

Caracterização estrutural de geopolímero fabricado a partir de aluminossilicato sintetizado via tecnologia sol-gel

(Structural characterization of geopolymer fabricated from precursor synthesized via sol-gel technique)

B. D. de Andrade¹, M. T. P. Aguiar¹, M. Houmard¹

¹Universidade Federal de Minas Gerais
Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais,
Brasil, CEP 31270-901
brunabda04@gmail.com

Resumo

Este trabalho tem por objetivo apresentar a obtenção de geopolímero a partir de precursor sintetizado via sol-gel. O aluminossilicato sol-gel foi sintetizado utilizando tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor da sílica e nitrato de alumínio nonahidratado (ANN) como precursor da alumina, juntamente com álcool etílico e água deionizada. Os ativadores alcalinos utilizados foram hidróxido de sódio e silicato de sódio. Geopolímeros sintetizados a partir do metacaulim como fonte de aluminossilicato também foram produzidos para fins comparativos. O aluminossilicato sol-gel foi caracterizado pelos ensaios de granulometria, adsorção gasosa, termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier (FTIR). Os geopolímeros foram, também, caracterizados pelos ensaios de DRX, FTIR e, ensaio de resistência à compressão. Os resultados confirmam a ocorrência da atividade alcalina e, valor de resistência adequado aos 28 dias, mostrando que o aluminossilicato sol-gel apresenta características satisfatórias como fonte alternativa para ativação alcalina dos geopolímeros.

Palavras chave: Geopolímero, Processo sol-gel, Aluminossilicatos, Materiais de construção.

Abstract

This work aims to present the geopolymer obtained from precursor synthesized via sol-gel. The sol-gel aluminosilicate was synthesized using tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica precursor and aluminum nitrate nonahydrate (ANN) as alumina precursor, together with ethyl alcohol and deionized water. The alkaline activators used were sodium hydroxide and sodium silicate. Geopolymers synthesized from metacaulim precursor were also produced for comparison purposes. The sol-gel aluminosilicate was characterized by granulometry, gas adsorption, thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The geopolymers were also characterized by XRD, FTIR and compression strength tests. The results confirm the occurrence of the alkaline activity and, adequate resistance value at 28 days, showing that the sol-gel aluminosilicate presents satisfactory characteristics as an alternative source for the alkaline activation of the geopolymers.

Keywords: Geopolymer, Sol-gel process, Aluminosilicates, Building materials.

INTRODUÇÃO

O geopolímero é um exemplo de ligante alternativo que tem se tornado alvo de pesquisa na indústria da construção civil [1]. Dependendo da seleção de matérias-primas e das condições de processamento, os geopolímeros podem exibir uma grande variedade de propriedades e características, incluindo alta resistência à compressão, baixa retração, moldagem rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica [2]. O usual processo de formação do geopolímero consiste na síntese em duas etapas, o qual envolve a preparação de um ativador alcalino um dia antes da mistura, e a mistura do aluminossilicato sólido com o ativador alcalino preparado em seguida [3].

O metacaulim tem se destacado no estudo do mecanismo de geopolimerização, devido à sua simplificada composição comparado com outros materiais ricos em aluminossilicatos [4]. Porém, a sua reatividade é variável, porque cada caulim possui uma composição química diferente, além de conter impurezas que refletem nas propriedades mecânicas do geopolímero a ser formado [5]. A produção de aluminossilicato com composição controlada para ser utilizado como precursor de geopolímero ou como aditivo para corrigir as composições dos diferentes precursores naturais poderia levar ao desenvolvimento do geopolímero com propriedades melhoradas. O processo sol-gel permite a obtenção de materiais homogêneos, com alta pureza e composição controlável. Portanto, este trabalho tem por objetivo apresentar a obtenção de geopolímero a partir de precursor sintetizado via processo sol-gel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados na síntese sol-gel foram: álcool etílico, água deionizada, tetraetilortossilicato (TEOS), como precursor da sílica e nitrato de alumínio nonahidratado (ANN), como precursor da alumina. As razões molares adotadas foram de 1: 1: 4: 8 (TEOS: IPA: H₂O: EtOH). Inicialmente foram preparadas duas soluções: a primeira contendo álcool etílico e o TEOS e a segunda contendo álcool etílico, água deionizada e ANN. Ambas foram agitadas por 30 minutos. Sequencialmente, a segunda solução foi adicionada aos poucos à primeira e agitada por mais 30 minutos. Após esse período, a solução foi levada à estufa a 65 °C até a formação do gel e depois seca a 65 °C. Posteriormente, a amostra sol-gel passou pelas etapas de moagem manual com pistilo de porcelana, tratamento térmico a 750 °C por 2 horas e moagem com moinho de bolas por 12 horas. O aluminossilicato sol-gel e o

