

Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de escória granulada de altos fornos

(Synthesis and characterization of geopolymers based on metakaolin and microparticles of granulated blast furnaces slag)

Aguilar, M. T. P.¹; Santos, F.M.A.¹; Ferreira, J. P.¹; Tavares, S. G.²

¹ Universidade Federal de Minas Gerais UFMG

Av. Pres. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG, 31270-901¹

Av. Professor Mário Werneck, 1.685 - Buritis, Belo Horizonte - MG, 30575-180²

mtpaguilar@gmail.com; fabiana.mas@gmail.com;

jouber.paulo@hotmail.com; sinthya.tavares@unibh.br

Resumo

Neste trabalho avalia-se a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização, do precursor metacaulim com substituição parcial por micropartículas de escória de alto-forno ativada com hidróxido de sódio e silicato de sódio. Para tal análise foi realizada a caracterização dos precursores, estudada a síntese, executada a verificação de ocorrência da geopolimerização e avaliado o comportamento e desempenho mecânico do material obtido. Os resultados mostram que, ocorreu a geopolimerização e que as amostras com maiores teores de escória na formulação apresentaram alta resistência mecânica à compressão em idades mais avançadas. Notou-se ainda, que o teor de escória incorporada, correlacionada a razão Si/Al são fatores críticos para o desempenho do material e devem ser aprofundados os estudos sobre o tema.

Palavra chave: Metacaulim, Escória de Altos Fornos Granulada, Ativação Alcalina, Geopolímeros.

Abstract

This paper evaluates the efficiency of the alkaline activation, with a view to the geopolymerization reaction, of the metakaolin precursor with partial replacement by microparticles of blast furnace slag activated with sodium hydroxide and sodium silicate. For this analysis the characterization of the precursors was carried out, the synthesis was studied, the geopolymerization was verified and evaluated the behavior and mechanical performance of the obtained material. The results showed that the obtained materials geopolymerized and the samples with higher amounts of slag in the formulation showed high mechanical resistance to compression at higher ages. It was also observed that the incorporated slag content, correlated to the Si/Al ratio, are critical factors for the performance of the material and the studies on the subject must be deepened.

Keywords: Metacaulim, Granulated High Furnace Slag, Alkaline Activation, Geopolymer

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido, em todo o mundo, o desenvolvimento de pesquisas de materiais cimentícios inorgânicos alternativos ao cimento Portland, dentre estes se destacam os geopolímeros. Os ligantes geopoliméricos são compostos inorgânicos, com estrutura amorfa tridimensional, obtidos a partir da ativação alcalina de aluminossilicatos, com baixo teor de cálcio [1]. Para síntese dos geopolímeros são necessárias duas matérias primas, um precursor rico em alumínio silicato e um ativador alcalino (em solução ou solúvel). Os mecanismos de reações químicas que ocorrerem durante ativação do precursor e após a adição d'água à mistura até o endurecimento da pasta é denominado de geopolimerização [2]. São reações entre a sílica (Si) - alumina (Al), que ocorrem de forma consideravelmente rápidas e criam uma cadeia polimérica tridimensional de ligações SiO-Al-O [3].

Tal material vem sendo considerado como um cimento alternativo ao cimento Portland, pois apresentam propriedades como alta resistência mecânica, resistência ao fogo, excelente adesão aos agregados, dentre outras [4]. Esses ligantes também são tidos como ecoeficientes, em comparação com cimentos tradicionais, pois é necessário um baixo consumo de energia durante sua produção, baixas emissões de poluentes e podem ser utilizados como fonte precursora as matérias-primas oriundas de resíduos industriais ricas em alumínio silicato, como escória de alto-forno, resíduo de vidros, cinzas volantes, cinzas de cascas de arroz e etc. [5].

