

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ROBSON ANTUNES CACIATORI**

**EFEITO DA TEMPERATURA E ATIVAÇÃO ALCALINA SOBRE A GEOPOLIMERIZAÇÃO DE UM  
METACALIM MODELO**

**CRICIÚMA**

**2023**

**ROBSON ANTUNES CACIATORI**

**EFEITO DA TEMPERATURA E ATIVAÇÃO ALCALINA SOBRE A GEOPOLIMERIZAÇÃO DE UM  
METACALIM MODELO**

Dissertação de Mestrado DM, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

**CRICIÚMA**

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C119e Caciatori, Robson Antunes.

Efeito da temperatura e ativação alcalina sobre a geopolimerização de um metacaulim modelo / Robson Antunes Caciatori. - 2023.

83 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2023.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

Coorientação: Alexandre Gonçalves Dal-Bó.

1. Geopolimerização. 2. Metacaulim. 3. Metacaulim - Resistência mecânica. 4. Caulim. 5. Ativação alcalina. 6. Cimento geopolimérico. - I. Título.

CDP 22 - ed. 620 - 100



Efeito da temperatura e ativação alcalina sobre a geopolimerização de um metacaulim modelo.

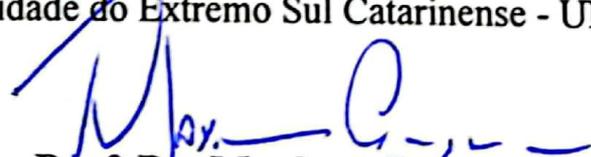
Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 17 de fevereiro de 2023.

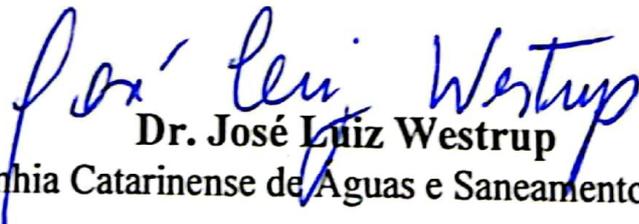
**Banca Examinadora:**



**Prof. Dr. Michael Peterson**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Maykon Cargnin**  
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Dr. José Luiz Westrup**  
Companhia Catarinense de Águas e Saneamento - CASAN

**Esta dissertação é dedicada a minha  
esposa, meus filhos e a meus pais.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela oportunidade de ter o dom da vida e sua proteção ao longo do meu caminho.

A UNIEDU/FUMDES pelo apoio financeiro e à UNESC pela estrutura e laboratórios disponibilizados durante o curso.

Ao professor e orientador Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin, por toda compreensão e disponibilidade de esclarecimentos ao longo da pesquisa, e grande parte do meu conhecimento científico foi desenvolvido pelo professor.

Ao professor Coorientador Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, por toda a atenção e apoio.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/ UNESC e funcionários dos laboratórios utilizados na pesquisa, em especial ao Fábio Elyseu por sua solicitude e dedicação a esta pesquisa e a Mariani Nazário Sebastião por todo auxílio prestado.

Aos meus colegas e amigas Gécica e Renata, pelo o auxílio com esclarecimentos que me ajudaram na área da pesquisa.

Aos meus pais que sempre zelaram pela educação, aos meus filhos e principalmente a minha esposa pelo incentivo, estando sempre ao meu lado, apoiando mesmo nos momentos de minha ausência.



**“Aos outros dou o direito de ser como são.**

**A mim, dou o dever de ser cada dia melhor.”**

(Chico Xavier.)

## RESUMO

Estudos a respeito da produção de cimentos alternativos com menor impacto ambiental (zero clínquer) vêm ganhando crescente interesse, sobretudo por emitir menores quantidades de CO<sub>2</sub> em sua produção. Um destes ligantes, denominado de geopolímero, é obtido a partir da ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina, podendo derivar de subprodutos/resíduos industriais, sendo, assim, um aglomerante de reduzido impacto ambiental. Entretanto, estudos que abordem a durabilidade deste tipo de ligante com relação ao comportamento físico e mecânico são incipientes e inconclusivos, deixando uma lacuna no que se refere à avaliação da vida útil e potencial de substituição ao cimento Portland. Avaliar a ativação alcalina de um metacaulim padrão para se obter uma pasta geopolimérica de referência, observando o efeito da concentração de íons de sódio e da temperatura durante a geopolimerização foi o principal objetivo deste estudo. Por meio das análises de FRX, DRX, DSC/TG e DTP, foram caracterizados o caulim e o metacaulim, e para caracterização das pastas geopoliméricas, foram realizados os ensaios de DSC, FTIR e resistência a compressão axial. O processo de calcinação do caulim, foi realizado em um forno rotativo em temperatura de 800° C, e por meio das análises realizadas com o caulim calcinado (metacaulim), obteve resultados satisfatórios com as configurações do forno, onde o material se mostrou reativo e amorfo. Nos ensaios de calorimetria exploratória diferencial das pastas geopoliméricas, mostra que as maiores reações acontecem nas primeiras horas. O índice de resistência a compressão axial nos revela que as pastas geopoliméricas alcançaram em média 90% da resistência final em até 14 dias.

Palavras-chave: Geopolimerização. Metacaulim. Ativação alcalina.

## ABSTRACT

Studies on the production of alternative cements with less environmental impact (zero clinker) have been gaining increasing interest, mainly because they emit lower amounts of CO<sub>2</sub> in their production. One of these binders, called geopolymers, is obtained from the alkaline activation of materials rich in silica and alumina, and may be derived from industrial by-products/waste, thus being a binder with reduced environmental impact. However, studies that address the durability of this type of binder in terms of physical and mechanical behavior are incipient and inconclusive, leaving a gap in terms of evaluating the useful life and potential replacement for Portland cement. Evaluating the alkaline activation of a standard metakaolin to obtain a reference geopolymeric paste, observing the effect of sodium ion concentration and temperature during geopolymerization was the main objective of this study. Through FRX, DRX, DSC/TG and DTP analyses, kaolin and metakaolin were characterized, and for characterization of geopolymer pastes, DSC, FTIR and resistance to axial compression tests were carried out. The kaolin calcination process was carried out in a rotary kiln at a temperature of 800° C, and through the analyzes carried out with calcined kaolin (metakaolin), it obtained satisfactory results with the kiln settings, where the material was reactive and amorphous. In the differential exploratory calorimetry tests of geopolymeric pastes, it shows that the greatest reactions occur in the first hours. The index of resistance to axial compression reveals that the geopolymer pastes reached, on average, 90% of the final resistance in up to 14 days.

**Keywords:** Geopolymerization. Metakaolin. Alkaline activation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<a href="#">Figura 1 - Classificação dos polissialatos.</a>	27
<a href="#">Figura 2 - Micrografia de partículas de metacaulim, ampliação 7500x.</a>	32
<a href="#">Figura 3 - Composição de cimento geopolimérico.</a>	38
<a href="#">Figura 4 - Diferença entre a reação do CP e do CG.</a>	39
<a href="#">Figura 5 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização.</a>	41
<a href="#">Figura 6 - Modelo conceitual da formação dos géis N-A-S-H e C-A-S-H.</a>	42
<a href="#">Figura 7 - Fluxograma da pesquisa científica</a>	43
<a href="#">Figura 8 – Etapas do processo da produção da pasta geopolimérica.</a>	49
<a href="#">Figura 9 – Análise térmica DSC/TG do caulim.</a>	55
<a href="#">Figura 10 – Análise térmica DSC/TG do metacaulim.</a>	55
<a href="#">Figura 11 – Curva de distribuição de tamanho de partículas do caulim</a>	57
<a href="#">Figura 12 - Curva de distribuição de tamanho de partículas do metacaulim</a>	57
<a href="#">Figura 13 – Difrátograma de raios X do caulim.</a>	59
<a href="#">Figura 14 – Difrátograma de raios X do metacaulim.</a>	59
<a href="#">Figura 15 – Curvas da análise do DSC para as pastas geopoliméricas nas primeiras 24 horas.</a>	61
<a href="#">Figura 16 – Curvas da análise do DSC para a pasta geopolimérica nas primeiras horas.</a>	62
<a href="#">Figura 17 – Espectro de FTIR para os geopolímeros.</a>	64
<a href="#">Figura 18 – Resistência à compressão dos geopolímeros.</a>	67
<a href="#">Figura 19 – Diagrama de Pareto e projeção da superfície de resposta para a resistência à compressão aos 28 dias, em função dos teores de MK, NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.</a>	71
<a href="#">Figura 20 – Curva de distribuição normal e curva de distribuição aleatória dos resíduos para a resistência à compressão aos 28 dias.</a>	71
<a href="#">Figura 21 – Diagrama de Pareto e projeção da superfície de resposta para a resistência à compressão aos 60 dias, em função dos teores de MK, NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.</a>	72
<a href="#">Figura 22 – Curva de distribuição normal e curva de distribuição aleatória dos resíduos para a resistência à compressão aos 60 dias.</a>	73

## LISTA DE TABELAS

<u>Tabela 1 - Razões molares para síntese de geopolímeros.</u>	28
<u>Tabela 2 - Composição química do metacaulim.</u>	32
<u>Tabela 3 – Composição da pasta geopolimérica (% massa).</u>	48
<u>Tabela 4 – Composição química Silicato de sódio (<math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math>).</u>	52
<u>Tabela 5 – Composição química hidróxido de sódio (<math>\text{NaOH}</math>).</u>	52
<u>Tabela 6 - Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o caulim.</u>	53
<u>Tabela 7 – Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o metacaulim.</u>	54
<u>Tabela 8 – Diâmetros médios e acumulados do caulim e metacaulim.</u>	56
<u>Tabela 9 – Bandas características e suas interpretações.</u>	66
<u>Tabela 10 – Propriedades relacionadas com a trabalhabilidade das argamassas.</u>	68
<u>Tabela 11 – ANOVA para a resistência à compressão aos 14 dias de geopolimerização para o sistema considerado.</u>	69
<u>Tabela 12 – ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias de geopolimerização para o sistema considerado.</u>	70
<u>Tabela 13 – ANOVA para a resistência à compressão aos 60 dias de geopolimerização para o sistema considerado.</u>	72
<u>Tabela 14 – Razões molares entre <math>\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2</math>, <math>\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3</math> e <math>\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}</math>.</u>	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
CG	Cimento Geopolimérico
CP	Cimento Portland
DRX	Difração de Raios X
DSC	Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura
DSC/TG	Calorimetria diferencial de varredura com termogravimetria
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
GMC	Grupo de Materiais Cerâmicos
HS	Hidróxido de Sódio
i-dt	Instituto de Engenharia e Tecnologia
i-parque	Parque Científico e Tecnológico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MK	Metacaulim
NBR	Norma Brasileira
rpm	Rotações por minuto
SS	Silicato de Sódio
TG	Termogravimetria

## LISTA DE SÍMBOLOS

CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Si	Silício
O	Oxigênio
Al	Alumínio
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
H <sub>2</sub> O	Água
CaO	Óxido de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
SiO <sub>4</sub>	Silicato
AlO <sub>4</sub>	Aluminato
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
K <sup>+</sup>	Íon potássio
Li <sup>+</sup>	Íon lítio
Ca <sup>2+</sup>	Íon cálcio
OH <sup>-</sup>	Hidróxido
KOH	Hidróxido de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Silicato de Sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
MPa	Megapascal
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
°C	grau Celsius
g	Grama
kg	Quilograma
SS	Silicato de sódio
HS	Hidróxido de sódio

## SUMÁRIO

<b><u>1 INTRODUÇÃO</u></b>	<b>20</b>
<u>1.2 OBJETIVOS</u>	23
<u>1.2.1 Objetivo geral</u>	23
<u>1.2.2 Objetivos específicos</u>	23
<b><u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b>	<b>24</b>
<u>2.1 HISTÓRICO DOS GEOPOLÍMEROS</u>	24
<u>2.2 CONCEITO DE GEOPOLÍMERO</u>	26
<u>2.2.1 Matérias-primas</u>	29
<u>2.2.2 Precursores</u>	30
<u>2.2.3 Metacaulim</u>	31
<u>2.2.4 Ativadores alcalinos</u>	32
<u>2.2.5 Comportamento mecânico dos geopolímeros</u>	33
<u>2.2.6 Comportamento dos geopolímeros a elevadas temperaturas</u>	35
<u>2.2.7 Eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim</u>	36
<u>2.3 CIMENTO GEOPOLIMÉRICO</u>	37
<b><u>3 MATERIAIS E MÉTODOS</u></b>	<b>43</b>
<u>3.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS</u>	44
<u>3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS</u>	44
<u>3.2.1 Espectrometria de difração de raios X (DRX)</u>	44
<u>3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)</u>	45
<u>3.2.3 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)</u>	46
<u>3.2.4 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)</u>	46
<u>3.3 CALCINAÇÃO DO CAULIM</u>	47
<u>3.4 DEFINIÇÃO DO SISTEMA GEOPOLIMÉRICO POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</u>	47
<u>3.5 PRODUÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA</u>	48
<u>3.5.1 Produção e moldagem das pastas geopoliméricas</u>	48
<u>3.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS</u>	50
<u>3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>	50
<u>3.6.2 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</u>	50

<u>3.6.3 Resistência à Compressão Axial</u>	51
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	52
<u>4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO METACAULIM</u>	52
<u>4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)</u>	53
<u>4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)</u>	54
<u>4.1.3 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)</u>	56
<u>4.1.4 Difração de raios X (DRX)</u>	58
<u>4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS</u>	60
<u>4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>	61
<u>4.2.2 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR/ATR)</u>	64
<u>4.2.3 Resistência à Compressão Axial</u>	67
<u>5 CONCLUSÃO</u>	76
<u>6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</u>	77
<u>REFERÊNCIAS</u>	78

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, cal e cimento têm sido os agentes ligantes mais adotados pela indústria de construção civil. Na verdade, eles são amplamente utilizados para a preparação de misturas de concreto, bem como estabilização de vários tipos de solos. Eles facilitam a ligação das partículas de agregados por meio de reações de hidratação e pozolânica, aumentando assim a resistência, reduzindo o encolhimento e melhorando as características de permeabilidade. No entanto, os processos associados à produção desses materiais são muito intensivos em energia e levam à emissão de grandes quantidades de gases de efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (DUXSON *et al.*, 2007).