metacaulim foram caracterizados pelos ensaios de granulometria, adsorção gasosa, difração de raios X (DRX) e, espectroscopia de infravermelho com Transformada Fourier (FTIR). O aluminossilicato sol-gel também foi caracterizado pelo ensaio de termogravimetria (TG).

Para a síntese dos geopolímeros foram utilizados o silicato de sódio e o hidróxido de sódio como ativadores alcalinos. As razões molares adotadas foram: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,379$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,483$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,439$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10,373$. A composição do metacaulim em massa consiste em: 51,332% de SiO_2 ; 38,038% de Al_2O_3 ; 2,802% de K_2O ; 2,585% de Fe_2O_3 ; 1,63% de TiO_2 ; 0,916% de MgO ; 0,092% de CaO ; 0,079% de Na_2O ; 0,051% de P_2O_5 ; 0,044% de SO_3 ; e 0,157% outros. A porcentagem de 2,22% de LOI corresponde a porcentagem de matéria que foi perdida com a calcinação. Os ativadores foram misturados por 3 minutos e adicionados aos aluminossilicatos (síntese sol-gel e metacaulim) e misturados por mais 1 minuto. Sequencialmente, a mistura foi colocada em moldes de acrílico de 1,2 cm de diâmetro e 2,4 cm de altura para o processo de cura. Após a desmoldagem, a superfície dos corpos de prova foi regularizada com máquina de corte Low Speed Precise Saw e os mesmos foram submetidos aos ensaios de DRX, FTIR e resistência à compressão.

O ensaio de granulometria foi realizado utilizando o granulômetro a laser Cilas 1064. O ensaio de adsorção gasosa foi feito via adsorção de nitrogênio no equipamento Quantachrome Instruments, após desidratação à temperatura de 150 °C. A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança Modelo TGA-51, marca Shimadzu, onde a amostra foi aquecida até 1000 °C à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A atmosfera utilizada foi de ar sintético com fluxo de gás de 120 mL/min. O difratômetro utilizado no ensaio de Difração de raios X é o modelo Empyrean da marca Panalytical, com tubos de raios X de cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA. As medições foram realizadas no intervalo de varredura de 2θ de 3° a 90°, com passo de 0,06° por segundo. Para a análise FTIR foi utilizado o equipamento IRAffinity-1 da marca Shimadzu. A análise foi feita por Reflectância Difusa (DRIFTS), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} , número de varreduras de 64. O ensaio de resistência à compressão foi realizado em Máquina de Ensaio Universal Instron 5582, com célula de carga de 100 kN e taxa de compressão de 0,01 mm/s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- Caracterização dos precursores

Difração de Raios X (DRX)

O espectro do metacaulim apresentou um halo amorfo entre $2\theta = 18^\circ$ a 30° , característico de aluminossilicatos amorfos (Figura 1). Os picos no espectro do metacaulim indicam a presença de algumas fases cristalinas, como: quartzo ($2\theta = 21^\circ, 27^\circ, 42^\circ, 50^\circ, 68^\circ$); anatase ($2\theta = 25^\circ, 55^\circ$); moscovita ($2\theta = 18^\circ, 19,8^\circ, 35^\circ, 35,7^\circ$); e, caulinita ($2\theta = 12,5^\circ, 45,3^\circ$) [6], [7]. A presença do quartzo pode estar associada à presença de impurezas no caulim e a caulinita, representativa de incompleta calcinação do caulim [6]. O difratograma do aluminossilicato sol-gel mostra a presença do halo amorfo em $2\theta = 15^\circ$ a 35° , característico dos aluminossilicatos amorfos.