A escória de alto-forno, por exemplo, é um resíduo formado da combustão de coque e outros materiais no processo de fabricação do aço, a partir de minério de ferro [6]. Tal resíduo constitui um passivo ambiental da indústria siderúrgica [7]. Segundo o Instituto Aço Brasil (2018), a cada tonelada de aço produzidos no ano de 2017, no Brasil, foi gerado 607 kg de escória. Resíduo altamente reativo, amorfo e rico em sílica, alumina e cálcio é utilizado na indústria da construção civil em substituição parcial ao cimento Portland com ou sem ativação alcalina, promovendo a formação de silicato de cálcio hidratado. Também tem sido utilizado como matéria-prima na síntese do geopolímeros, de modo a minimizar a proporção de silicatos, muitas vezes utilizado como fonte de sílica e para reduzir o uso do metacaulim [6], [7] e [8].

Os ligantes geopolímeros, a base de escória de alto-forno, vêm sendo aplicados em grandes obras de construção civil ao redor do mundo, dentre elas se destacam o primeiro edifício executado com concreto geopolimérico de escória ativada por álcalis, no distrito de Yuzhong, Chongqing, China [9]; Na Austrália foi edificado o aeroporto Brisbane West Wellcamp - BWWA, Toowoomba, Queensland e o edifício da Global Change Institute da Universidade de

Queensland, em Brisbane [10 e 11].

Na literatura comumente se utiliza em torno de 25% de escória em estudo de geopolímeros [12 e 13]. O presente artigo avalia a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização, com precursor a base de metacaulim ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio, sem e com substituição parcial do precursor por 12,5%, 25% e 50% em peso de micropartículas de escória granulada de altos forno, pelo método *one part mix*.

MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nos laboratórios da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, envolvendo a preparação das amostras no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica; ensaios Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) no Laboratório de Biocombustíveis do Centro de Tecnologia da Mobilidade (CTM) no Departamento de Engenharia Mecânica da UFMG. As caracterizações por Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da UFMG. Com exceção dos ensaios de resistência à compressão que foram realizados no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia e Agrimensura de Minas Gerais – FEAMIG e Fluorescência de Raios X (FRX) realizado pelo laboratório particular SGS Geosol.

MATERIAIS

Como precursor foi utilizado metacaulim HP Ultra, com relação Si/Al de 1,15 disponibilizado pela Metacaulim do Brasil e a escória de alto-forno granulada, com Si/Al de 3,45 fornecida pela Vallourec & Mannesmann Tubes, cujas as composições químicas, obtidas por ensaio de FRX, são apresentadas na Tabela I. Esses materiais foram caracterizados por DRX e para tal utilizou-se um difratômetro da marca PANalytical modelo Empyrean, tubo cobre (Cu), com detector proporcional de Xe (xenônio), radiação Cu – K α , (40 kV, 25 mA). As amostras foram varridas com ângulo de 3,03°- 89,97° (2 θ), comprimento de onda de 1,5406 Å (alfa 1), passo de 3,03°-89,97° (3°-90°), sendo as intensidades registradas por 1s em cada passo de 0,06°. Utilizou-se como ativador NaOH solúvel com 98,76% de pureza comercializado pela Sufal Química e ativador secundário Na₂SiO₃ solúvel com 99,00% de pureza fornecido pela Bel Química.

Tabela I – Composição do metacaulim e escória de alto-forno

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Metacaulim	51,33	38,04	2,58	1,63	0,09	0,91	2,80	0,08	0,04

Escória	41,7	12,08	1,9	0,4	29,4	11,9	1,04	0,15	-
----------------	------	-------	-----	-----	------	------	------	------	---

Ressalta-se que, para beneficiar a cinética de reação de geopolimerização, a escória granulada de alto-forno foi moída em um moinho de bolas, por cerca de 2 horas no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

MÉTODOS

Inicialmente uma mistura contendo apenas o metacaulim foi ativada com NaOH e Na₂SiO₃ na proporção de 33% em massa. Também foram ativadas misturas com diferentes teores de escória em substituição ao metacaulim (Tabela II). Tal ativação foi realizada pelo método *one part mix*: os materiais sólidos, metacaulim, NaOH e escória, foram misturados e em seguida, adicionada água deionizada (relação água/materiais sólidos equivalente a 0,21), para hidratação das pastas, que sofreram homogeneização manual e adensadas em mesa vibratória Marca Via Test, para posteriormente serem vertidas em formas cilíndricas (2,5cmx5,0cm). As superfícies das amostras foram cobertas com uma película plástica, objetivando prevenir a evaporação da água de mistura.