Por exemplo, aproximadamente 0,9 tonelada de CO<sub>2</sub> é lançada na produção de uma tonelada de cimento (STAFFORD *et al.*, 2016). Além disso, a mineração das fontes de matérias-primas, como, rocha extraída, usada na produção desses ligantes, não é ambientalmente atrativa ou sustentável. Portanto, ligantes alternativos baseados em materiais mais sustentáveis devem ser usados em vez de ligantes cimentícios convencionais, como os geopolímeros. Geopolímeros são ligantes inorgânicos obtidos em temperatura ambiente ou baixas temperaturas e são sintetizados pela combinação de materiais pozolânicos naturais e aluminossilicatos amorfos, como cinza de carvão e metacaulim, com ativadores alcalinos (KIM; LEE, 2020). A estrutura de um geopolímero é composta de tetraedros de sílica desordenadamente unidos, com parte dos cátions Si<sup>4+</sup> substituídos por Al<sup>3+</sup>, e um desequilíbrio de carga decorrente dessas substituições de cátions é compensado por metais alcalinos ou alcalino terrosos contidos em ativadores alcalinos (MACKENZIE; WELTER, 2014). Quando comparados ao cimento Portland, os geopolímeros são conhecidos por exibir melhores propriedades mecânicas, como resistência à compressão inicial superior, resistência térmica e permeabilidade à água, bem como boas características químicas, como resistência a ácidos e imobilização de elementos tóxicos (BAKHAREV, 2005).

Além disso, como as matérias-primas dos geopolímeros são frequentemente subprodutos de outros processos industriais (por exemplo, cinzas volantes, escória de alto-forno), seu uso promove práticas mais sustentáveis na indústria da construção tanto em termos de custos (redução de até 30%) quanto de emissões de gases de efeito estufa (reduções de até 80%) (STAFFORD *et al.*, 2016). Estudos anteriores relatam que geopolímeros baseados em metacaulim, cinza leve e outros materiais contribuíram para o

aumento da resistência à compressão, melhoria das propriedades hidráulicas e térmicas, resistência a ácidos e resistência à corrosão do concreto por sulfato, bem como misturas de solo. Resistências à compressão de mais de 65 MPa foram relatadas por ativação alcalina de cinzas volantes de classe F usando hidróxido de sódio (12 M) e soluções de silicato de sódio por cura a 85 °C por 24 horas (STAFFORD *et al.*, 2016).

A dissolução do material fonte de aluminossilicato por hidrólise causada pelo ativador alcalino produz espécies de aluminato e silicato, e é geralmente explicada como o mecanismo responsável pela transformação das partículas de aluminossilicato durante a geopolimerização. Após a dissolução, as espécies são incorporadas à fase aquosa que reage com os silicatos da solução ativadora. Os aluminossilicatos amorfos são dissolvidos rapidamente em pH mais elevado, resultando em solução de aluminossilicato altamente saturada. Isso resulta na formação de uma estrutura do tipo gel e, devido à condensação, grandes redes são formadas por oligômeros no estágio aquoso. Esse processo resulta na liberação de água que auxilia na formação de um gel hidratado (DUXSON *et al.*, 2007).

Esta estrutura de gel é denominada bifásica, com o ligante aluminossilicato e a água como as duas fases. O tempo de conversão entre a solução aquosa supersaturada de aluminossilicato em gel depende da composição do material de origem, da concentração da solução do ativador e das condições de síntese. Após o processo de gelificação, o sistema continua se reorganizando conforme as ligações da rede de gel aumentam, resultando na rede tridimensional de aluminossilicato comumente conhecida como geopolímero. A fase de nucleação do material aluminossilicato e a formação de espécies poliméricas depende principalmente dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos (por exemplo, condições de síntese como temperatura e mistura) e explica as duas primeiras etapas propostas por Glukhovsky (1959). O crescimento é a fase durante a qual os núcleos atingem um tamanho crítico e os cristais começam a amadurecer. Esses processos de desenvolvimento e reorganização das ligações de aluminossilicato determinam as características da microestrutura, o tamanho dos poros e a distribuição do material, que são cruciais na determinação de muitas propriedades físicas e químicas dos materiais geopoliméricos (DUXSON *et al.*, 2007).

Em comparação ao cimento Portland, o endurecimento (cura) dos geopolímeros é obtido pela polimerização de espécies de aluminato e silicato. Os geopolímeros são curados em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas, mas levam mais tempo para

atingir a pega final do que o cimento Portland (AGGOUN *et al.*, 2008). A cura inicial de geopolímeros à base de cinzas volantes ocorre em menos de um dia em temperatura ambiente, enquanto geopolímeros à base de metacaulim têm cura final em cerca de um dia, em temperatura ambiente (PALARETI *et al.*, 2016)(NATH; SARKER; RANGAN, 2015).

Várias tentativas foram feitas para reduzir o tempo de cura dos geopolímeros, por exemplo, aumentando a temperatura de cura (MO *et al.*, 2014)(MEHTA; SIDDIQUE, 2017), usando matérias-primas com maior teor de CaO (DIAZ; ALLOUCHE; EKLUND, 2010), ou adicionando vários compostos, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Entre todos os métodos descritos, o mais simples é o aumento da temperatura de cura. No entanto, a alta temperatura de cura e a cura rápida resultante podem levar a uma diminuição na densidade aparente e na resistência à compressão do geopolímero, e esta abordagem não é aplicável em ambientes onde a temperatura não pode ser controlada. Alternativamente, é possível produzir geopolímeros a partir de matérias-primas com alto teor de CaO. Estudos relataram que esta abordagem pode reduzir o tempo de pega porque o gel C-(A)-S-H é gerado junto com o geopolímero.

Apesar desta abordagem ser rápida, é necessário encontrar maneiras de melhorar a trabalhabilidade do composto. Além disso, é difícil controlar o tempo de cura. Desta forma, o uso de aditivos é uma abordagem mais prática para o controle do tempo de cura. A adição de compostos com  $\text{Ca}^{2+}$  em geopolímeros pode promover uma cura rápida e melhorar sua resistência à compressão. No entanto, o mecanismo de reação e os produtos finais da reação associados a esta abordagem não foram totalmente identificados, sendo objeto de estudo. Assim, o desenvolvimento de cimentos geopoliméricos depende dos tipos de matérias-primas, proporções de mistura, ativadores alcalinos e condições de cura.

## 1.2 OBJETIVOS

Os objetivos dessa pesquisa serão divididos em geral e específico, como descritos na sequência:

### 1.2.1 Objetivo geral

O principal objetivo dessa pesquisa foi avaliar o desempenho mecânico e a evolução microestrutural de um sistema geopolimérico a partir da ativação alcalina à temperatura ambiente de um metacaulim em função do teor de sódio.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo proposto foi necessário:

- Estudar a ativação por calcinação de um caulim padrão, pouco contaminado, para a síntese de uma pasta geopolimérica de referência.
- Avaliar o efeito da concentração de íons de sódio na geopolimerização da pasta de referência.
- Analisar as reações iniciais de geopolimerização à temperatura ambiente utilizando calorimetria isotérmica.
- Determinar a evolução com o tempo do comportamento mecânico e da microestrutura do sistema geopolimérico em função do teor de íons de sódio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é feito um levantamento histórico dos geopolímeros, bem como sua conceituação e os materiais utilizados para sua produção. Além disso, é feita uma breve revisão do seu comportamento mecânico em relação à variação de temperatura e ao surgimento da eflorescência.

### 2.1 HISTÓRICO DOS GEOPOLÍMEROS

Na década de 1950, o pesquisador Vitor Glukhovsky, da Ucrânia, propôs por meio de seus estudos em amostras de construções antigas um novo ligante desenvolvido por processos alcalinamente ativados. Vitor Glukhovsky foi o primeiro pesquisador a enfatizar que a partir de transformações geológicas de determinadas rochas vulcânicas em zeólitas ocorre a formação de rochas sedimentares em baixa pressão e temperatura (KATSIMICHA *et al.*, 2017).

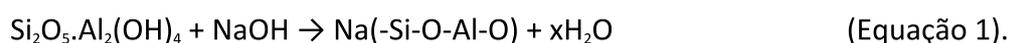
A partir de suas pesquisas, Glukhovsky sintetizou um material com propriedades cimentícias, rico em cálcio, em conjunto com fontes de aluminossilicatos, o qual atribuiu o nome de “Solo Cimento”; “solo” por sua semelhança com rochas naturais e “cimento” por possuir propriedades ligantes. Os primeiros “solos-cimentos” obtidos por Glukhovsky eram sintetizados utilizando resíduos industriais com grandes quantidades de álcali e aluminossilicatos moídos (KATSIMICHA *et al.*, 2017). Glukhovsky continuou com os trabalhos na área e em 1965 publicou pela primeira vez a denominação “cimentos alcalinos” em decorrência de substâncias naturais utilizadas como componentes (ROY, 1999).

Durante a década de 1970 muitos incêndios ocorreram na França e os resultados da perícia técnica realizada indicavam que após os incêndios algumas estruturas antigas permaneciam intactas, enquanto outras mais jovens entravam em colapso. Nesta mesma época, o cientista Joseph Davidovits iniciou suas pesquisas sobre materiais inorgânicos e passou a desenvolver um material sílico-aluminoso tridimensional com microestrutura de amorfa à semicristalina (DAVIDOVITS, 2002). Segundo Davidovits, trata-se de uma adaptação moderna dos processos de estabilização de solos caulíníticos ou lateríticos com cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ )

feita pelos antigos Romanos e Egípcios na confecção de peças estruturais (DAVIDOVITS, 1994).

Após estudos mineralógicos e químicos desenvolvidos com fragmentos de algumas Pirâmides do Egito e amostras de Jericó, Davidovits (1999) afirmou que os blocos utilizados para erguer as pirâmides não são de pedra calcária como se pensava e sim de um "concreto", feito a partir da mistura de pedregulhos de calcário caulínico oriundos de Gizé com NaOH, produzido in situ pela mistura de cal ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e água; enquanto que as pedras calcárias naturais são compostas por folhas fossilizadas dispostas paralelamente entre si, em camadas sedimentares.

Estudos de difração de raios X de amostras de cimentos antigos da Grécia, Chipre e Itália indicam que a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é a fase cristalina predominante nos cimentos antigos (LANGTON, 1984). Entretanto, um material amorfo (silicatos e aluminossilicatos) e um material criptocristalino (zeólita do tipo analcima,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) acompanham a microestrutura (DAVIDOVITS, 1987). Estudando a síntese de zeólitas, Davidovits pode constatar que a geoquímica dessas rochas ainda não havia sido sintetizada para produzir polímeros minerais inorgânicos (DAVIDOVITS, 2015). De posse dessas descobertas, e ainda a partir de algumas pesquisas existentes sobre a reação da caulinita com hidróxido de sódio (NaOH) entre 100 e 150 °C, na Equação (1) propôs a policondensação da sodalita hidratada e hidrossodalita, pela reação:



O cientista inicia a formulação de um novo cimento por meio da ativação da caulinita, baseado no princípio de produção dos cimentos antigos e na geoquímica e geossíntese de zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2015).

Em 1978, Joseph Davidovits propôs que ligantes poderiam ser produzidos por uma reação polimérica de líquidos alcalinos contendo silício e alumínio como matérias-primas de origem geológica ou por materiais como cinzas volantes e cinza de casca de arroz (DAVIDOVITS, 1999). Os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, que geralmente são à base de sódio ou potássio, sendo os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes combinados com silicato de sódio ou de potássio (WALLAH; RANGAN, 2006). Como a reação ocorre por meio do processo de polimerização, o pesquisador (DAVIDOVITS, 1999) decidiu nomear esta complexa classe de materiais como

"geopolímeros". Em 1979, os geopolímeros ou polissialatos foram descritos em patentes pela primeira vez.