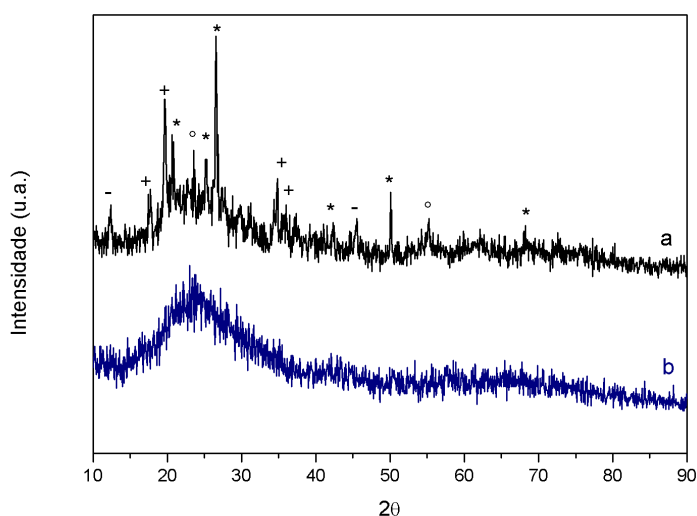


Figura 1 – Espectros de DRX: a) metacaulim; b) aluminossilicato sol-gel

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR do metacaulim e do aluminossilicato sol-gel. O espectro de metacaulim mostra vibração em 1040 cm^{-1} , característico da deformação axial do Si-O-Al [8]. Pode-se associar as vibrações de 450 cm^{-1} à deformação angular do Si-O-Si, as de 540 cm^{-1} às vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Si e 791 cm^{-1} às vibrações simétricas de deformação axial do Si-O-Si no quartzo [8]. As bandas de 1640 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} são características da deformação dos grupos hidroxilas e em 2350 cm^{-1} , percebe-se o pico característico da vibração do CO_2 adsorvido [4]. No espectro do aluminossilicato sol-gel, as bandas de absorção entre 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular (bending)

do Al-O-Si [5]. As bandas de 1080 cm^{-1} e 900 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento das ligações Si-O e Al-O, respectivamente [5]. O pico em 2350 cm^{-1} é devido à vibração de adsorção de CO_2 [4]. As bandas de 1640 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} são característica da flexão e deformação dos grupos hidroxilas, respectivamente [4], [5].

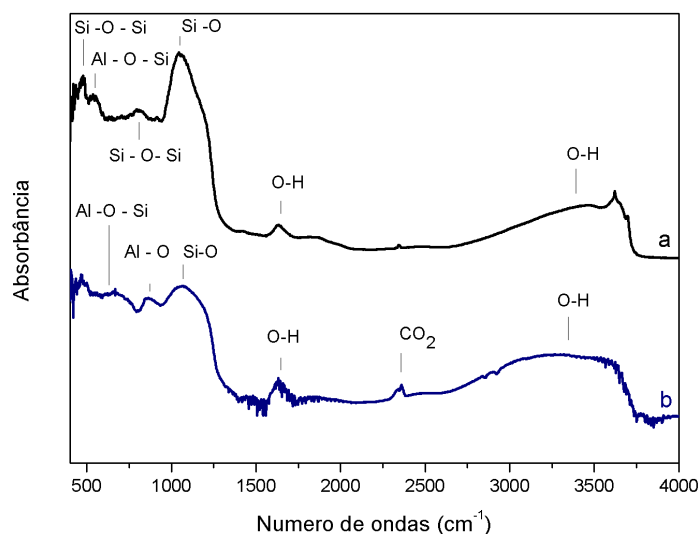


Figura 2 – Espectros de FTIR: a) metacaulim; b) aluminossilicato sol-gel

Granulometria

De forma a desaglomerar as partículas e a obter uma granulometria semelhante à do metacaulim, a amostra sol-gel passou pelo processo de moagem. Os dados de distribuição granulométrica das amostras são apresentados na Tabela 1. O aluminossilicato sol-gel apresentou diâmetro médio de partículas de $9,88\text{ }\mu\text{m}$ com 100% das partículas inferiores a $38\text{ }\mu\text{m}$, diâmetro médio inferior ao do metacaulim, que foi de $13,85\text{ }\mu\text{m}$, com 100% das partículas inferiores a $45\text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 1 - Diâmetros correspondentes a 50% e 90% do volume passante e diâmetro médio das partículas

Amostra	Diâmetro correspondente a 50% do volume passante (μm)	Diâmetro correspondente a 90% do volume passante (μm)	Diâmetro médio das partículas (μm)
metacaulim	12,19	27,98	13,85
aluminossilicato sol-gel	7,18	22,23	9,88