Tabela II – Composição dos corpos de prova das pastas geopoliméricas

Amostras	Metacaulim	Escória
Ref.	100	-
MKS125	87,5	12,5
MKS250	75	25,0
MKS500	50	50,0

Após 24 horas, as amostras foram desmoldadas e curadas à temperatura ambiente, que variaram de 27°C a 34°C, durante 21 dias e avaliados seus desempenhos mecânicos por meio de ensaios de resistência à compressão nas idades de 1, 7 e 21 dias, realizados na prensa hidráulica manual da marca Engetest. Aos 7 dias de cura as amostras também foram caracterizadas por DRX e FTIR. Para o DRX se utilizou o mesmo equipamento que permitiu a caracterização dos precursores. A análise de FTIR foi realizada pela técnica de sedimento por pastilhas em KBr, na proporção 1% para 99%, utilizando espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1, com resolução de 4 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1(a) e 1(b) é possível observar os difratogramas do metacaulim e escória, que indicam a presença de fases cristalinas como: quartzo (maior pico), albita nas amostras de

metacaulim; de manganês (maior pico) e calcita na escória. A presença do halo difuso formado dentre os ângulos de $\approx 15^\circ$ a 35° (2θ) denota que estes materiais possuem estrutura predominantemente amorfa [11, 14 e 15]. Tal característica indica que eles são adequados à ativação alcalina, pois quanto mais amorfa for estrutura da matéria-prima precursora, maior será a probabilidade de ocorrência da síntese plena [12 e 14].

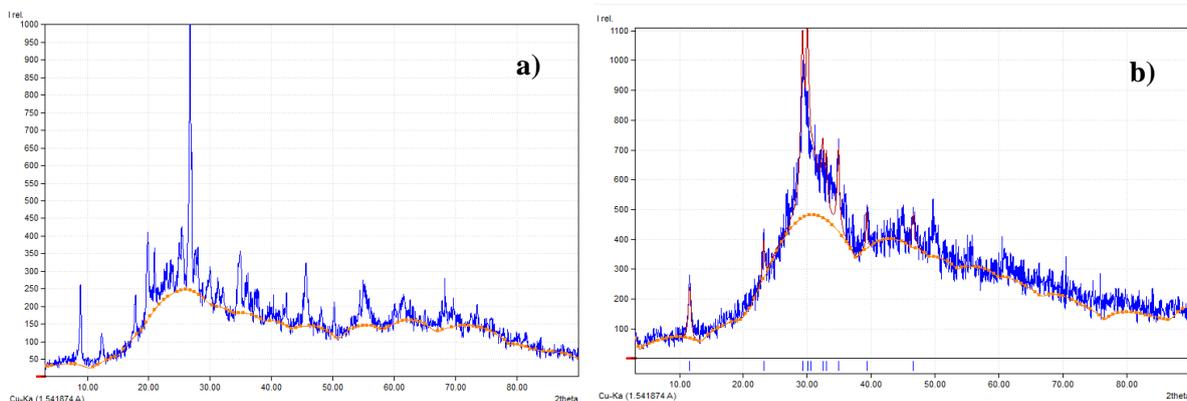
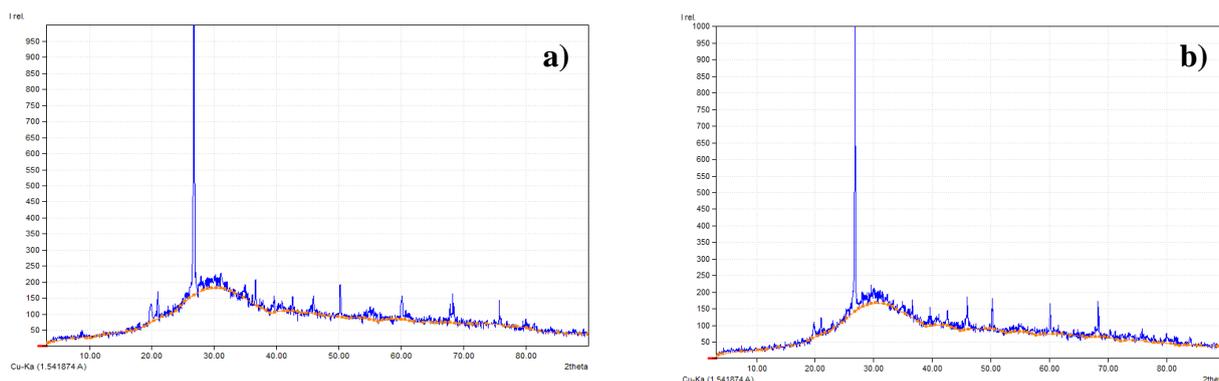