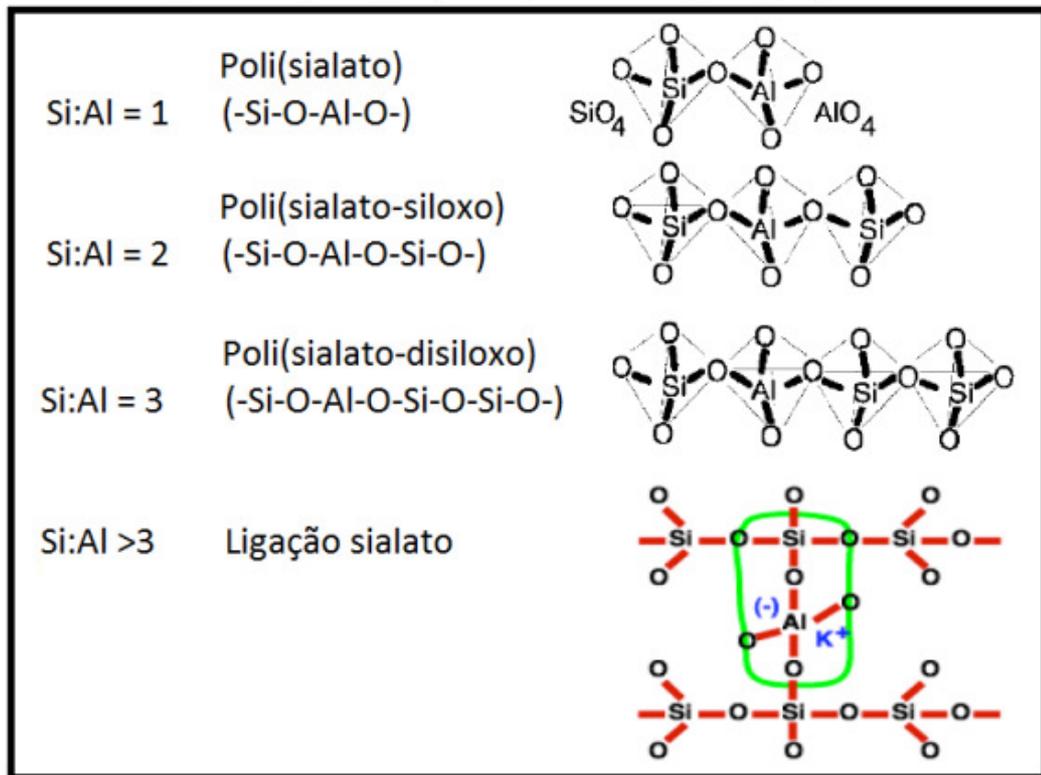
## 2.2 CONCEITO DE GEOPOLÍMERO

O geopolímero é um composto formado por uma fonte de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorfos e uma solução ativadora alcalina em formulações pré-determinadas. São materiais poliméricos inorgânicos com composição química semelhante às zeólitas, porém com microestrutura mista (amorfa à semicristalina). Foram então denominados "geopolímeros", "geo" para simbolizar a semelhança com materiais geológicos e "polímero" baseado na química dos sílico-aluminatos (BUCHWALD; DOMBROWSKI; WEIL, 2007). Os geopolímeros são também conhecidos por polissialatos (grande cadeia molecular constituída de silício, oxigênio e alumínio). Sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato (LEE *et al.*, 2016).

Os "polissialatos" abreviatura de poli-sílico-aluminatos (Si-O-Al), são formados por cadeias e anéis poliméricos com  $\text{Si}_4^+$  e  $\text{Al}_3^+$  em número de coordenação IV em relação ao oxigênio. A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geossíntese, para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994). A reação de geossíntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). Essa transformação baseia-se na organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) se alternam com os de alumínio (Al) em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. De acordo com a razão Si/Al, diferentes arranjos são formados (Figura 1).

As proporções entre Si/Al na rede não são menores do que 1; valores menores implicariam na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos e, de acordo com a Regra de Lowenstein, ligações entre Al-O-Al não são permitidas devido à repulsão eletrostática. A regra exige que cada um dos átomos de Al seja ligado por oxigênios a quatro átomos de Si; portanto, o valor entre Si/Al é sempre maior ou igual a 1. Os polissialatos podem ser distinguidos em: PS → Poli(sialato), PSS → Poli(sialato-siloxo) e PSDS → Poli(sialato-dissiloxo) (KOMNITSAS; ZAHARAKI, 2007).

Figura 1 - Classificação dos polissialatos.



Fonte: DAVIDOVITS, 2002.

Segundo Davidovits (1991), os geopolímeros não têm composição estequiométrica e compreendem estruturas amorfas à semicristalinas e sua fórmula empírica é descrita na Equação (2):

$$M_n [-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O \quad (\text{Equação 2}).$$

Onde,  $z$  é 1, 2 ou 3,  $M$  é um íon positivo,  $n$  é o grau de policondensação, e  $w$  possui um valor em torno de 7.

O fato de o alumínio apresentar coordenação IV em relação ao oxigênio cria uma carga negativa em desequilíbrio e, portanto, a presença de cátions metálicos (por exemplo,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) ocupando as cavidades da estrutura é essencial para neutralizar esse excesso de carga negativa (DAVIDOVITS, 1994). Quando  $z$  é dois, o polissialato é chamado poli-siloxo-sialato ou PSS. Quando  $M$  é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado poli-siloxo-sialato de sódio, Na-PSS, ou de sódio e potássio, Na, K-PSS. As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizadas de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser

dos seguintes tipos: polissialatos (-Si-O-Al-O)<sub>n</sub>, poli-siloxo-sialatos (-Si-O-Al-O-Si-O)<sub>n</sub> ou poli-dissiloxo-sialato (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)<sub>n</sub> (SILVA, 2000).

Hardjito *et al.* (2005) comentam que o último termo na equação revela que água é liberada durante a reação química em que ocorre a formação de polissialato. Essa água é expulsa da matriz do polissialato durante a cura e secagem das peças.

Nesse caso, a água não apresenta papel na reação química para a formação da matriz polissialato, apenas promove a trabalhabilidade para a mistura durante o manejo. De acordo com Dias (2001), a água no cimento polissialato (ou cimento geopolimérico) funciona, sobretudo, como agente dispersante, bem como meio de condução iônica. A água catalisa a polimerização e, posteriormente, pode ou não deixar a molécula. Concluída a polimerização, a água capilar e/ou adsorvida pode ser totalmente eliminada por aquecimento sem que haja efeito nocivo ao produto final.

O produto formado pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de sílica e alumina (DAVIDOVITS, 1987). A composição química dos materiais de geopolímero é similar à das zeólitas cristalinas, porém revela uma estrutura atômica amorfa (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Davidovits (1978) também propôs razões molares ideais para os geopolímeros, a partir do estudo de materiais puros produzidos em laboratório. Estas razões estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Razões molares para síntese de geopolímeros.

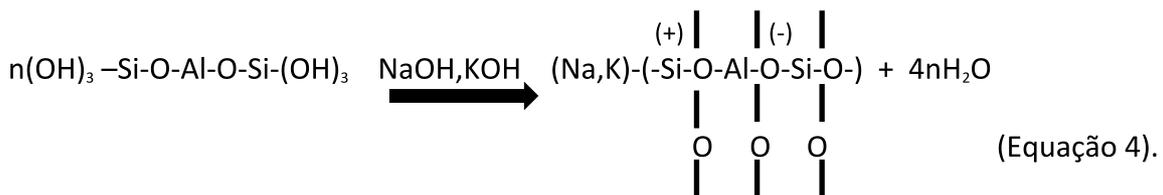
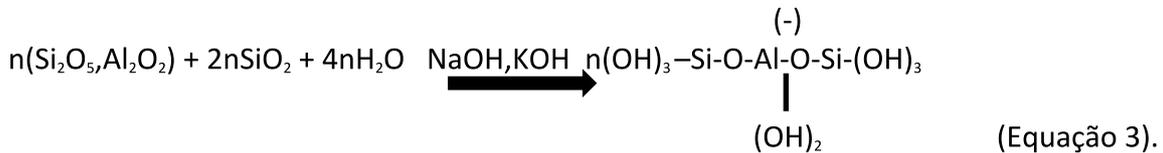
Razões molares	
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5 - 4,5
Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	0,2 - 0,48
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 - 1,6
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	10 - 25.

Fonte: Davidovits (1978).

O mecanismo de reação do geopolímero ou geopolymerização se dá pelo fenômeno exotérmico, devido à policondensação. Envolve a dissolução inicial, em que a solução alcalina não só hidrolisa a superfície do mineral, mas também dissolve uma pequena quantidade de Al e Si. Estes reagem com os íons silicatos já dissolvidos e polimerizam, por

reações de condensação, formando um gel que é transformado na estrutura final (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998).

Segundo Davidovits (1994) a reação de geopolimerização é exotérmica e pode ser esquematizada como apresentado nas Equações 3 e 4.



Na equação 4, percebe-se que água é liberada durante a reação. Esta não tem função na reação química, apenas fornece trabalhabilidade à mistura durante a manipulação. Esta água é removida da matriz no processo de cura e secagem

Assim, os geopolímeros são formados pela mistura de uma fonte de alumínio (que deve conter átomos em coordenação IV, V e/ou VI), uma fonte de silício (solução de silicato alcalino) e, finalmente, uma fonte de óxido de sódio e/ou potássio, proveniente de uma solução que seja concentrada por seus hidróxidos respectivos e da solução de silicato alcalino. Dessa forma, o que diferencia as estruturas formadas é basicamente a razão molar dos óxidos envolvidos na reação (BARBOSA, 1999). Os ligantes geopoliméricos são considerados aluminossilicatos álcali-ativados, que consistem de um componente sólido que contém  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de forma reativa (normalmente a reatividade é adquirida por ativação térmica), e uma solução ativadora alcalina de água, hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos ou sulfatos ou mistura destes (BUCHWALD; ZELLMANN; KAPS, 2011).

### 2.2.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento dos geopolímeros são basicamente fontes de aluminossilicatos e um ativador alcalino. Esses aluminossilicatos devem apresentar uma quantidade considerável de material amorfo, assim como tamanho

de partícula adequado. Já o ativador deve apresentar pH elevado o suficiente para conseguir dissolver a parcela amorfa do precursor sólido (LONGHI, 2015).

Longhi também afirma, que os precursores mais utilizados são o metacaulim, as escórias de alto-forno, as argilas calcinadas e as cinzas da queima do carvão mineral. Os ativadores mais comuns são os hidróxidos de sódio e potássio e os silicatos de sódio e potássio, além das fontes alternativas de silicatos.

### 2.2.2 Precursores

Existem parâmetros que precisam ser analisados na escolha da matéria-prima para produção dos geopolímeros, e que são considerados essenciais para o processo de polimerização, entre eles: teor de sílica reativa (amorfa), teor de fase vítrea e distribuição de tamanho de partículas. Alguns estudos demonstraram que alterações nas quantidades de Si e Al afetam significativamente as propriedades dos geopolímeros. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias-primas ativadas alcalinamente é importante, principalmente para determinação das composições para alcançar as propriedades desejadas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005).

Teoricamente, qualquer material que contém alumínio e silício em sua composição pode ser fonte sólida de aluminossilicato para a geopolimerização. Os minerais aluminossilicatos, que consistem de Al, Si e O, compõem mais de 75% da crosta terrestre, e são os mais abundantes. Certamente são a maior fonte existente no mundo (XU, 2002; XU et al., 2002).

Os principais materiais utilizados como precursores na produção dos geopolímeros são as escórias de alto-forno, as cinzas da queima do carvão mineral e as argilas calcinadas (XU, 2002; XU et al., 2002).

Vários pesquisadores utilizam argilas calcinadas como material precursor na produção dos geopolímeros. O argilomineral mais utilizado é o caulim que, a partir de ativação térmica, forma o metacaulim. O metacaulim é um material pozolânico amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 e 850 °C e moagem de argilas cauliníticas e caulins. Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ , que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação, transformando-se em

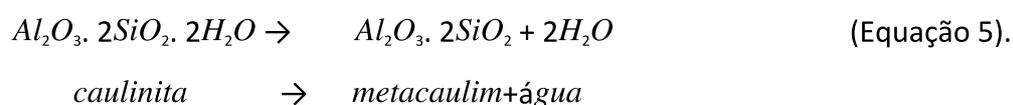
metacaulinita ( $Al_2Si_2O_7$ ), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estrutura predominantemente não cristalina e com elevada finura (Cunha et al., 2010).

Segundo Davidovits (1994), com a transformação do caulim em metacaulim o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas. Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e apresentar colorações variadas. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim de base.

Ao utilizar o metacaulim como fonte de aluminossilicatos, o geopolímero resultante é um material menos impuro e de mais fácil caracterização. São considerados "sistema-modelo", sem as complexidades introduzidas pelo uso de cinzas volantes, escórias e outras matérias-primas alternativas, devido às diversas fases amorfas e de difícil caracterização. A cinza volante, por exemplo, não é derivada de um material bem definido, e consiste de diversas fases cristalinas e vítreas (DUXSON *et al.*, 2005).

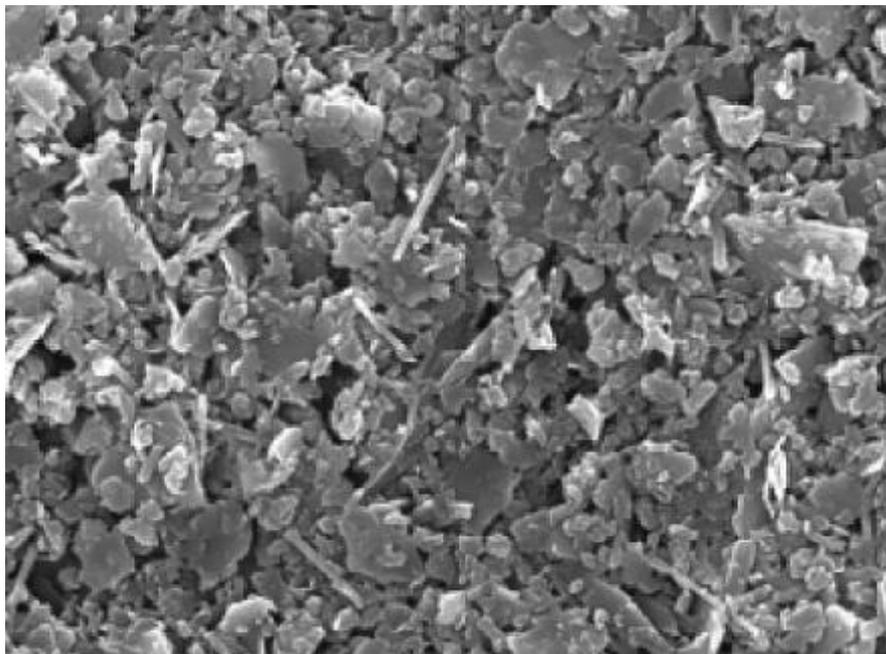
### 2.2.3 Metacaulim

O metacaulim (MK) é um mineral aluminossilicoso oriundo da calcinação de variados tipos de argilas, como as caulínicas e os caulins de alta pureza, conforme a Equação (5) a seguir. Durante a calcinação, ocorre o processo de desidroxilação, onde a caulinita produz o metacaulim e água (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011).



