

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE PRECURSORES CAULINÍTICOS NAS PROPRIEDADES DE LIGANTES GEOPOLIMÉRICOS

INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE OF KAOLINITE PRECURSORS ON THE PROPERTIES OF GEOPOLYMERS

Cardoso, M.A.A.¹; Santana, D.O.¹; Souza, M.M.S.^{1*}; Oliveira, A.T.B.¹; Cardoso, L.C.S.¹; Brandão, L.F.A.²

1. Faculdade de Engenharia de Materiais, FEMAT, Universidade Federal do Pará, CANAM, SN 03, Ananindeua, PA, Brasil
2. Programa de pós-Graduação em Engenharia Civil, ITEC, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil
- 3.

Contato*: mms-souza22@outlook.com

RESUMO

Este estudo investiga a influência da temperatura de calcinação do caulim na síntese de geopolímeros, com o objetivo de desenvolver materiais construtivos sustentáveis com elevada resistência mecânica. Amostras de Caulim de grau industrial foi calcinado a diferentes temperaturas e utilizado na produção de geopolímeros, em conjunto com silicato de sódio. Análises de difração de raios X confirmaram a formação de metacaulinita amorfa com o aumento da temperatura, sendo a amorfização completa alcançada a 750 °C. Ensaios de compressão revelaram que o geopolímero produzido a partir do metacaulim calcinado a 750 °C apresentou a maior resistência, atingindo 25,2 MPa, evidenciando a importância da temperatura de calcinação na reatividade do metacaulim e na formação de uma estrutura geopolimérica mais densa e resistente.

Palavra-chave: Caulim, Geopolímero, Temperatura, Reatividade

ABSTRACT

This study investigates the influence of kaolin calcination temperature on the synthesis of geopolymers, aiming to develop sustainable construction materials with high mechanical strength. Industrial-grade kaolin samples were calcined at different temperatures and used in the production of geopolymers, in combination with sodium silicate. X-ray diffraction analyses confirmed the formation of amorphous metakaolin with increasing temperature, with complete amorphization achieved at 750 °C. Compression tests revealed that the geopolymer produced from metakaolin calcined at 750 °C exhibited the highest strength, reaching 25.2 MPa, highlighting the importance of calcination temperature on metakaolin reactivity and the formation of a denser and stronger geopolymeric structure.

Keywords: Kaolin, Geopolymer, Temperature, Reactivity

INTRODUÇÃO

Aglomerantes são substâncias inorgânicas finamente divididas que, ao reagirem com a água, formam pastas com propriedades aglutinantes. Essas pastas são essenciais para a união de agregados, conferindo coesão e resistência aos materiais compostos. Na indústria da construção civil, os aglomerantes são componentes indispensáveis na produção de concretos, argamassas e diversos produtos cerâmicos, desempenhando um papel crucial na estrutura e durabilidade das edificações.^[1]