Figura 1 – Difratoograma dos precursores **a)** metacaulim e **b)** escória de alto-forno

Os difratogramas das misturas produzidas são mostrados nas Figuras 2(a) a 2(d). Observa-se em todas as pastas a presença do deslocamento do halo amorfo observado nos precursores para $2\theta = 27-29^\circ$, o qual indica a formação do gel aluminossilicato (N-A-S-H) [17 e 20]. Observaram-se também, em todas as amostras, um pico amplo centrado em $2\theta \sim 28^\circ$, tal pico é também foi observado Provis (2005), que o denotou como desenvolvimento inicial de zeólitas cristalinas em uma escala nanométrica de comprimento abaixo dos limites de detecção de DRX. Também se constatou a presença fases cristalinas originárias do material precursor, onde os principais picos cristalinos observados são atribuídos à presença de quartzo. Todavia houve uma redução destes picos, em comparação com os identificados no difratograma do metacaulim. Não foi observada a formação de silicato de cálcio hidratado, nas amostras com escória, o que indicaria que o teor de CaO presente na escória não é relevante.



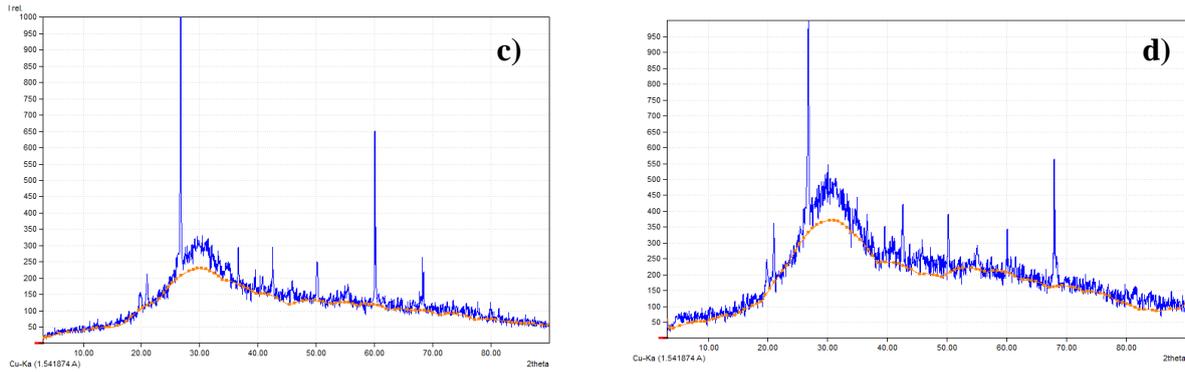


Figura 2 - Difratoograma das amostras **a)** de referência, **b)** com 12,5% de Escória, **c)** com 25% de Escória **d)** com 50% de Escória.