Na presença de água, o metacaulim, formado de sílica e alumina, reage com o hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento, para formar compostos com propriedades cimentícias (TIRONI *et al.*, 2012). A Figura 2 mostra a micrografia do metacaulim. A pureza do caulim afeta sua reatividade e a sua tonalidade. Desta forma, quanto menor for a quantidade de sílica e alumina, menor será a reatividade, e sua tonalidade será mais escura (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011). A composição química típica do metacaulim é observada na Tabela 2.

Figura 2 - Micrografia de partículas de metacaulim, ampliação 7500x.



Fonte: Dal Molin (2011)

Tabela 2 - Composição química do metacaulim.

<b>Constituintes</b>	<b>Teor (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	51,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23
CaO	2,00
MgO	0,12
Álcalis	0,53
Perda ao Fogo	2,01

Fonte: Dal Molin (2011).

#### 2.2.4 Ativadores alcalinos

Palomo et al. (1999) comentam que a álcali-ativação, muitas vezes chamada de geopolimerização, é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (parcialmente ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis) em um compósito bem compacto e cimentante. Van Jaarsveld et al. (1997) complementam que, para ocorrer a polimerização,

é necessário um meio fortemente alcalino para ser possível dissolver certa quantidade de sílica e alumina, assim como hidrolisar a superfície das partículas das matérias-primas. Este ambiente pode ser conseguido por meio do uso de soluções alcalinas, de forma simples ou combinada, denominadas ativadoras.

O ativador necessita de um componente alcalino na forma aquosa. Assim, os mais tradicionais são os hidróxidos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ) e os silicatos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ), podendo ainda utilizar carbonatos ou sulfatos (PROVIS; BERNAL, 2014). Normalmente se usam como ativadores a mescla entre silicatos (líquido ou sólido dissolvido em água) e hidróxidos (sólido com dissolução em água) (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005). O silicato da solução composta é uma fonte adicional de  $\text{SiO}_2$  ao sistema, enquanto que o hidróxido garante alta alcalinidade à solução (LIMA; SILVA; THAUMATURGO, 2005).

Pinto (2004) atribui ao hidróxido de potássio ou de sódio o papel de dissolver as matérias-primas e ao silicato de sódio o papel de ligante, apesar de não estar bem esclarecido qual o papel específico de cada componente do ativador. Em geral, são necessários hidróxidos e silicatos alcalinos com valores de pH superiores a 13 para ativar aluminossilicatos para síntese dos geopolímeros (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Na geopolimerização, a solução alcalina desempenha papel importante e efeito significativo no desenvolvimento de resistência mecânica. Sua escolha depende principalmente da reatividade e do custo dos materiais empregados (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

## **2.2.5 Comportamento mecânico dos geopolímeros**

A resistência à compressão dos geopolímeros é altamente influenciada pela relação Si/Al (OZER; SOYER-UZUN, 2015), pela concentração de hidróxido (WANG; LI; YAN, 2005), pela eficiência da geopolimerização (PROVIS, 2005), pelo tipo de cátion utilizado (XU *et al.*, 2001) e pelas condições de cura (YUAN *et al.*, 2016; VAN JAARSVELD, 2002).

Na síntese dos geopolímeros, a concentração de hidróxido de sódio afeta significativamente a resistência à compressão e a microestrutura dos geopolímeros (SOMNA *et al.*, 2011). A concentração de hidróxido de sódio na fase aquosa do sistema geopolimérico atua no processo de dissolução, bem como na ligação de partículas sólidas na estrutura final (PANIAS *et al.*, 2007). O uso de alta concentração de hidróxido de sódio leva a uma maior

dissolução dos materiais sólidos iniciais e aumenta a reação de geopolimerização e, portanto, maior resistência à compressão é alcançada (TEMUJIN; WILLIAMS; VAN RIESSEN, 2009).

Peng *et al.* (2015) afirmam que os geopolímeros fabricados com  $\text{Na}^+$  demonstraram maior resistência à compressão que os fabricados com  $\text{K}^+$ . A grande quantidade de poros observados em geopolímeros feitos com  $\text{K}^+$  foi considerada o fator determinante para a baixa resistência mecânica. O desenvolvimento da microestrutura dos geopolímeros depende das características da matéria-prima utilizada e dos parâmetros de produção, especialmente da concentração alcalina e da temperatura de cura (NATH *et al.*, 2016).

Zang *et al.* (2017) estudaram o papel dos cátions alcalinos ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) no processo de geopolimerização e no conseqüente desenvolvimento da resistência à compressão. Eles concluíram que a resistência à compressão dos geopolímeros é altamente dependente do cátion alcalino utilizado. Os compostos formados por  $\text{Na}^+$  apresentaram maior resistência à compressão em comparação com os produzidos com  $\text{K}^+$ , com as mesmas proporções de  $\text{Si}/\text{Al}$  e concentração de  $\text{M}^+$  ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ). Isto se deve ao fato de que: (1) a baixa tendência de dissolução de  $\text{K}^+$  pode deixar as partículas de metacaulim sem reagir e estas atuam como defeitos estruturais e; (2) as morfologias contínuas observadas nos compostos  $\text{Na}^+$  corresponderam a sistemas mecanicamente mais fortes.

Yuan *et al.* (2016) estudaram os efeitos da temperatura de cura e a variação da razão  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  na microestrutura e nas propriedades mecânicas de geopolímeros produzidos com metacaulim. Eles afirmam que a redução na relação  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  resultou em aumento na resistência à compressão e no módulo de elasticidade. Com o aumento das proporções molares  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ , a alteração mais proeminente é que a microestrutura se torna mais porosa, resultando em um declínio acentuado das propriedades mecânicas. Os pesquisadores atribuíram este fato às seguintes razões:

i) as concentrações de  $\text{OH}^-$  devem ser as que satisfaçam as necessidades mínimas para a ocorrência da geopolimerização. No entanto, o processo de geopolimerização pode ser inibido em concentrações de  $\text{OH}^-$  elevadas (alta alcalinidade). Um excesso da concentração de  $\text{OH}^-$  resulta na precipitação precoce do gel aluminossilicato, que pode impedir o contato e a reação entre as partículas de metacaulim e a solução ativadora alcalina e, assim, afetar o processo de reação subsequente, incluindo a difusão de grupos

iônicos e o rearranjo da microestrutura. Além disso, quando a relação  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  aumenta, o elevado teor de solução de silicato de potássio faz com que a pasta de geopolímero fique pegajosa, devido à natureza viscosa da solução de silicato de potássio. Portanto, maiores quantidades de solução de silicato de potássio podem inibir o processo de geopolimerização, reduzindo as propriedades mecânicas;

ii) a eflorescência é um problema na preparação de geopolímeros, uma vez que parece ser um dos aspectos de durabilidade mais prejudiciais desses materiais (BERNAL *et al.*, 2012). A taxa de eflorescência é influenciada pela interação química entre o  $\text{CO}_2$ , os produtos da reação, a solução de poros e o transporte de massa de  $\text{CO}_2$  para a estrutura porosa (ZIVICA e BAJZA, 2001). Um teor mais alto de álcali leva à carbonatação. Assim, a eflorescência do geopolímero aumenta gradualmente com o aumento do conteúdo alcalino, o que também contribui para a perda de resistência mecânica.

Além dos parâmetros, que influenciam a resistência mecânica dos geopolímeros, é interessante citar o seu elevado ganho de resistência nas primeiras idades. Mehta e Siddique (2017) estudaram concretos geopoliméricos fabricados com cinza volante em comparação com concretos de cimento Portland. Eles afirmaram que os concretos geopoliméricos atingem aos 3 dias 92% e aos 7 dias 97% da resistência à compressão aos 28 dias. Em contrapartida, o concreto de cimento Portland alcançou aos 7 dias 70% da sua resistência à compressão aos 28 dias. Os pesquisadores acreditam que esta vantagem dos geopolímeros seja interessante em aplicações em que uma elevada resistência inicial seja requerida, como, por exemplo, em peças pré-fabricadas e reparos e/ou reforços estruturais.

As propriedades dos concretos geopoliméricos como módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson e resistência à tração são similares às dos concretos de cimento Portland (HARDJITO *et al.*; 2005). Além disso, eles podem ser curados em temperatura ambiente, assim como os concretos convencionais (NATH e SARKER, 2014).

### **2.2.6 Comportamento dos geopolímeros a elevadas temperaturas**

Os geopolímeros pertencem a uma classe de materiais com propriedades cimentícias, que possuem um amplo potencial tecnológico, por ser possível incorporar em sua formulação matérias-primas naturais ou resíduos industriais. Apresentam elevada resistência térmica, mecânica e ao ataque químico (ZUDA, 2009).

Quando um geopolímero é usado em aplicações na construção civil, em que temperaturas elevadas podem ser esperadas, como em paredes e pisos adjacentes a máquinas de calor, sua estabilidade volumétrica, estabilidade de suas fases e resistência a altas temperaturas desempenham papel significativo (ZUDA, 2009).

Em geral, os ativadores alcalinos baseados em sódio são comumente utilizados devido à sua grande disponibilidade, baixo custo e alta reatividade (PROVIS *et al.*, 2014), mas para aplicações em alta temperatura, o hidróxido e silicato de potássio são preferíveis (BARBOSA e MACKENZIE, 2003; LIZCANO, 2012).

Embora os geopolímeros exibam características diferentes, tais como matérias-primas e parâmetros de preparação, apresentam alto potencial para uso como refratários ou isolantes de calor (PROVIS *et al.*, 2014).

### **2.2.7 Eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim**

Eflorescências são considerados depósitos salinos os quais formam-se na superfície do material, decorrentes da migração e evaporação de soluções aquosas salinizadas. A água age como agente mobilizador dos sais formando as eflorescências. De acordo com Kaczmarek (2019), podem dividir as eflorescências em dois grupos: em eflorescências e subeflorescências (criptoflorescências). Nas subeflorescências (criptoflorescências) os depósitos salinos aparecem sob a superfície da peça, por isso, não visíveis, logo nas eflorescências tem formação de depósitos salinos na superfície dos geopolímeros. As eflorescências podem ocasionar tanto a deterioração microestrutural nas zonas próximas a superfície como também causar degradação estética no produto. Havendo um contraste de cores na superfície. Já nas subeflorescências pode haver problemas mais graves causando prejuízos à resistência e durabilidade das peças (KACZMAREK, 2019). O aparecimento da eflorescência, além de problemas de aparência, também pode levar a destruição da microestrutura diminuindo a durabilidade do material (KACZMAREK, 2019). Ainda segundo Kaczmarek (2019), eflorescência é gerada pela remoção salina de cristais de solução salgada saturada, em direção à superfície de um material. Na presença de água, portanto, eles são removidos e conduzidos para a superfície. A eflorescência aflora com os compostos solúveis em água, que se derivam dos materiais do substrato, migram através do substrato até a superfície onde tem reações com os compostos do meio ambiente ou

estados de hidratação para formar grupos visíveis. Existem alguns fatores para a ocorrência da eflorescência como por exemplo, precisam existir, sais solúveis nos materiais ou em seus componentes, existência de água e pressão hidrostática necessária fazendo com que a solução migre para a superfície. O surgimento da eflorescência pode ser condicionado por algumas circunstâncias do material como:

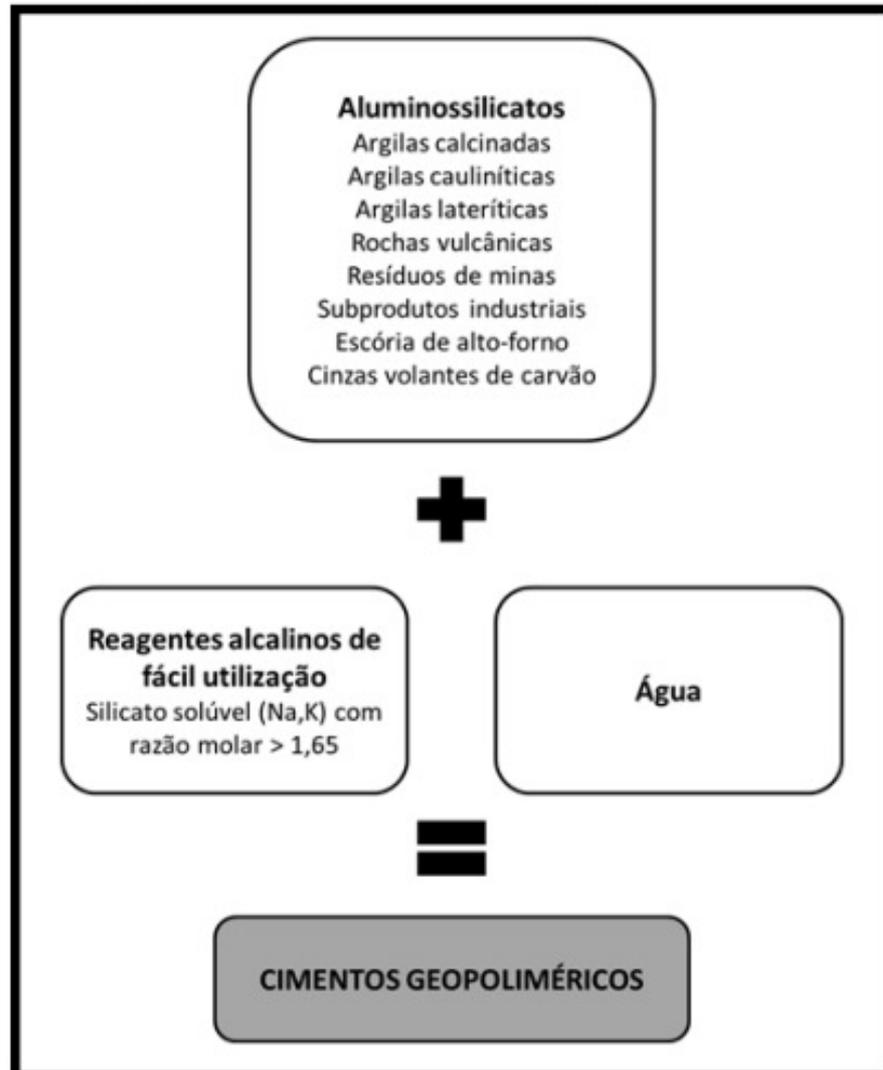
- a) Produto muito compacto com rede capilar fina;
- b) Existência de laminações;
- c) Material úmido, não saturado de umidade;
- d) Possibilidade de absorção de sulfato de cálcio, magnésio e sódio a partir de fontes externas.