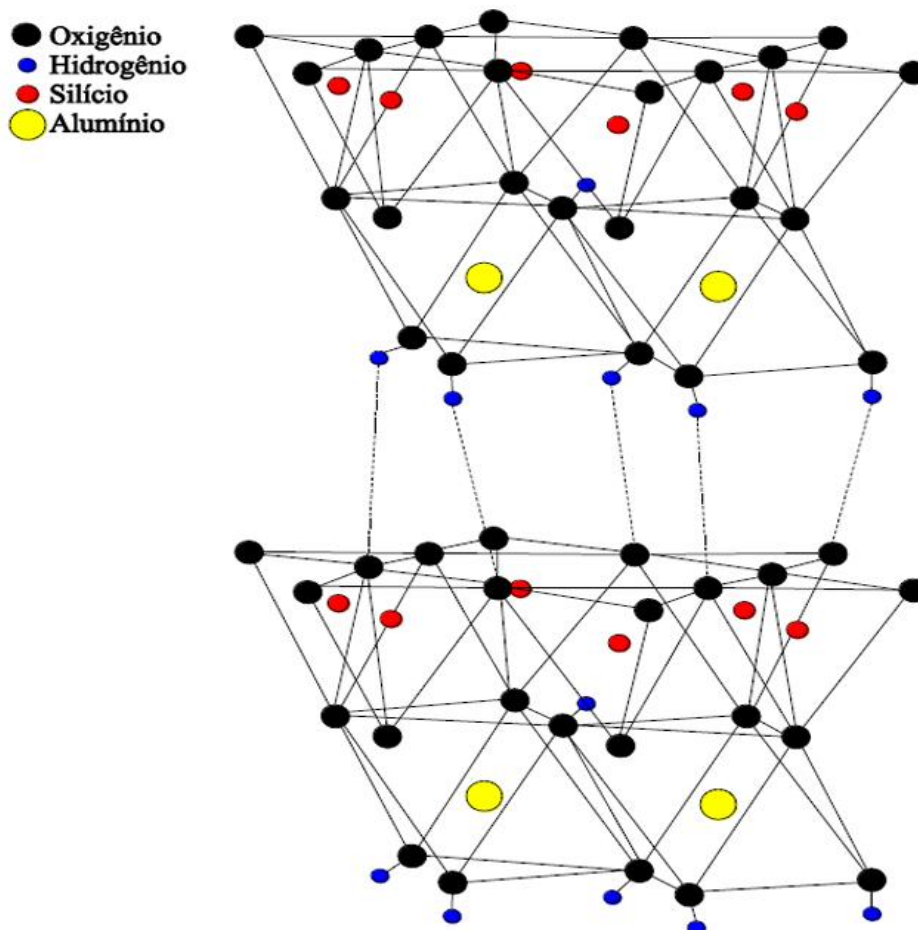
O desenvolvimento de novos materiais aglutinantes com menor impacto ambiental tem sido um tema de grande relevância na atualidade. Enquanto os ligantes tradicionais, como o cimento Portland, são responsáveis por uma parcela significativa das emissões de CO₂, alternativas mais sustentáveis vêm sendo pesquisadas. Materiais como cinzas volantes, lama vermelha e argilas calcinadas têm sido objeto de investigação, destacando-se o metacaulim como um dos mais promissores.^[2]

Os ligantes geopoliméricos, são materiais inorgânicos que apresentam a capacidade de formar estruturas tridimensionais complexas através de reações de policondensação, semelhantes aos polímeros orgânicos. A produção de geopolímeros envolve a mistura de materiais aluminossilicáticos, como o metacaulim e as cinzas volantes, com soluções alcalinas ativadoras. Essa mistura resulta em uma pasta com propriedades cimentícias, capaz de endurecer e desenvolver alta resistência mecânica, devido à formação de uma rede tridimensional de ligações Si-O-Al.^[3]

O caulim, um material utilizado na síntese geopolimérica, consiste em uma rocha que possui granulometria fina, constituída de material argiloso, normalmente com baixo teor de ferro e titânico, com coloração característica branca. Suas propriedades tecnológicas como alta pureza, maciez e abrasividade torna o caulim um material altamente requisitado nas indústrias cerâmicas e têxtil ^[4]. A caulinita, é um argilomineral que constitui a maior parte do caulim, possui uma estrutura em camadas característica dos filossilicatos. Sua fórmula química, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, revela a proporção de alumínio, silício, oxigênio e água em sua composição. Cada camada da caulinita é formada por

uma folha de tetraedros de sílica, ligada a uma folha de octaedros de alumina, formando uma estrutura em camadas 1:1, como evidencia a Figura 1.^[5]

Figura 1: Estrutura do Argilomineral Caulinita



Fonte: Cheng et.al, (2012) ^[6]

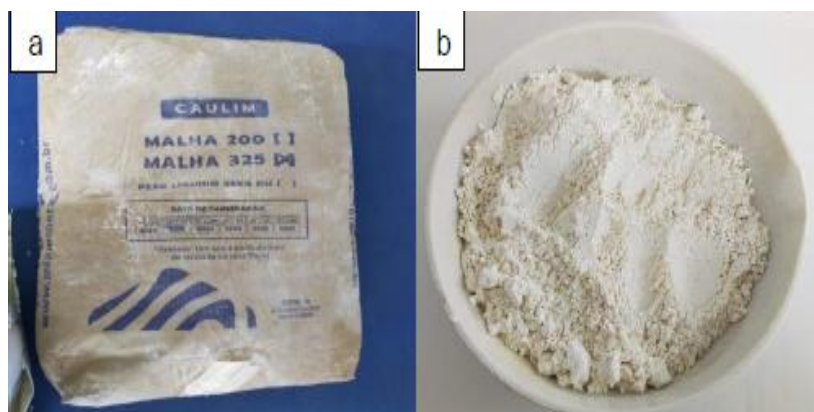
O aquecimento do caulim desencadeia uma série de transformações minerais. No intervalo de 390 °C a 450 °C, inicia-se a perda de água da estrutura da caulinita, um processo conhecido como desidroxilação. Com o aumento da temperatura, a estrutura cristalina da caulinita colapsa, formando a metacaulinita, um material amorfo. Acima de 950 °C, a metacaulinita se transforma em cristobalita, uma forma polimórfica da sílica. Em temperaturas ainda mais elevadas, há a formação de mulita.^{[7] [8]}