A Figura 3 e a Tabela III apresentam as bandas IR, espécies e o espectro de infravermelho do precursor metacaulim. Verificou-se vibrações em 1006 cm^{-1} , que indica vibrações de deformação axial do Si-O-Al; vibração de deformação axial que denota o Si-O-M (M-metal alcalino) foram detectadas em 910 cm^{-1} ; picos de menor intensidade foram verificados nas bandas de 791 , 754 , 678 e 529 cm^{-1} , os quais indicam vibrações simétricas de deformação axial do Si-O-Si no quartzo, vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Al na coordenação tetraédrica e vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Si respectivamente. Não se percebeu nenhuma vibração significativa entre 1300 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} indicando ausência de água de hidratação. Tais constatações corroboram os resultados de DRX, pois indicam a existência de uma rede contínua e aleatória de aluminossilicatos amorfos, favoráveis à ativação alcalina.

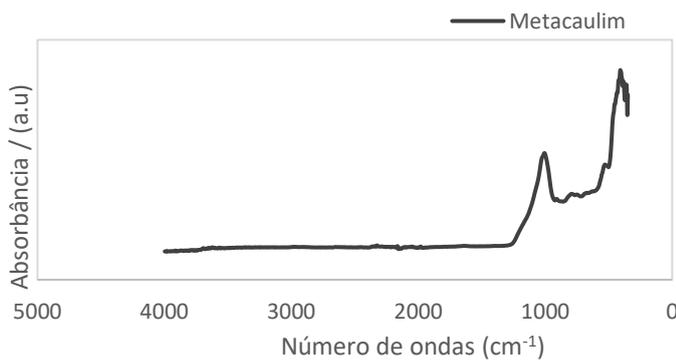


Tabela III - Bandas IR e espécies do metacaulim

Metacaulim	
Tipos de espécies	cm^{-1}
Si-O-Al (alongamento)	1006
Si-O-M (alongamento)	901
Si-O-Si (alongamento)	791
Al-O-Al (alongamento)	754/768
Al-O-Si (alongamento)	529
Si-O-Si (dobramento)	408

Figura 3- Espectros de Infravermelho do metacaulim

A Figura 4 apresenta os espectros infravermelhos das amostras. Verifica-se que estes são bastante semelhantes, ou seja, apresentam bandas de absorção análogas. Percebe-se um deslocamento da banda de 1006 cm^{-1} , presente no metacaulim, para 829 cm^{-1} nas respectivas amostras estudadas. Conforme literatura, nos geopolímeros o deslocamento de onda para

comprimentos inferiores ocorre à causa do aumento na proporção dos átomos de Al na posição tetraédrica [20 e 21].