Pode afirmar que os subjacentes mecanismos para a formação da eflorescência dos materiais abrangem um conjunto de procedimentos que levam à deposição de sais brancos no exterior dos geopolímeros e que o processo de carbonatação, reação química primária, envolve a dissolução e difusão de  $\text{Ca}^{2+}$ , dissolução do  $\text{CO}_2$  atmosférico na superfície líquida e a precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) durante a secagem. O surgimento de eflorescências reduz a qualidade do geopolímero ocasionando um sério problema, visto que influencia nas propriedades e estéticas do produto.

### 2.3 CIMENTO GEOPOLIMÉRICO

O cimento geopolimérico é um material inovador e alternativo ao cimento Portland, obtido a partir de matérias-primas de baixo custo, com possível emprego de resíduos industriais, e processamento com reduzida emissão de  $\text{CO}_2$ , contribuindo para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa (DAVIDOVITS, 2013). Para estudar o cimento geopolimérico é necessário um material aluminossilicato e um reagente alcalino, conforme Figura 3, (solução de silicato de sódio, Na, ou silicato de potássio, K, com razão molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O} > 1,65$ , onde "M" é Na ou K) (DAVIDOVITS, 2013).

Figura 3 - Composição de cimento geopolimérico.



Fonte: Adaptado de Davidovits (2013).

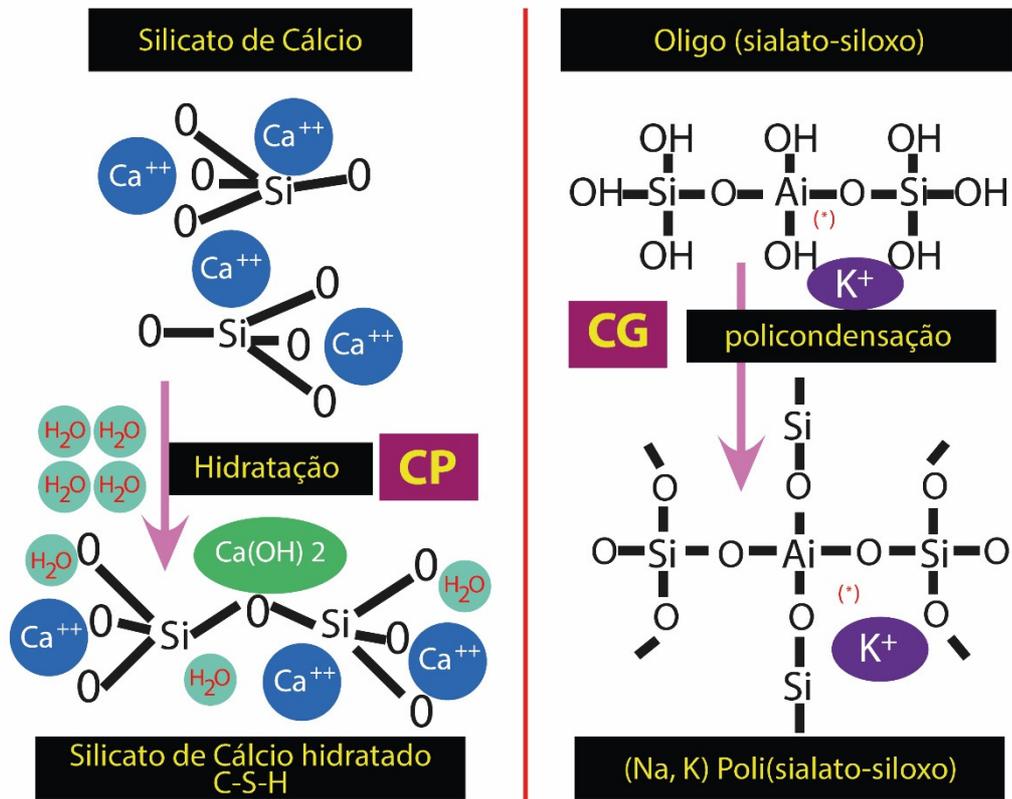
Após a reação, origina-se uma rede tridimensional de cadeias de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  em número de coordenação IV com o oxigênio (4 íons de oxigênio ao redor de cada um dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) (PINTO, 2006).

Opostamente ao cimento Portland, onde a água dá início à reação de hidratação para formar os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que são responsáveis pela resistência da matriz, os geopolímeros usam da policondensação, dos precursores da sílica e da alumina e um alto teor alcalino para obter resistência estrutural, formando o aluminossilicato hidratado, Figura 4 (ELYAMANY; ELMOATY; ELSHABOURY, 2018).

Conforme Vassalo (2013), a formação de geopolímeros ocorre pelo fenômeno exotérmico, devido à policondensação. O processo de dissolução de Al e Si no meio alcalino,

por meio da condensação, forma um gel, altamente reativo, de rede tridimensional de estrutura sílico-aluminato. Conforme Santa (2016), a reação de policondensação (essencial para que ocorra a geopolimerização) acontece como na maioria das zeólitas, entretanto, com rápido endurecimento.

Figura 4 - Diferença entre a reação do CP e do CG.



Fonte: Adaptado de Davidovits (2013).

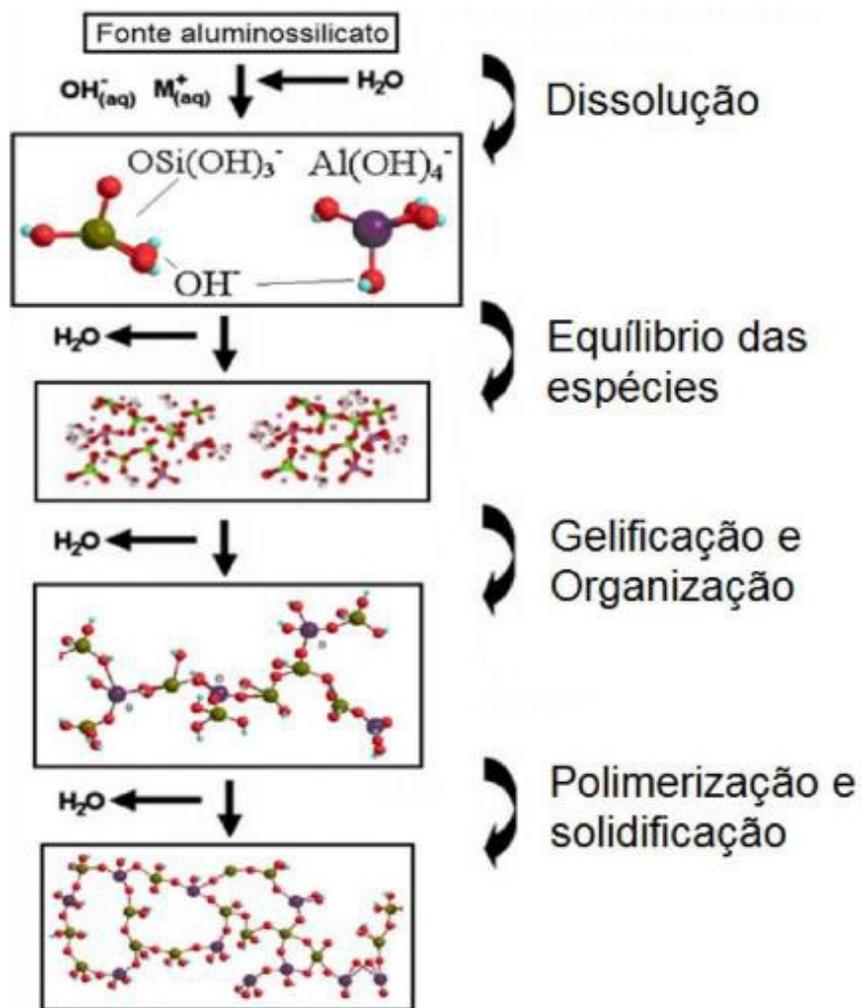
A geopolimerização ainda não está bem definida, vários estudos ainda pesquisam as reais razões pelas quais se formam os polímeros inorgânicos. Devido à complexidade dos geopolímeros, detalhar as fases da geopolimerização é um processo difícil. De uma maneira geral, o processo de geopolimerização abrange a reação química com modificação na estrutura da matéria-prima original. Basicamente, a ativação dos geopolímeros contempla as seguintes etapas de reações: destruição, coagulação, condensação e cristalização (SANTA, 2016).

Primeiramente, ao misturar os aluminossilicatos amorfos junto com o ativador alcalino, inicia-se a dissolução, devido à alta alcalinidade, deixando assim, os íons de Al e Si livres. Após isso, as espécies se disseminam na solução e começam novas ligações. A união

dos monômeros, de silício e alumínio, junto com oxigênio dá origem aos anéis de polímeros, condensando-os e precipitando-os em forma de gel. Quando todo o material disponível na reação se organiza, formando os polissialatos e impedindo que novas reações iniciem, acontece o processo final de endurecimento da estrutura geopolimérica, conforme Figura 5 (SANTA, 2016).

Conforme Singh e Singh (2019), no modelo conceitual para a formação de geopolímeros (Figura 5), a dissolução da alumina e da sílica acontece em meio alcalino, geralmente compostos de hidróxidos e silicatos de Na e K. A troca entre as espécies e a reorganização conduzem à formação do gel geopolimérico.

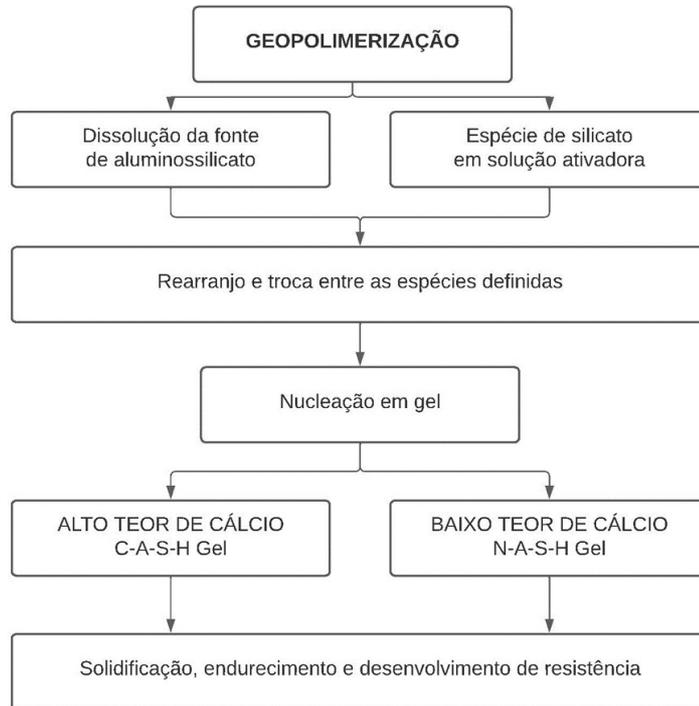
Figura 5 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Duxson et al. (2007).

Esta formação de gel pode ser dividida em dois grupos dependendo da composição química dos precursores, conforme Figura 6.

Figura 6 - Modelo conceitual da formação dos géis N-A-S-H e C-A-S-H.