Este estudo investiga o efeito da temperatura de calcinação do caulim nas propriedades de geopolímeros. Corpos de prova foram produzidos e curados em condições ambientes. Ensaio químicos e mecânicos foram realizados para avaliar o desempenho dos materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O precursor utilizado na síntese geopolimérica foi o caulim de grau industrial (75 microns) cedido pela empresa mixmineral. O aspecto da embalagem e do pó antes da calcinação podem ser visualizados na Figura 2.

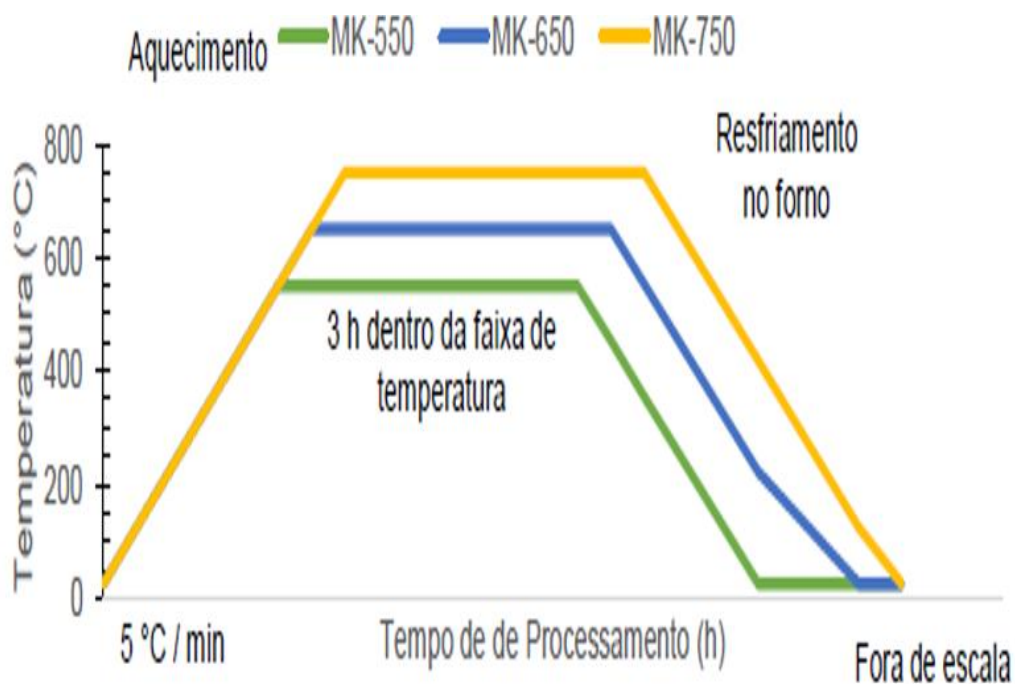
Figura 2: a) Caulim embalado b) Caulim in Natura



Fonte: Autor

Em um forno tipo mufla, foi ajustada a taxa de aquecimento em $5\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e foram definidos 3 patamares de temperatura constante $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram nomeadas de MK-550, MK-650, MK-750 que se referem a temperatura de processamento. o Gráfico 1 fornece a visão detalhada da calcinação das amostras.