Adsorção gasosa

O metacaulim apresentou maior tamanho de poros e isoterma do tipo III [9], característica de sólidos mesoporosos e macroporosos. Já o aluminossilicato sol-gel apresentou isoterma do tipo I, característica de sólidos com microporosidade, porém com o fenômeno de histerese. A síntese sol-gel apresentou ser mais porosa e com área superficial consideravelmente maior que a do metacaulim, chegando a ser quase 10 vezes maior. O aluminossilicato (ANN) é classificado como microporoso, pois possui poros com diâmetro médio menor que 2,0 nm. Já o metacaulim é classificado como mesoporoso, pois possui poros com diâmetro médio entre 2,0 e 50 nm [9]. A Tabela 2 resume os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio.

Tabela 2 - Área superficial específica, tamanho médio de poros e volume específico de poros

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Tamanho Médio de Poros (nm)	Volume Específico de Poros (cc/g)
Metacaulim	17,811	14,16	0,1261
Aluminossilicato sol-gel	167,74	1,704	0,1429

Termogravimetria (TG)

A perda de massa do aluminossilicato sol-gel é consideravelmente alta no processo de calcinação, chegando a ser cerca de 50% da massa inicial (Figura 3). Essa perda se inicia em torno dos 50 °C e é intensa até os 300 °C, chegando a perder mais de 40% da massa inicial. A perda de massa está associada à decomposição do nitrato e à perda de água e álcool residual [10]. Uma leve diminuição da massa continua até 750 °C devido aos resíduos orgânicos.

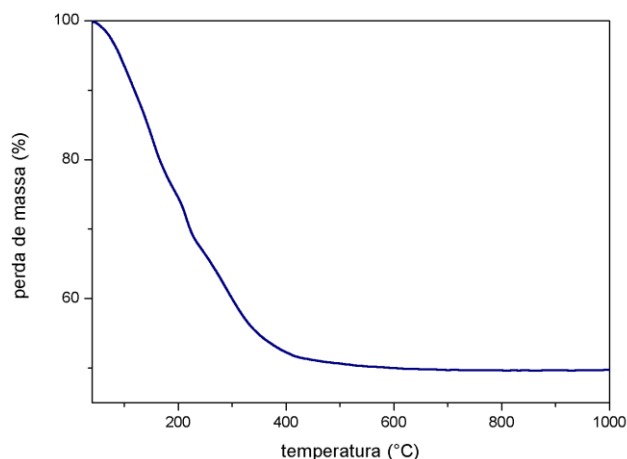


Figura 3 – Curva TG do aluminossilicato sol-gel

Caracterização dos geopolímeros

Difração de Raios X (DRX)

Aos 3 e 28 dias, os difratogramas dos geopolímeros de metacaulim (Figura 4) apresentaram deslocamento do halo amorfo de $2\theta = 18^\circ$ a 30° para $2\theta = 20^\circ$ a 35° . Esse deslocamento é indicativo da presença do aluminossilicato alcalino (N-A-S-H) gel, principal produto da reação de geopolymerização [11]. O espectro do geopolímero de metacaulim aos 3 dias também foi caracterizado pela presença de alguns picos cristalinos, característicos das fases de quartzo, caulinita e moscovita. Apesar de parte desses picos ainda estarem presentes no espectro do geopolímero de metacaulim aos 28 dias, pode-se perceber a diminuição dos mesmos, indicando que eles também podem estar participando do processo de geopolymerização.

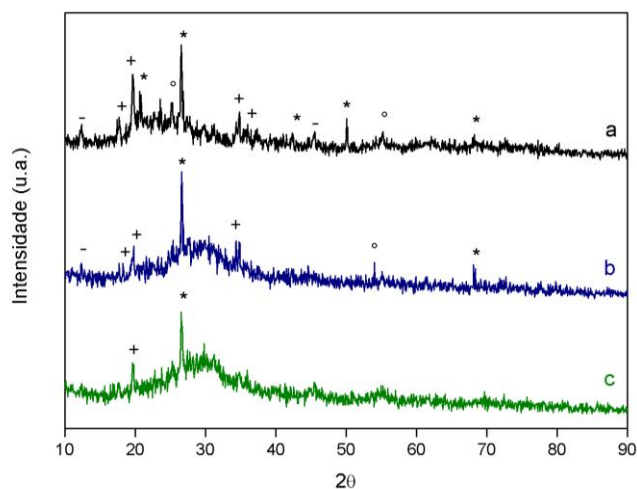


Figura 4 – Espectros de DRX: a) metacaulim; b) geopolímero de metacaulim (3 dias); c) geopolímero de metacaulim (28 dias)