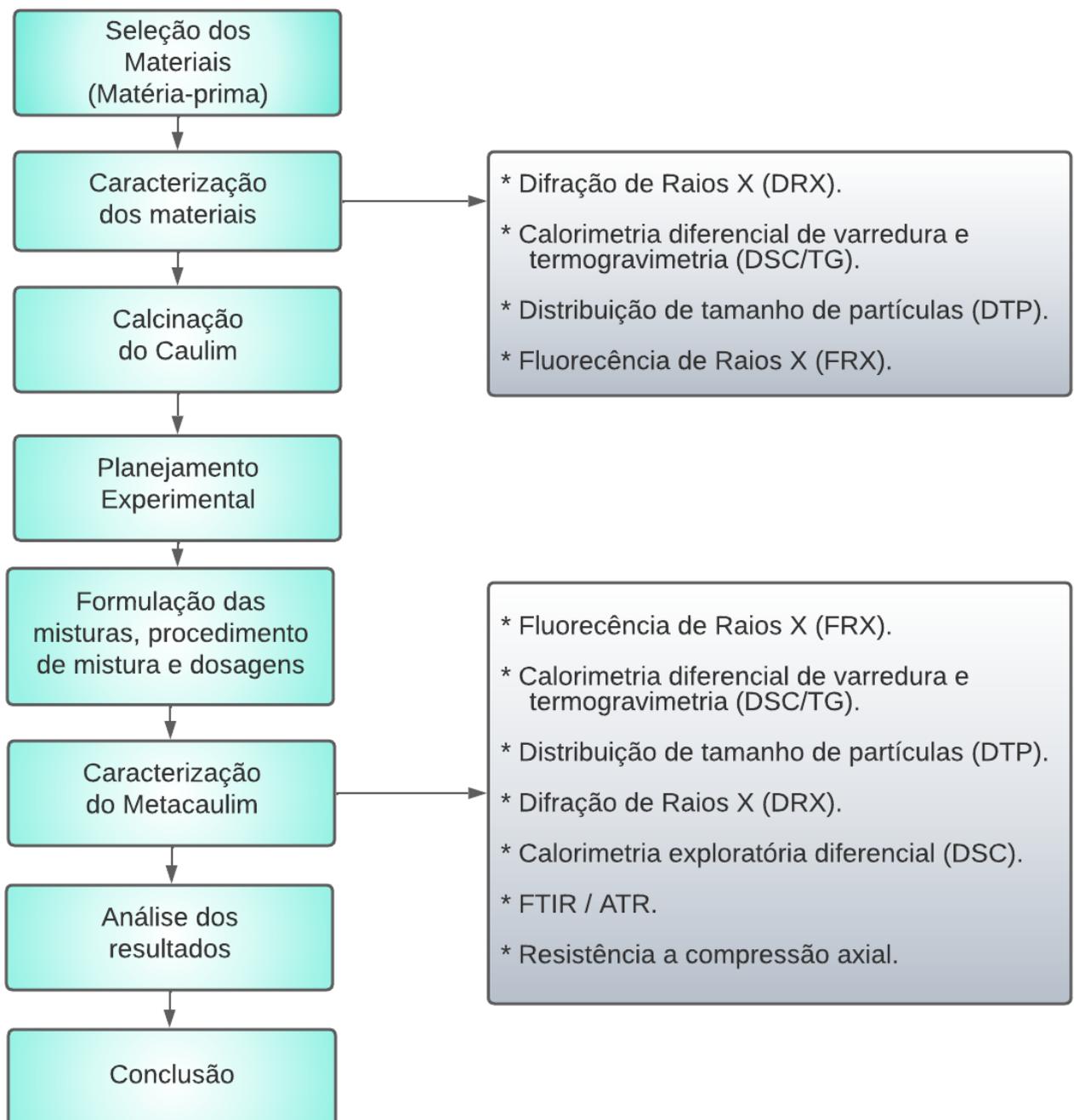
Fonte: Adaptado de Singh e Singh (2019).

Quando o precursor tiver alto índice de cálcio, como a escória granulada de alto forno, será produzido um gel do tipo C-A-S-H, e quando o índice de cálcio for baixo, como exemplo a cinza volante e o metacaulim, será produzido um gel do tipo N-A-S-H. A solidificação e o endurecimentos desses géis que formam o geopolímero são responsáveis pelo desenvolvimento da resistência (SINGH; SINGH, 2019).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com o objetivo do presente estudo, as etapas dessa pesquisa são mostradas no fluxograma da Figura 7, que detalha as atividades que foram realizadas. O procedimento experimental foi realizado no laboratório do Grupo de Materiais Cerâmicos (GMC), localizado no Parque Científico e Tecnológico (i-parque) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

Figura 7 - Fluxograma da pesquisa científica



### 3.1 SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados foram obtidos, em sua maioria, de fornecedores e empresas locais. O caulim utilizado como fonte do metacaulim foi fornecido pela empresa colorifício Esmalglass Itaca Group (Morro da Fumaça). O material já se encontrava seco e finamente moído.

Como ativadores foram utilizados o silicato de sódio, fornecido pela empresa MQB Química (Criciúma), e o hidróxido de sódio, fornecido pela empresa Furlab Artigos para Laboratórios (São Paulo).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O caulim utilizado foi caracterizado quanto a sua composição química, composição mineralógica, distribuição de tamanho de partículas e comportamento térmico, para determinar qual o tratamento térmico seria necessário para sua calcinação. O metacaulim obtido da calcinação do caulim foi caracterizado quanto às mesmas propriedades.

#### 3.2.1 Espectrometria de difração de raios X (DRX)

Esta técnica permite analisar o grau de cristalinidade e amorfismo do material, permitindo a identificação de fases quanto ao seu arranjo atômico e sua quantificação, desde que em concentração adequada. O ensaio consiste na incidência de feixes de raios X monocromáticos sobre o material, e a quantificação é feita pela correlação de picos com uma concentração padrão conhecida (ADAMS, 2017).

A análise de DRX foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do i-dt/UNESC, em um difratômetro de raios X (Shimadzu XRD-6000), goniômetro  $2\theta$ , radiação  $K\alpha$  com tubo de cobre de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å. O passo realizado nas análises foi de 2 °/min. O intervalo de medição foi de 10° a 80°, com tensão de 25 kV e corrente de 25 mA. As amostras para o ensaio foram secas em temperatura ambiente.

No caso do metacaulim esta técnica de caracterização permite a identificação de fases residuais presentes, ou seja, no grau de amorfização após calcinação e minerais

residuais ainda presentes. Em geral, o metacaulim apresenta o caulim desidratado (calcinado) como a fase mineral mais abundante  $Al_2Si_2O_5$ , não identificável pela técnica de DRX. Entretanto, pode apresentar traços de caulim não calcinado,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , e outros minerais com baixos teores tais como a flogopita,  $KMg_3Si_3AlO_{10}(F, OH)_2$ , hematita,  $Fe_2O_3$ , Ilmenita,  $FeTiO_3$ , e sílica livre na forma de quartzo,  $SiO_2$ . O metacaulim de baixa (ou média) reatividade pode apresentar ainda outros minerais além destes, e menores teores de caulim calcinado.

O metacaulim é classificado pelo nível de reatividade com o cimento Portland em função do nível de amorfização e quantidade de impurezas. Quanto maior o amorfismo e quanto menor o teor de impurezas e materiais inertes, mais reativo o metacaulim é considerado (DAVIDOVITS, 1999).

### 3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria (DSC/TG)

Considerada uma técnica termo analítica baseada na avaliação do calor resultante de transições exotérmicas e endotérmicas, o DSC/TG resulta em propriedades físicas e térmicas dos materiais como: capacidade térmica, calorimetria, reações e mudanças de fases (ARMIJO, 2003).

A termogravimetria é uma técnica que determina a variação da massa de uma amostra em função do aumento da temperatura, onde essa variação pode ocorrer devido a fatores, tais como: evaporação, decomposição, oxidações, entre outras. Neste método, a diferença de massa é apontada por uma balança de precisão, enquanto a temperatura registrada do material é anotada como os sinais aferidos em função do tempo (TG ou sinal DTG) (MOUKHINA, 2014).

Para os ensaios de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria, o caulim e o metacaulim foram estudados em alta temperatura.

Em um primeiro momento, o ensaio de DSC/TG foi realizado com o caulim comercial, e após sua calcinação foi analisado o metacaulim obtido. Foi usada uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  em cadinho de alumina utilizando atmosfera de ar sintético e fluxo de ar de  $80\text{ mL/min}$ , a massa de amostra para cada ensaio foi de  $13 \pm 1\text{ mg}$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais do i-dt/UNESC e o equipamento utilizado é da marca Netzsch, modelo STA 449 Jupiter.

### **3.2.3 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)**

Esta técnica de caracterização por difração a laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difratada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas pequenas dispersam a luz em grandes ângulos em relação ao feixe de laser, e partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos (MALVERN, 2016).

A DTP é uma técnica de caracterização utilizada para aferir os tamanhos das partículas e a sua distribuição na amostra ensaiada. Esta técnica foi utilizada nesta pesquisa para caracterizar a distribuição do tamanho de partícula do caulim e do metacaulim obtido, utilizando-se um analisador da marca CILAS, modelo 1064, com o uso de poliacrilato de sódio como agente dispersante, permitindo medir intervalos de tamanhos de partículas de 0,04 a 500  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.4 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

A composição química do caulim e do metacaulim foi obtida pelo ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X, onde são induzidas transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, por meio de radiações eletromagnéticas. Estas transições resultam na emissão de raios X que identificam e quantificam os elementos atômicos presentes na amostra, esta identificação é feita sob a forma de óxidos e os resultados são apresentados em dados de porcentagem relativa (LIMA, 2010).

Para a realização desta técnica, foi utilizado um equipamento do tipo espectrômetro de raios X da marca Panalytical, modelo Axios Max, por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). O ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do Instituto SENAI de Tecnologia Cerâmica da cidade de Criciúma/SC, e as amostras foram preparadas por fusão em tetraborato de lítio.

O ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X é considerado muito importante para determinação dos elementos presentes, bem como a estimativa das porcentagens dos óxidos mais estáveis formados por estes elementos presentes na grande

maioria dos materiais cerâmicos, incluindo o metacaulim, tais como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ .

### 3.3 CALCINAÇÃO DO CAULIM

Conforme revisão da literatura (Cap.2 item 2.2), para síntese dos geopolímeros é necessária uma fonte de aluminossilicato (neste caso o caulim) com reatividade adequada, dada por uma estrutura amorfa e tamanho de partículas adequado. Como o caulim tem estrutura cristalina e hidratada (ver item 4.1), foi necessária a calcinação do mesmo para obter uma estrutura amorfa, adequada à geopolimerização.

A calcinação do caulim foi realizada em um forno rotativo da marca Fortelab, com dimensões de  $\varnothing 80 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$  a uma temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , com a rotação em sentido horário de 10 rpm, em uma inclinação de  $3^\circ$  com alimentação de 13,50 g/min. Esta configuração foi definida após vários testes preliminares de calcinação, até se obter um metacaulim adequado para geopolimerização (ver item 4.1).

### 3.4 DEFINIÇÃO DO SISTEMA GEOPOLIMÉRICO POR PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Por definição, planejamento experimental é um procedimento no qual alterações propositais são feitas nas variáveis de entrada de um processo, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofrida pela variável de resposta, bem como as razões de sua alteração (Cochran, 1985).

Como o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho mecânico e a evolução microestrutural de um sistema geopolimérico a partir da ativação alcalina à temperatura ambiente de um metacaulim em função do teor de sódio, a etapa de calcinação mostrou-se fundamental para se obter tal objetivo.

Para a composição da pasta geopolimérica foi utilizado planejamento experimental de misturas com restrições, onde os fatores de entrada foram as quantidades, em massa (%), de metacaulim (MK), hidróxido de sódio (NaOH), e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Os intervalos máximos e mínimos dos percentuais de cada componente foram definidos em função das razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ , e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  definidas principalmente por Davidovits (2002), e em função do trabalho de Pelisser *et al.* (2012). As restrições para o hidróxido de sódio foram 4 – 6%, para o MK 38 – 44%, e para o silicato de sódio 52 – 56%,

todos valores em massa. Com estas restrições foram obtidas 05 formulações utilizando um planejamento simplex centroide mostrado na tabela 3. As restrições foram definidas a partir das referências citadas e em função de pré-testes de trabalhabilidade das pastas (ver item 3.5).

Tabela 3 – Composição da pasta geopolimérica (% massa).

<b>Amostra</b>	<b>NaOH</b>	<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>MK</b>
1 V	6	56	38
2 V	4	52	44
3 V	4	56	40
4 V	6	52	42
5 C	5	54	41

Fonte: Do autor (2023).

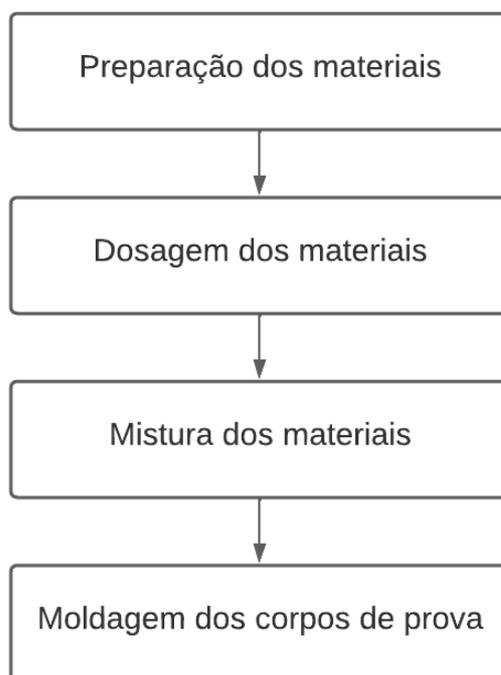
### 3.5 PRODUÇÃO DA PASTA GEOPOLIMÉRICA

Com base no planejamento experimental, a seguir descreve-se a produção das pastas geopoliméricas. Foram desenvolvidas cinco amostras conforme a tabela 3. Como fonte de aluminossilicato foi utilizado o caulim calcinado (metacaulim) e como ativadores foram utilizados silicato de sódio alcalino (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), e hidróxido de sódio (NaOH).

#### 3.5.1 Produção e moldagem das pastas geopoliméricas

A produção das pastas geopoliméricas foi feita seguindo algumas etapas, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Etapas do processo da produção da pasta geopolimérica.



Fonte: Do autor (2023).

A produção das pastas geopoliméricas foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente foi efetuada a dosagem dos componentes em uma balança laboratorial (Shimadzu modelo BL 3200H) com capacidade máxima de 3.200 g, devidamente calibrada. A dosagem de cada componente foi efetuada de acordo com a tabela de formulações para cada composição (tabela 3).