Gráfico 1: Rampa de aquecimento para as 3 amostras de caulim: MK-550, MK-650, MK-750

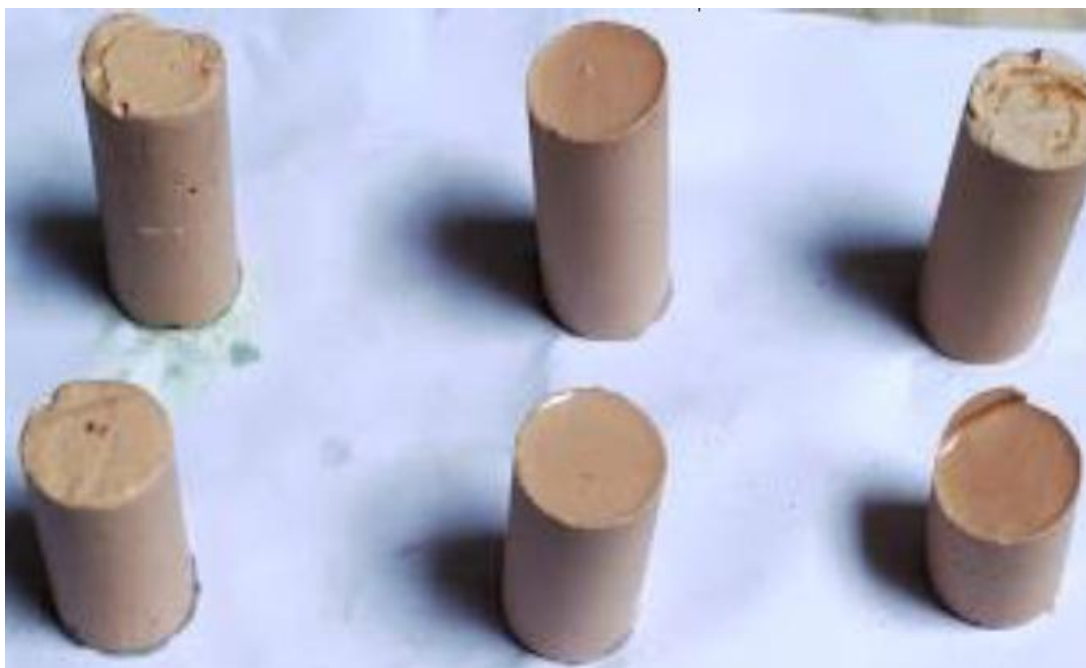


Fonte: autor

Como parte do ativador alcalino adotou-se o silicato de sódio alcalino, com teor de Na_2O = 14,84 %, teor de SiO_2 = 32,48 %, com proporção $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ = 2,1868, fabricado pela Poll. A amostra de caulim in natura foi caracterizada quimicamente com a fluorescência de raio x com a finalidade de quantificar os óxidos presentes na caulinita e realizar os cálculos estequiométricos para definir a proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 4,0.

A análise de difração de raio x foram realizadas em todas as amostras calcinadas e na amostra em natura para a fim de identificar as fases cristalinas presentes na caulinita e a amorfização do metacaulim. Após a mistura dos precursores com o ativador, a pasta geopolimérica foi colocada em moldes de PVC com dimensões de 52 mm de altura e 26 mm de diâmetro, com os moldes já completo, são adensados em mesa vibratória durante 30 segundos em uma frequência de 150 Hz. Os moldes foram curados por 7 dias em temperatura ambiente, a Figura 3 mostra os corpos de prova desmoldados após a cura.

Figura 3: Corpos de prova desmoldados



Fonte: Autor

Os corpos de prova seguiram para o ensaio de compressão após a determinação da tensão máxima de ruptura foi feita uma microscopia eletrônica de varredura da área fraturada.^[9]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por fluorescência de raio x do caulim in natura são mostrados na Tabela 1:

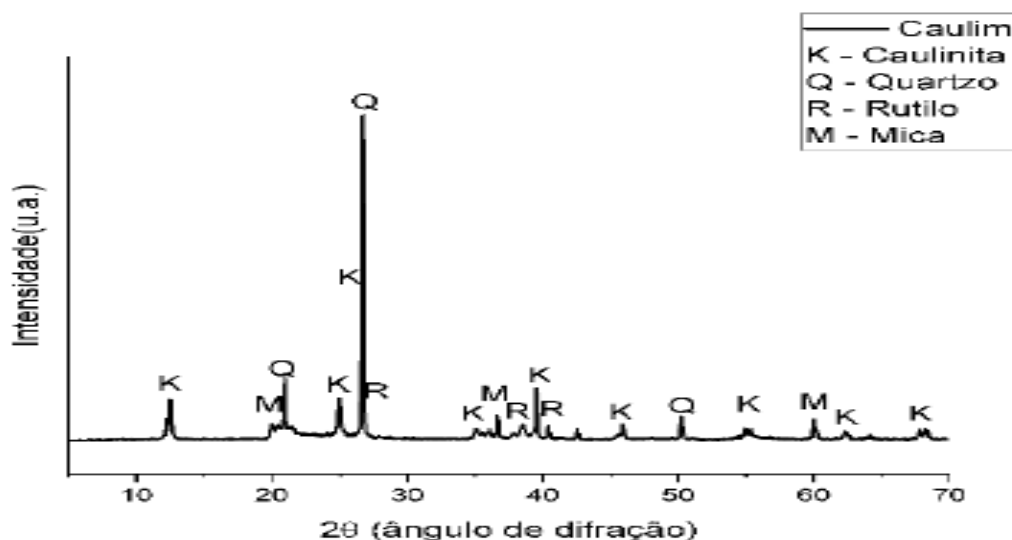
Tabela 1: Resultado do FRX do caulim com composição química percentual em quantidades de óxidos

Óxidos	Percentual (%)
Al ₂ O ₃	35,904
SiO ₂	56,352
P ₂ O ₅	0,837
K ₂ O	4,785
CaO	0,471
Fe ₂ O ₃	1,347
Outros	0,268

Os percentuais de sílica e alumina condizem com uma composição predominante de caulinita e fornecem boas quantidades de Al e Si para a reação de geopolimerização. Com os valores do FRX procedeu os cálculos para uma proporção SiO₂/Al₂O₃ igual a 4 e um ajuste de água na dissolução do ativador na proporção Na₂O/H₂O igual a 17,50. ^[10]

O resultado do difratograma para o caulim in natura esta evidenciado na Figura 4, observa-se o caráter predominantemente cristalino, com picos bem destacados e definidos por picos de caulinita (picos identificados com K próximo a 12°), particularmente destacados nas amostras. ^[11]

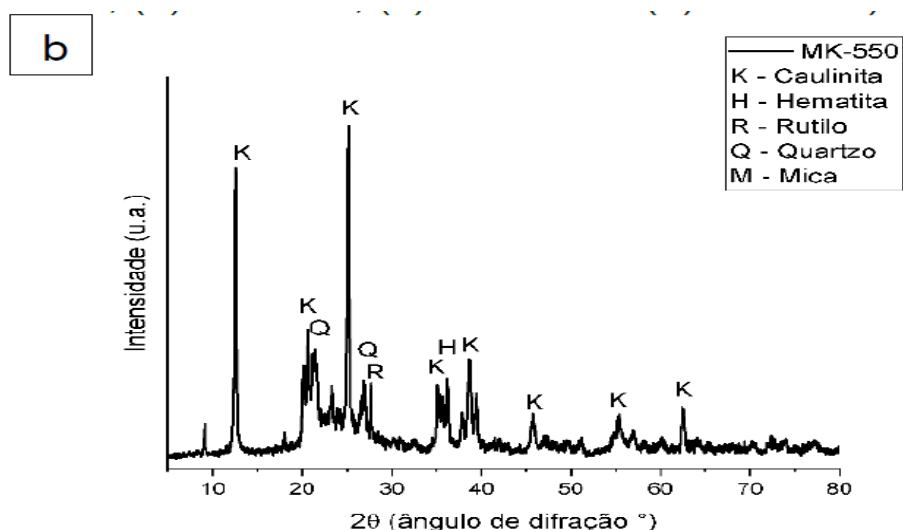
Figura 4: Difratograma da amostra de caulim in natura



Fonte: Autor

A Figura 5 mostra o resultado do difratograma para o caulim calcinado a temperatura de 550°C, nota-se que apesar da calcinação ainda há a fase cristalina da caulinita, ou seja, não há uma amorfização total. A alteração no pico do quartzo se dá pela transformação de fase, de quartzo α (alfa- fase mais estável do quartzo) para quartzo β .^{[12] [13]}

Figura 5: Difratograma da amostra de Caulim calcinado a 550°C



A Figura 6 e 7 trazem os resultados para as amostras de caulim calcinadas a 650°C e 750°C respectivamente. Nota-se que as amostras de 550°C e 650° ainda apresentam os picos da caulinita, porém é notada uma grande predominância do caráter amorfo no material, enfatizado pelo arredondamento do pico.^[14]