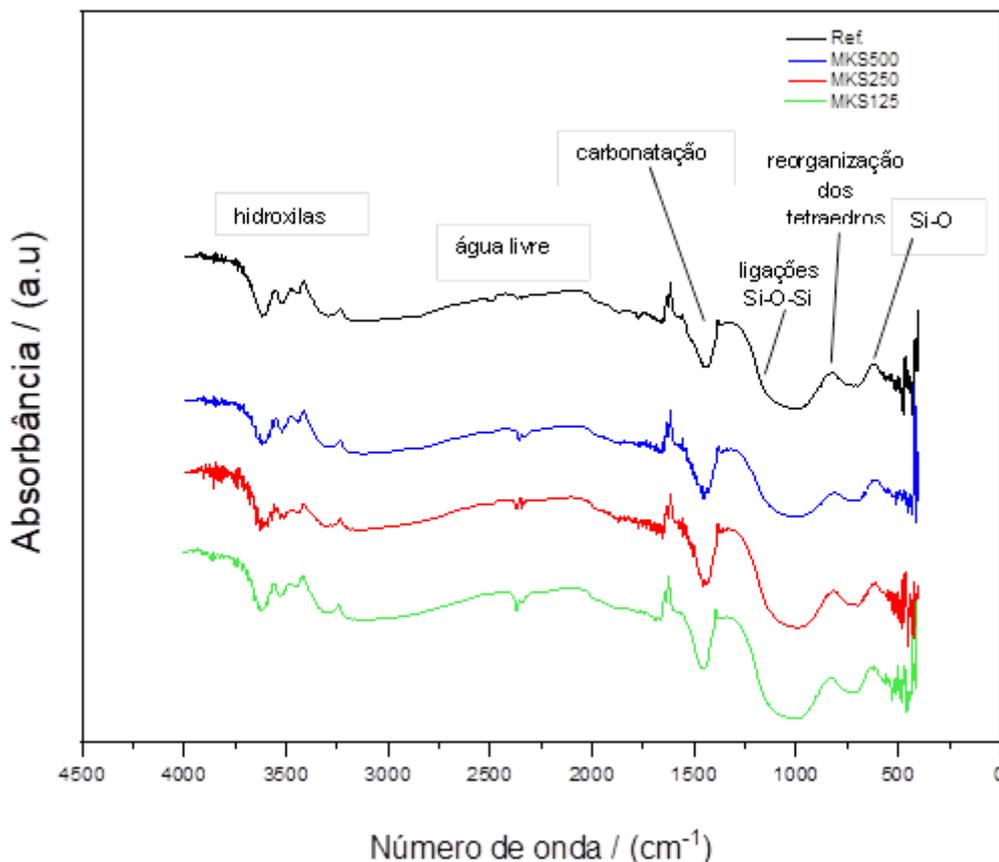


Figura 4- Espectros de Infravermelho das amostras

A tabela IV apresenta os parâmetros referentes às bandas IR verificadas e as espécies correspondentes para geopolímero à base de metacaulim e de escória, conforme verificado na literatura [6, 19 e 22].

Tabela IV - Bandas IR e espécies correspondentes verificadas nas amostras de geopolímero com metacaulim/escória

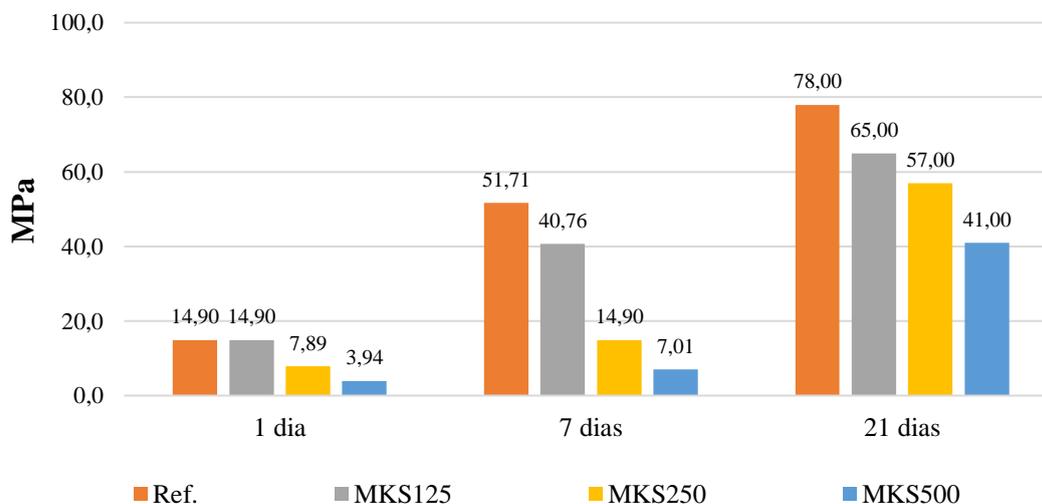
Tipos de espécies	Ref.	MKS125, MKS250, MKS500
<i>Si-O-Si</i>	1128 cm ⁻¹ (vibração assimétrica de estiramento)	1089 cm ⁻¹ (vibração assimétrica de estiramento)
<i>AlO₄ ou SiO₄</i>	829 cm ⁻¹ (vibração de estiramento de tetraedros)	825 cm ⁻¹ vibração de estiramento de tetraedros)
<i>Si-OH</i>	771 cm ⁻¹ (vibração de alongamento)	715 cm ⁻¹ (vibração de alongamento)
<i>Si-O</i>	624 cm ⁻¹ (vibração no plano de flexão)	621 (vibração de flexão no plano)