Após os componentes estarem devidamente dosados, procedeu-se com a mistura da solução ativadora alcalina em uma argamassadeira mecânica/elétrica (Solocap Geotecnologia Rodoviária) com motor de 3 HP e uma cuba em inox com capacidade para 5 litros. Foi adicionado primeiro o silicato de sódio e com o equipamento na rotação máxima ( $285 \pm 10$  rpm) foi adicionado o hidróxido de sódio, e a mistura permaneceu em agitação durante 4 minutos. Sem parar a agitação da mistura, porém reduzindo a rotação em 30% ( $200 \pm 10$  rpm), foi acrescentado o metacaulim, permanecendo a mistura em agitação durante 10 minutos.

Antes do geopolímero ser vertido nos moldes dos corpos de prova, aplicou-se nos mesmos um desmoldante (Vedacit do Nordeste) para uma melhor desforma.

Para cada formulação, foram fabricados 3 corpos de prova para o ensaio de compressão axial nas respectivas idades de 14, 28 e 60 dias. Foram usados corpos de prova

cilíndricos em polipropileno com dimensões externas de  $\varnothing$  29 mm  $\times$  70 mm, para cada formulação foram 3 corpos de prova por idade de ensaio. Após o geopolímero ser vertido no molde, aplicou-se 12 golpes para o adensamento do material, em uma única camada, usando uma haste plástica rígida circular com diâmetro de 3,5 mm e comprimento de 150 mm.

Por fim, após o processo de síntese geopolimérica estar finalizado, os moldes dos geopolímeros foram cobertos com um filme plástico para que nos primeiros dias não houvesse a perda de água, não comprometendo o processo de geopolimerização, sendo acondicionados para cura em temperatura ambiente. No sétimo dia foram desmoldados e deixados totalmente submersos em água, fornecida pela concessionária local, permanecendo assim até as idades de realização dos ensaios.

### 3.6 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

Para a caracterização das pastas geopoliméricas, foram utilizados as seguintes técnicas:

#### 3.6.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para os ensaios de calorimetria exploratória diferencial das pastas geopoliméricas, foram estudados os materiais em temperatura constante.

Os ensaios foram realizados com o geopolímero para as 5 diferentes misturas do planejamento experimental nas suas primeiras 24 horas. Esta técnica foi realizada no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados, LAPPA, no i·dt/UNESC, sendo utilizado o equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius. A massa das amostras para cada ensaio foi de  $13 \pm 1$  mg, acondicionada em cadinho de alumínio lacrado com a tampa furada. Foi usado o modo isotérmico à temperatura constante de 25 °C em atmosfera inerte de nitrogênio nas primeiras 24 horas da pasta geopolimérica.

#### 3.6.2 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para identificar as ligações químicas presentes nas amostras e para identificar a ligação química que comprova a formação dos geopolímeros (SPRICIGO, 2017), identificada em intervalo de número de onda de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $3.500\text{ cm}^{-1}$ .

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do i-dt/UNESC, onde foi utilizado um espectrômetro de FTIR da marca Bruker, modelo TENSOR II. A análise foi realizada diretamente sobre a amostra, com varredura em MIR com intervalo de  $3500$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Os ensaios de FTIR foram realizados nas 05 primeiras horas para cada mistura de pasta geopolimérica, e também após 60 dias de idade.

### **3.6.3 Resistência à Compressão Axial**

A resistência à compressão de um material pode ser obtida pelo ensaio de compressão uniaxial, que consiste na aplicação de duas forças de compressão sobre o mesmo eixo, concentradas e opostas, em um material cilíndrico. As forças atuantes no ensaio geram tensões ao longo do diâmetro do corpo de prova cilíndrico (DE SOUSA, 2013).

Para determinar a resistência à compressão dos corpos de prova dos geopolímeros desenvolvidos, os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos do i-dt/UNESC, em uma máquina de ensaios universal da empresa EMIC Equipamentos de Sistemas de Ensaio Ltda., modelo DL 10000, sem pré-carga sendo aplicada uma taxa de carregamento de  $0,6\text{ kN/s}$  até a ruptura com carga uniforme, contínua e sem choque com velocidade de  $1\text{ mm/min}$ .

Para garantir a adequada determinação da resistência à compressão axial das pastas geopoliméricas, assegurando que a distribuição de carga na área de contato com os pratos da prensa fosse satisfatória, foram utilizados pratos metálicos com revestimento de neoprene de dureza shore 70, e espessura de  $10\text{ mm}$ . Este método de regularização da superfície em corpos de prova é regulamentado pela ASTM C 1231 (2000). O sistema final consistiu de um disco de neoprene em cada face do corpo de prova, sendo confinado pelos pratos metálicos. Foram ensaiados 03 (três) corpos de prova de cada composição para cada idade, sendo as idades de 14, 28 e 60 dias, em um total de 09 (nove) corpos de prova de cada composição.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo são apresentados de acordo com o fluxograma da Figura 7, que detalha as atividades que foram realizadas. Inicialmente é apresentada a caracterização do caulim e do metacaulim obtido a partir da calcinação deste. Em seguida, os resultados de caracterização das pastas geopoliméricas.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO METACULIM

É apresentada a caracterização do caulim como fornecido, e do metacaulim obtido após sua calcinação. Os demais materiais, silicato de sódio (tabela 4) e hidróxido de cálcio (tabela 5), não foram caracterizados, e foram utilizadas as informações dos fornecedores. Deve-se ressaltar que o metacaulim foi obtido após estudos prévios de calcinação do caulim utilizando um forno rotativo de laboratório (ver descrição na seção 3.3).

Tabela 4 – Composição química Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
$\text{Na}_2\text{O}$	8,60
$\text{SiO}_2$	27,70
Relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	3,20
Teor de sólidos	36,3

Fonte: MQB Chemical S.A.

Tabela 5 – Composição química hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ).

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
Hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ )	99,17
Carbonato de sódio	1,00
Cloretos ( $\text{Cl}$ )	0,015
Ferro ( $\text{Fe}$ )	0,001
Metais pesados ( $\text{Pb}$ )	0,002
Precipitados por $\text{NH}_4\text{OH}$	0,02
Sulfatos ( $\text{SO}_4$ )	0,003

Fonte: Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda

#### 4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Como precursor, o caulim utilizado como fonte do metacaulim foi fornecido pela empresa Esmalglass (grupo Itaca Brasil). É um aluminossilicato hidratado e cristalino, que na pasta geopolimérica é a principal fonte de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). É um material puro com baixos teores de contaminações por outros elementos químicos, como descrito na composição química da Tabela 6. Os principais contaminantes são  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,31%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,40%), e  $\text{MgO}$  (0,12%).

Os caulins puros, principalmente os brasileiros, são compostos por caulinita, com fórmula estequiométrica  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , onde  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 46,5\%$ , e  $\text{H}_2\text{O} = 14,0\%$  (LUZ *et al.*, 2008). A análise química do caulim mostra sua pureza, pois os teores de alumina, sílica, e água aproximam-se dos valores estequiométricos para a caulinita. A soma das impurezas é menor que 1% em massa.

Tabela 6 - Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o caulim.

Elementos	Teor (% massa)
$\text{SiO}_2$	46,26
$\text{Al}_2\text{O}_3$	39,31
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,31
$\text{K}_2\text{O}$	0,40
$\text{MgO}$	0,12
$\text{TiO}_2$	0,05
$\text{Na}_2\text{O}$	0,05
$\text{CaO}$	0,05
$\text{MnO}$	0,05
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,09
Perda ao fogo	13,45

Fonte: Do autor (2023).

A calcinação do caulim foi realizada em um forno rotativo a uma temperatura de 800 °C, com alimentação de 13,5 g/min. O objetivo da calcinação foi remover a folha de hidroxila da estrutura do caulim, dada pelo teor de  $\text{H}_2\text{O}$  identificado na análise química do material, e assim torná-lo um aluminossilicato reativo, adequado ao processo de geopolimerização. Após calcinação foi analisada a composição química do metacaulim, conforme Tabela 7.

A calcinação não alterou o teor médio dos óxidos contaminantes do caulim, as concentrações foram levemente modificadas pela eliminação da hidroxila, dada pela redução do percentual de perda ao fogo, de 13,5% para o caulim, para 0,4% para o metacaulim. Desta forma, a etapa de calcinação foi bem-sucedida, em relação à perda ao fogo, desidroxilação do mineral. Para Duxson *et al.* (2005) e Jimenez *et al.* (2006), a fórmula estequiométrica de um metacaulim puro é de 54,1% de sílica e 45,9% de alumina. Desta forma, a composição química do metacaulim obtido pela calcinação do caulim Esmalglass é muito próxima à estequiométrica, cumprindo-se assim o primeiro objetivo deste trabalho, ou seja, a obtenção de um metacaulim padrão para geopolimerização.

Tabela 7 – Análise química, obtida por fluorescência de raios X, para o metacaulim.

<b>Elementos</b>	<b>Teor (% massa)</b>
SiO <sub>2</sub>	53,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39
K <sub>2</sub> O	0,46
MgO	0,15
TiO <sub>2</sub>	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,05
CaO	0,05
MnO	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11
Perda ao fogo	0,39

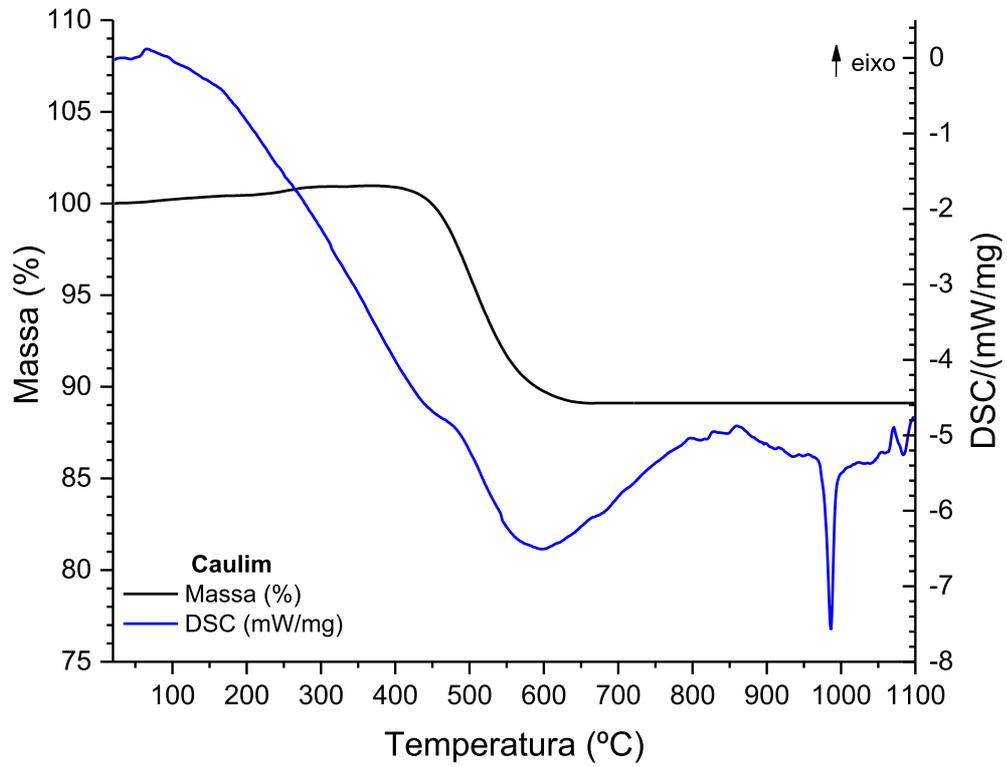
Fonte: Do autor (2023).

#### **4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura e Termogravimetria (DSC/TG)**

Ao final da calcinação, o metacaulim foi submetido ao ensaio de calorimetria (DSC) e termogravimetria (TG), para avaliação da efetividade da desidroxilação do caulim, conforme figura 10.

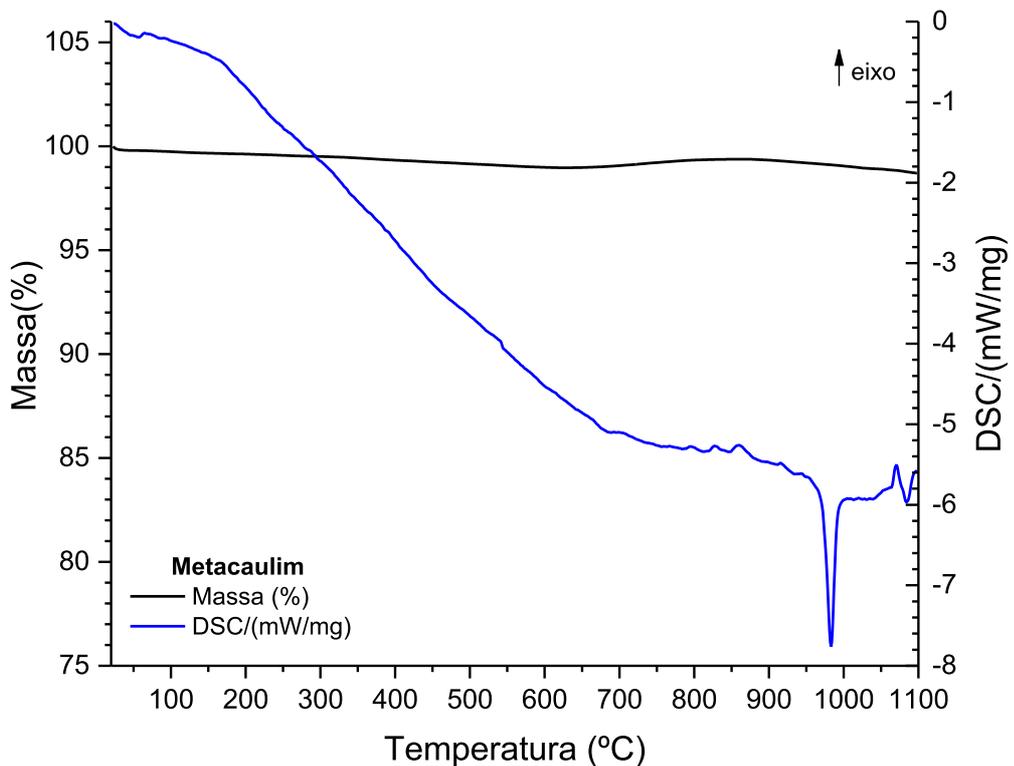
Com a finalidade de comparativos, foi submetido aos mesmos ensaios o caulim, nesse caso os ensaios foram feitos com o material recebido diretamente do fornecedor, conforme mostrado na figura 9.