Figura 6: Difratograma da amostra de Caulim calcinado a 650°C

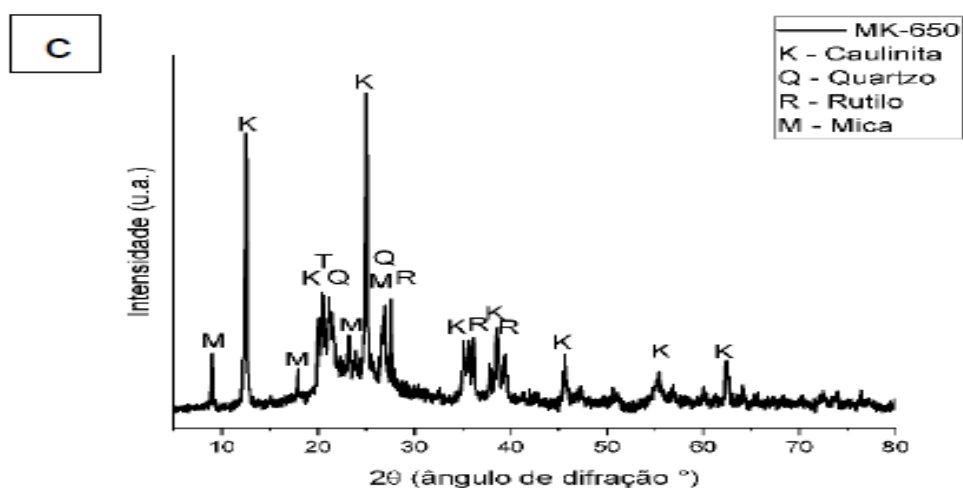
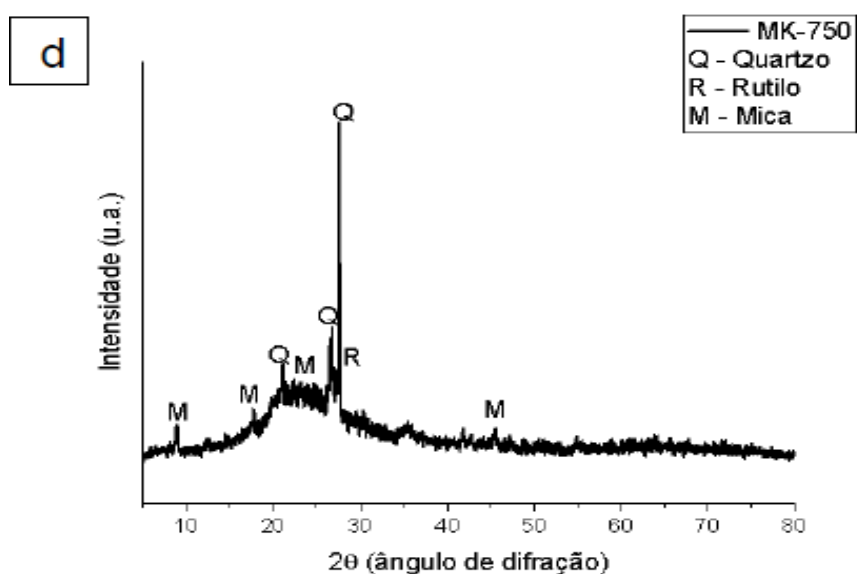


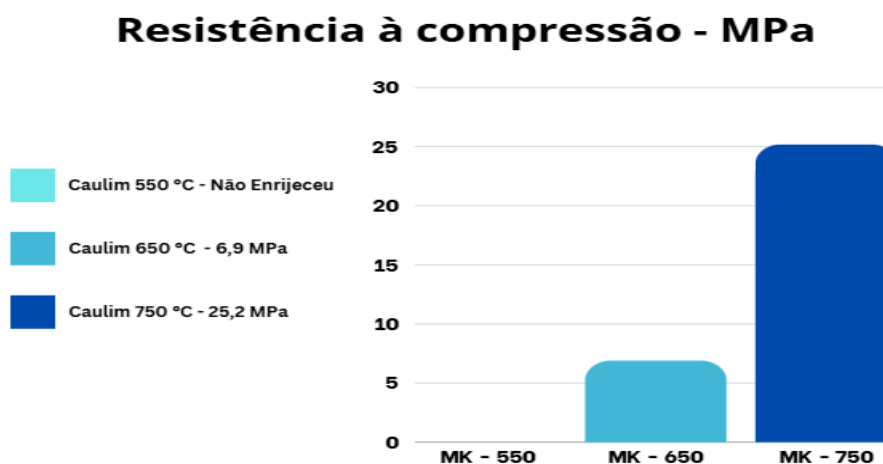
Figura 7: Difratoograma da amostra de Caulim calcinado a 750°C