Tipos de espécies	Ref.	MKS125, MKS250, MKS500
<i>Si-O-Al</i>	570 cm ⁻¹ (vibração de flexão)	561 cm ⁻¹ (vibração de flexão)

Assim sendo, conforme literatura: as vibrações entre 800 cm⁻¹ e 430 cm⁻¹ indicam a formação de aluminossilicatos devido às reações do processo de geopolimerização, assim como as bandas na faixa de 1100-400 cm⁻¹ [22 e 23]; Enquanto os picos entre bandas de 950 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹ são decorrentes da reorganização dos compostos AlO₄ ou SiO₄ devido ao processo de geopolimerização [24 e 25]; O processo de carbonatação comumente é detectado nas bandas formadas entre 1427-1560 cm⁻¹ e pode ser associado a não reação do hidróxido presente no ativador [25 e 26]; A banda de absorção observada na faixa de 1652 cm⁻¹ e 3969 cm⁻¹ correspondem a vibrações de alongamento e flexão, a qual remete a água livre aprisionada em cavidades ou absorvida, derivada do processo de geopolimerização e/ou água zeolítica [22, 26 e 27].

O Gráfico I representa os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão das amostras. Nota-se um aumento significativo da resistência no decurso do ganho de idade das amostras, sendo que foi obtido o maior índice com a amostra de referência, que não possui nenhum teor de escória, enquanto as amostras com maiores quantidades de escória (25% e 50%) tiveram menores resistências. Tal fato pode ser correlacionado ao aumento da razão Si/Al na mistura, quando adicionou-se maiores teores de escória, haja vista que a escória possui uma proporção Si/Al maior que a do metacaulim e segundo Wan *et al.* (2017) uma concentração muito alta de silicato promove a formação de géis ricos em Si resultando em um geopolímero mais amorfo e com menor resistência.

Gráfico I – Resistência à compressão em relação à idade.



CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser tiradas deste estudo:

- conforme difratogramas de raio X os precursores utilizados neste experimentos são apropriados para uma geopolimerização plena, pois apresentam característica estrutural predominantemente amorfa;
- tanto as amostras de referência, quanto as com teores de escória adicionados geopolimerizaram e apresentaram a formação do gel aluminossilicato (N-A-S-H);
- os espectros infravermelhos são bastante análogos e apresentam bandas de absorção similares que indicam aluminossilicatos gerados nas reações do processo de geopolimerização,
- de acordo com o ganho de idade das amostras houve também um aumento vultoso da resistência, contudo verificou-se uma queda significativa de resistência das amostras com adições de escória em comparação com a amostra de referência, tal fato pode ser atribuído à razão Si/Al da escória;