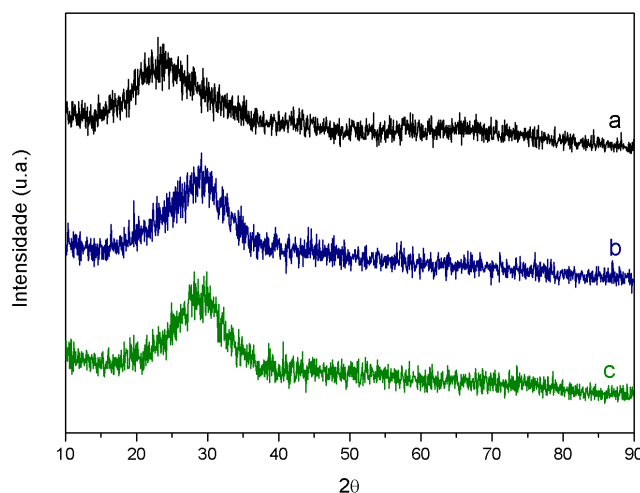


Figura 5 – Espectros de DRX: a) aluminossilicato sol-gel; b) geopolímero de aluminossilicato sol-gel (3 dias); c) geopolímero de aluminossilicato sol-gel (28 dias)

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier (FTIR)

Nos espectros dos geopolímero com metacaulim (Figura 6), percebe-se o deslocamento da banda de 1040 cm^{-1} para 970 cm^{-1} , devido ao aumento da proporção dos átomos de Al na posição tetraédrica [8]. O pico de 1395 cm^{-1} indica a carbonatação e os picos de 1650 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} são característicos da água de hidratação da geopolimerização [6]. No espectro do geopolímero de aluminossilicato sol-gel (Figura 7) é possível observar o deslocamento do pico de 1080 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} , característico da deformação axial de Al-O-Si, decorrente da geopolimerização [5]. Também há a presença de um pico de 1440 cm^{-1} , indicando a carbonatação [5].

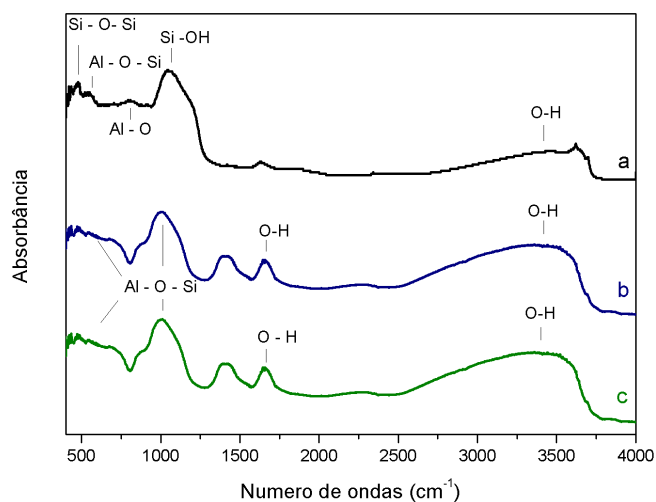


Figura 6 – Espectros de FTIR: a) metacaulim; b) geopolímero de metacaulim (3 dias); c) geopolímero de metacaulim (28 dias)

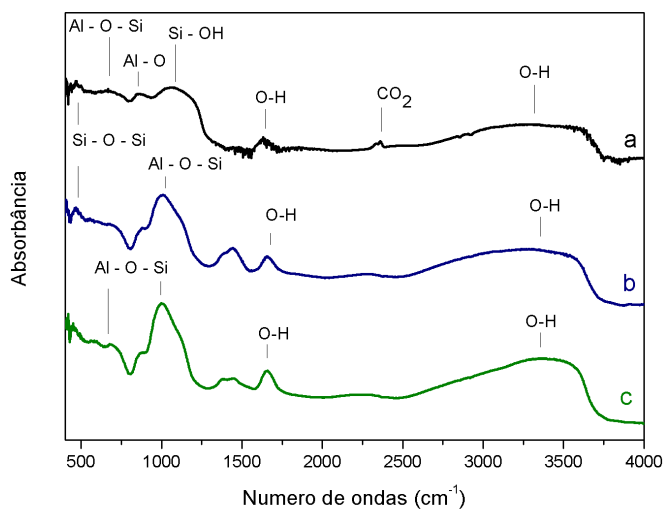


Figura 7 - Espectros de FTIR: a) aluminossilicato sol-gel; b) geopolímero de aluminossilicato sol-gel (3 dias); c) geopolímero de aluminossilicato sol-gel (28 dias)