Na amostra calcinada a 750°C o pico da caulinita desaparece completamente, o que caracteriza que há uma transformação completa da caulinita cristalina em metacaulinita amorfa. Os minerais percebidos nos difratograma condizem com a composição química do caulim (Tabela 1), sendo que há a maior predominância de caulinita cristalina na amostra pré-calcinação (Figura 4).

A Tabela 2 mostra o resultado de resistência dos geopolímeros fabricados nas temperaturas de 550°C (MK-550), 650° (MK-650) e 750°C. A temperatura de cura se deu em temperatura ambiente durante 7 dias.

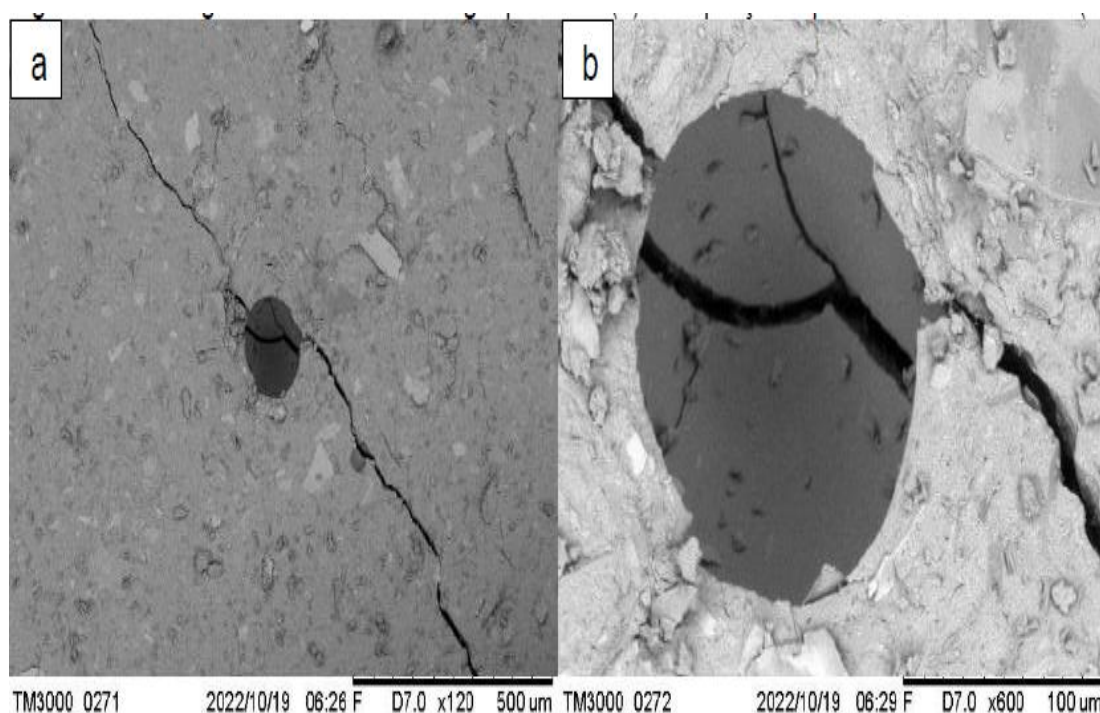
Gráfico 1: Resistencia a compressão de geopolímeros aos 7 dias



O geopolímero MK-550 não enrijeceu em decorrência do precursor ainda não estar reativo o suficiente para atuar na geopolimerização. Em alguns estudos a utilização de caulim calcinado a 500°C mostraram que não houve formação completa de propriedades cimentícias. O geopolímero MK-750 adquiriu resistência satisfatória, o que evidencia que uma calcinação próxima dos 750°C garante uma reatividade alta do metacaulim.^[15]

A Figura 8 mostra a morfologia da fratura de geopolímero MK-750 após o ensaio de compressão.