AGRADECIMENTOS

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, à FAPEMIG - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais pelo suporte financeiro à pesquisa e aos alunos de iniciação científica da FEAMIG, Laura C. Rodrigues de França, Geovanna R. Vasconcelos e Edson Magalhães pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OSÓRIO, P., Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico. 2006. 204 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia - Universidade Do Minho. Guimarães, Portugal, 2006.
- [2] WAN, Q. *et al.*, Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, 2017.
- [3] MA, C., AWANG A., OMAR W., Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. *Construction and Building Materials*, Malaysia, 2018.
- [4] PROVIS, J., Alkali-activated materials, *Cement and Concrete Research*, Sheffield, Inglaterra, 2018.
- [5] MATAKHAH F., Mechanochemical Synthesis Of Sustainable Hydraulic Cements, Michigan State University, Michigan Stati Uniti, 2017.
- [6] YUNSHENG, Z., WEI S., QIANLI C., LIN C., Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) P.206–213. China, 2007.
- [7] NAJIMI, M., GHAFORI N., SHARBAF M., Alkali-activated natural pozzolan/slag mortars: A parametric study. *Construction and Building Materials*. n 164, p 625–643, 164. Iowa, USA, 2018.
- [8] HABERT, G.; LACAILLERIE D., ROUSSEL, N., An environmental evaluation of

geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011.

[9] YANG, K; YANG, *et al.*, First structural use of site-cast, alkali-activated slag concrete in China, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*, v, 171. China, 2017.

[10] GLASBY, T. *et al.* EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. *Concrete 2015 Conference*, Melbourne, Austrália, p. 1-9, 2015.

[11] DAVIDOVITS, J. Geopolymer Institute, 2013a. Disponível em: <<https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>>. Acesso em: 06 abril 2019.

[12] SAMSON, G.; CYR, M.; GAO, X. X. Formulation and characterization of blended alkali-activated materials based on flash-calcined metakaolin, fly ash and GGBS. *Construction and Building Materials*, v. 144, p. 50–64, 30 jul. 2017.

[13] NEMATOLLAHI, B.; SANJAYAN, J.; SHAIKH, F. U. A. Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate. *Ceramics International*, v. 41, n. 4, 2015.

[14] PROVIS, J. L. *et al.*, Demonstration Projects and Applications in Building and Civil Infrastructure, *RILEM State Art Reports*. p 309-338, 2014.

[15] DAVIDOVITS, J., Properties of Geopolymer Cements. *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, Ucrânia, p. 131-149, 1994.

[16] BARNES, P., BENSTED, J., *Structure and performance of cements*. CRC Press, 2002.

[17] PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. *Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. 1. ed. Washington, DC: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009.

[18] FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A., *et al.*, Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel*, v. 85, n. 5, p. 625-634, 2006.

[19] PROVIS, J. L., VAN DEVENTER, J. S. J., *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report*, RILEM TC 224-AAM. 1. ed. Londres, Inglaterra: Springer, 2013.

[20] NATH, S.K. KUMAR S., Influence of iron making slags on strength and microstructure of fly ash geopolymer, *Construction and Building Materials*. V.38, p 924-930. Índia 2013.

[21] VALCKE, S. L. A. *et al.* FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium–silicate precursors for geopolymers. *Materials and Structures*, v. 48, n. 3, p. 557–569, 2015.

[22] SORAGNI E., *Innovative Geopolymers Based on Metakaolin: Syntheses And Applications*. Alma Mater Studiorum. Tese (Doutorado) - Università di Bologna, Bolonha, Italia, 2017.

[23] PROVIS J., LUKEY J. G. C. VAN DEVENTER S. J., Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results, *Chemistry of Materials* p.3075-3085, 2005.

[24] M. KRÓL, J. MINKIEWICZ, W. MOZGAWA., IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. *Journal of Molecular Structure*, v 1126. 2016

[25] CATAURO M., PAPALE F., LAMANNA G., BOLLINO F., Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. *Materials Research*, n. AHEAD, p. 698-705, 2015.

[26] GONÇALVES D.K., Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

[27] BORTOLATTO, L. B., Síntese e caracterização de zeólita y com fontes alternativas de silício e alumínio. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. (2014).

[28] INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de Sustentabilidade 2018. Instituto Aço Brasil, Brasil, 2018.