Resistência à compressão

Aos 3 dias, as amostras com geopolímero sol-gel (ANN) apresentaram resistência de 5 Mpa, enquanto que, as amostras de geopolímero de metacaulim apresentaram maior valor de resistência à compressão, atingindo o valor de 16 Mpa, mostrando que o metacaulim endurece mais rapidamente. Com a idade de 28 dias, as amostras de metacaulim tiveram uma leve alta no valor de resistência à compressão, atingindo 17 MPa, porém menor valor comparado ao geopolímero de síntese sol-gel, que alcançou o valor de 36 MPa aos 28 dias. A ausência de fases cristalinas e a fina granulometria do aluminossilicato sol-gel podem favorecer um melhor empacotamento, levando a um melhor desempenho mecânico aos 28 dias.

CONCLUSÕES

O aluminossilicato sintetizado pelo processo sol-gel apresentou menor granulometria e maior área superficial específica comparado com o metacaulim. Essas características juntamente com a ausência de impurezas do aluminossilicato formado podem propiciar uma geopolimerização mais intensa. As ligações químicas apresentadas no ensaio de FTIR e a estrutura amorfa apresentada no ensaio de DRX confirmam características favoráveis dos precursores aluminossilicatos sol-gel para a ocorrência de geopolimerização. Os geopolímeros formados utilizando o aluminossilicato sol-gel apresentaram desempenho mecânico satisfatório e com valores superiores comparado com os geopolímeros formados por metacaulim com maior tempo de cura. Assim, os resultados do aluminossilicato sol-gel confirmam a eficiência do mesmo como fonte de aluminossilicato no processo de formação do geopolímero.

REFERÊNCIAS

- [1] J. L. Provis; S. A. Bernal, Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials, Annual Review of Materials Research, 2014, v. 44, n. 1, p. 299–327.
- [2] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, 2007, v. 42, n. 9, p. 2917-2933.
- [3] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, L. Li , N. A. Jaya, M. M. A. B. Abdullah, T. S. Jin, K. Hussin, Formation one-part mixing geopolymers and geopolymers ceramic from geopolymer powder, Construction and Building Materials, 2017, v. 156. p. 9-18.

- [4] G. Zheng, X. Cui, W. Zhang, Z. Tong, Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization, *Journal Mater Sci*, 2009, v. 44, p. 3991-3996.
- [5] M. Catauro, F. Bollino, A. S. Cattaneo, P. Mustarelli, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ powders synthesized via sol-gel as pure raw material in geopolymer preparation, *Journal American Ceramic Society*, 2017, v. 100, p. 1919-1927.
- [6] C. B. C. S. ALVARENGA. Síntese e caracterização de geopolímeros à base metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal, *Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte*, 2018, 67 p.
- [7] A. G. de S. Azevedo, K. Strecker, C. T. Lombardi, Produção de geopolímeros à base de metacaulim e cerâmica vermelha, *Cerâmica*, 2018, v. 64, p. 388-396.
- [8] S. L. A. Valcke, P. Pipilikaki, H. R. Fischer, M. H. W. Verkuijlen, E. R. H. van Eck, FT-IR and ^{29}Si -NMR for evaluating aluminium-silicate precursors for geopolymers, *Materials and Structures*, 2015, v. 48, n. 3, p. 557-569.
- [9] S. J. Gregg; K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982.
- [10] G. Zheng, X. Cuia, W. Zhang, Z. Tong, F. Li, Preparation of nano-sized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ powder by sol-gel plus azeotropic distillation method, *Particuology*, 2012, n. 10, p. 42- 45.
- [11] M. Torres-Carrasco, F. Puertas, Waste glass in the geopolymer preparation mechanical and microstructural characterisation, *Journal of Cleaner Production*, 2015, v. 90, p. 397-408.