Figura 8: a) Microscopia da fratura de geopolímeros b) ampliação e porosidade



Fonte: autor

É possível perceber a propagação da trinca por uma ampla região da fase principal do geopolímero (Figura 8-a), na figura 8-b há uma porosidade que é percorrida ao longo de seu diâmetro pela trinca. Isto é uma provável evidência de que a quantidade de vazios nos geopolímeros é uma variável que demanda controle rigoroso, porque a porosidade é capaz de acarretar alterações em diferentes propriedades.^[16]

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por difratometria de raios X demonstram que a calcinação do caulim promove a transformação da caulinita em metacaulinita, evidenciada pelo surgimento de um halo amorfo e o desaparecimento das fases cristalinas características da caulinita. A temperatura de calcinação influencia diretamente a cristalinidade e a reatividade do metacaulim produzido.

A partir da caracterização química do caulim, constatou-se que se trata de um material rico em óxidos de alumínio e óxidos de silício, com menores teores de óxidos de potássio e ferro. A composição química é coerente com um caulim ideal para ser um precursor na geopolimerização quando calcinado.

O ensaio de compressão evidenciou que com a calcinação a 750°C o geopolímero apresenta uma resistência a compressão superior. Diante de tal exposto com calcinação durante 3 horas nesta temperatura é possível produzir um ligante de rápido endurecimento que tem resistência igual ou superior aos ligantes convencionais usados na construção civil.

REFERÊNCIAS

- [1] CALKINS, Meg. Materials for Sustainable Sites: A Complete Guide to the Evaluation, Selection, and Use of Sustainable Construction Materials. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009.
- [2] KANKARIYA, Kushal; GANDHE, Vikas. Evolution and Review of Binding Materials from Ancient to Modern Era. International Journal Of Civil, Structural, Environmental And Infrastructure Engineering Research And Development, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 1-8, 2020. Transstellar Journal Publications and Research Consultancy Private Limited. <http://dx.doi.org/10.24247/ijcseierdjun20201>.
- [3] DAVIDOVITS, J.. Geopolymers and geopolymeric materials. Journal Of Thermal Analysis, [S.L.], v. 35, n. 2, p. 429-441, mar. 1989. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01904446>.
- [4] Santos, P. de S. Tecnologia de argilas. Vol 2. São Paulo Edgard Blucher Ltda
- [5] PAIVA, P.R.P. et al. Modificação Química do Caulim Pelo Método de Intercalação. XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Realizado em Natal, RN - 20 a 24 de novembro de 2005.

- [6] CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J., MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complex - A review. *Thermochimica Acta*, v. 545, p. 1-3, 2012.
- [7] ONDRO, Tomáš et al. Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite. *Thermochimica Acta*, [S.L.], v. 678, p. 178312, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178312>.
- [8] AZEVEDO, Amanda Marques. Síntese e caracterização química, física e mecânica de geopolímero utilizando Caulim da Amazônia Desidroxilizado. 2017. 42 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.
- [10] BERTOLINI, T. C. R. et al. The influence of separately and combined bentonite and kaolinite as binders for pelletization of NaA zeolite from coal fly ash. *Cerâmica*, [S.L.], v. 68, n. 387, p. 375-384, set. 2022. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132022683873322>.
- [11] CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, [S.L.], v. 49, n. 312, p. 237-244, dez. 2003. FapUNIFESP (SciELO).
- [12] H. Le Chatelier, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris* 108 (1889) 1046.
- [13] A. M. Segadães, *Refractários*, Fund. João Jacinto de Magalhães, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal (1997).
- [14] BARRETO, Igor Alexandre Rocha; COSTA, Marcondes Lima da. Synthesis of geopolymer with KOH by two kaolinitic clays from the Amazon: influence of different synthesis parameters on the compressive strength. *Materials Chemistry and Physics*, [S.L.], v. 287, p. 126330, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126330>.
- [15] BALCZÁR, Ida et al. Mechanochemical and thermal activation of kaolin for manufacturing geopolymer mortars - Comparative study. *Ceramics International*, [S.L.], v. 42, n. 14, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.182>.
- [16] LU, Yuanen et al. Microstructure Evolution Mechanism of Geopolymers with Exposure to High-Temperature Environment. *Crystals*, [S.L.], v. 11, n. 9, p. 1062, 2 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst11091062>.