Ceramics International* 43.15 (2017), p.12641-12650.
- [4] L. Chen, Z. Wang, Y. Wang, J. Feng. Preparation and properties of alkali activated metakaolin-based geopolymer. *Materials* 9.9 (2016), p.767.
- [5] F. Fan, Z. Liu, G. Xu, H. Peng, C. S. Cai. Mechanical and thermal properties of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials* 160 (2018), p.66-81.
- [6] A. D. Hounsia, G. Lecomte-Nanab, G. Djétélia, P. Blanchartb, D. Alowanoua, P. Kpeloua, K. Napoa, G. Tchabgédjia, M. Praisler. How does Na, K alkali metal concentration change the early age structural characteristic of kaolin-based geopolymers. *Ceramics International* 40.7 (2014), p.8953-8962.

- [7] F. Zenikheri, A. Harabi, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, S. E. Barama, L. Foughali, N. Karboua. Elaboration of porous gehlenite and anorthite based ceramics using low price raw materials. *Cerâmica* 62.363 (2016). p.242-248.
- [8] B.B. Kenne Dikko, A. Elimbi, M. Cyr, J. Dika Manga & H. Tchakoute Kouamo. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers. *Journal of Asian Ceramic Societies* 3.1 (2015), p.130-138.
- [9] S. Ramasamy, K. Hussin, M. M. B. Abdullah, C. M. Ghazali, A. V. Sandu, M. Binhussain, N. F. Shahedan. Recent dissertations on kaolin based geopolymer materials. *Reviews on Advanced Materials Science* 42.1 (2015), p.83-91.