Figura 9 – Análise térmica DSC/TG do caulim.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 10 – Análise térmica DSC/TG do metacaulim.



Fonte: Do autor (2023).

O metacaulim apresentou um pico endotérmico próximo a 1000 °C, o que indica uma possível formação da fase espinélio ou mulita. No caso de uma caulinita bem cristalizada, a 950 °C ocorre um pequeno pico endotérmico, antes do pico exotérmico intenso cujo máximo ocorre a 975 °C (caulins mal cristalizados não exibem este pico), devido à nucleação da fase mulita (SANTOS, 1992). Pela análise termogravimétrica observou-se que a perda de massa foi de aproximadamente 0,5%, próxima ao valor observado pelo ensaio de FRX, o que indica o sucesso da etapa de calcinação, tornando assim o metacaulim mais reativo por não apresentar a folha de hidroxila típica de um caulim bem cristalizado (ver resultado de DRX, item 4.1.4).

#### 4.1.3 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

O caulim e o metacaulim foram submetidos a uma análise de distribuição de tamanho de partículas. As leituras médias das porcentagens passantes acumuladas estão apresentadas na tabelas 8, indicando os diâmetros médios referentes a 10, 50 e 90% da quantidade total passante. Os gráficos representados nas figuras 11 e 12, para o caulim e metacaulim, respectivamente, indicam as curvas de distribuição de tamanhos de partículas de ambos os materiais.

Tabela 8 – Diâmetros médios e acumulados do caulim e metacaulim.

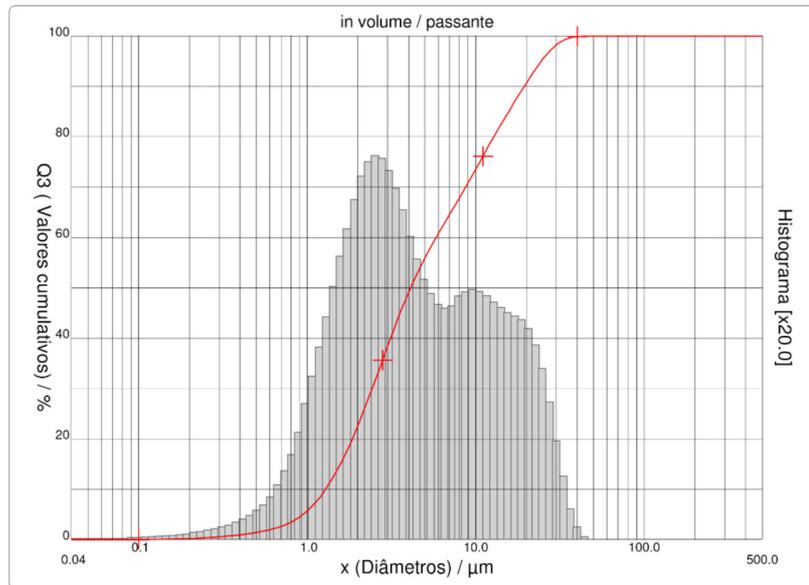
<b>Propriedades</b>	<b>Tamanho (µm) Caulim</b>	<b>Tamanho (µm) Metacaulim</b>
Diâmetro médio	7,51	8,55
Diâmetro a 10%	1,28	1,67
Diâmetro a 50%	4,11	5,62
Diâmetro a 90%	19,44	20,82

Fonte: Do autor (2023).

Ao se analisar os diâmetros acumulados do caulim (tabela 8) e sua curva de distribuição de tamanhos de partículas (figura 11) em comparação aos resultados do metacaulim (tabela 8 e figura 12), percebe-se que a etapa de calcinação não alterou os diâmetros médios acumulados do metacaulim em relação aos do caulim, onde  $D_{10}$  aumentou

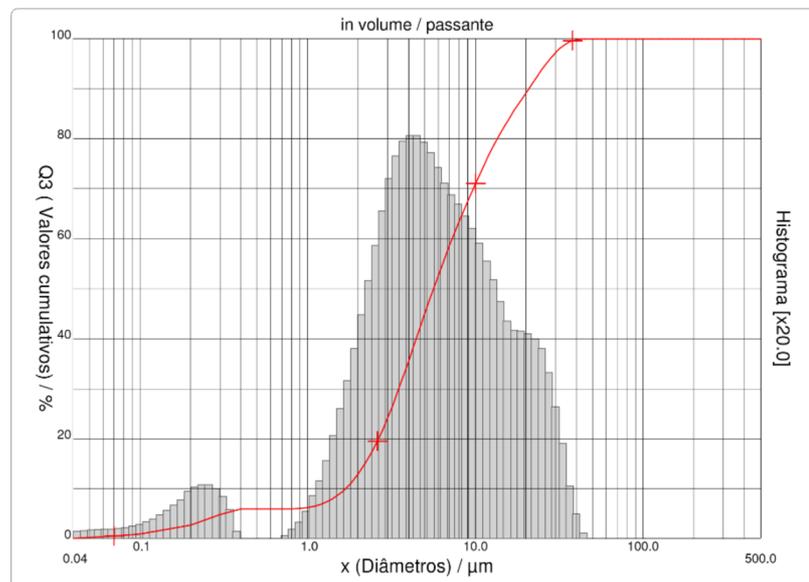
de 1,3 para 1,7  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  de 4,1 para 5,6  $\mu\text{m}$ , e  $D_{90}$  de 19,4 para 20,8  $\mu\text{m}$ . Ou seja, o processo de calcinação utilizado praticamente não alterou a finura do material, mantendo-o reativo.

Figura 11 – Curva de distribuição de tamanho de partículas do caulim



Fonte: Do autor (2023).

Figura 12 - Curva de distribuição de tamanho de partículas do metacaulim



Fonte: Do autor (2023).

O metacaulim apresentou um diâmetro médio de 8,6  $\mu\text{m}$ , diâmetro este equivalente a pesquisas anteriores de Ramos (2017) com  $D_{\text{médio}}$  de 9  $\mu\text{m}$ .

Devido à calcinação, observa-se que houve um aumento nos diâmetros médios do metacaulim, o que é desejável em termos de reatividade do material na geopolimerização, tendendo a um geopolímero de boa resistência mecânica.

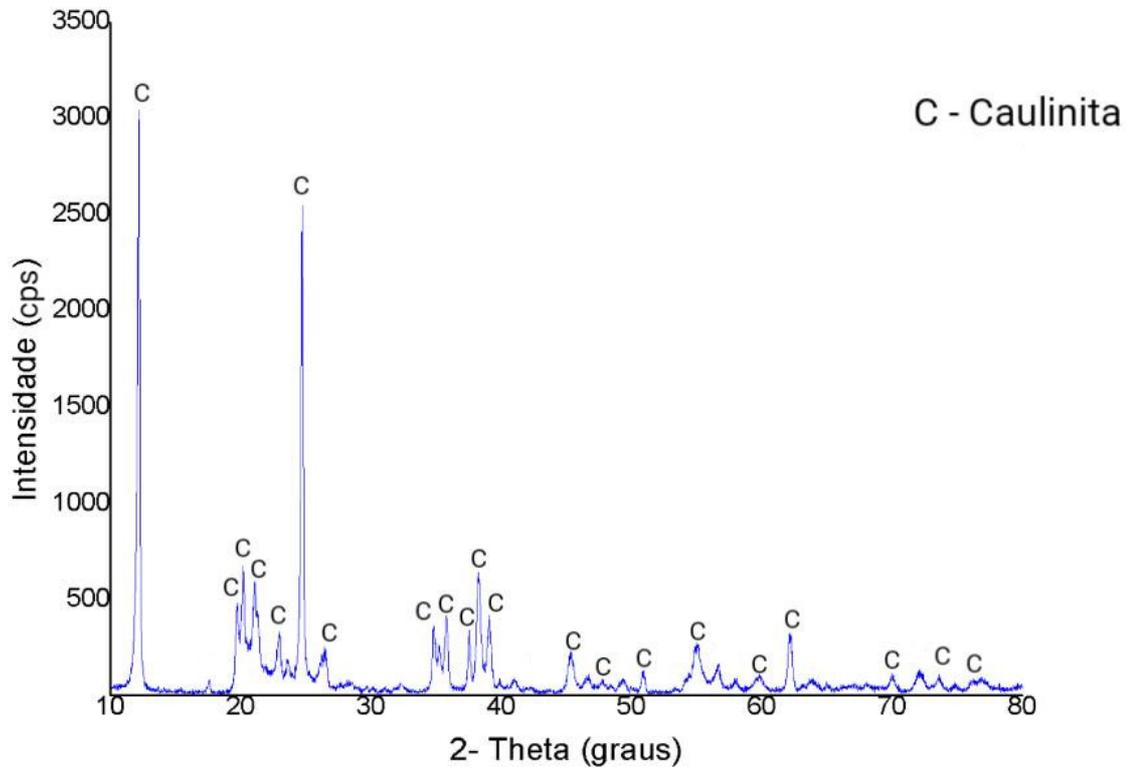
Considerando as curvas de distribuição de tamanho de partículas, o caulim (figura 11) apresenta uma distribuição tipicamente bimodal, com pico principal centrado a 2,5  $\mu\text{m}$  e outro a 10  $\mu\text{m}$ . Após a calcinação, o metacaulim (figura 12) apresenta uma pequena distribuição centrada a 0,25  $\mu\text{m}$ , e a distribuição bimodal do caulim torna-se mais monomodal, agora centrada a 4  $\mu\text{m}$ , mostrando que a calcinação não alterou muito a distribuição por efeito de sinterização.

Ainda segundo a NBR 12653 (2014) e a ASTM C618 (1991), para o metacaulim ser considerado um material pozolânico ele deve ter até no máximo 20% do seu material retido na peneira 0,045 mm. Nesta pesquisa este percentual foi de aproximadamente 3%, conforme apresentado no gráfico da figura 12.

#### **4.1.4 Difração de raios X (DRX)**

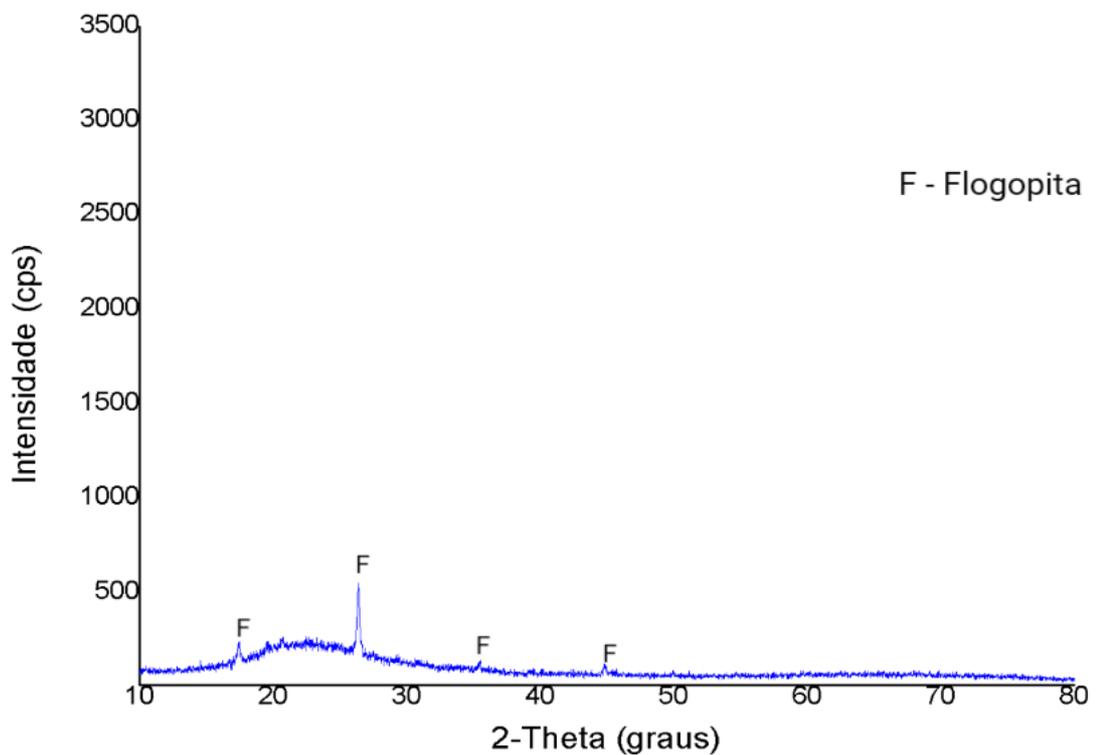
Nas figuras 13 e 14 é mostrada a análise por difração de raios X (DRX) do caulim e do metacaulim, respectivamente.

Figura 13 – Difratoograma de raios X do caulim.



Fonte: Do autor (2023).

Figura 14 – Difratoograma de raios X do metacaulim.



Fonte: Do autor (2023).

Com o objetivo de caracterizar as fases cristalinas presentes nas amostras, pode-se ver na figura 13 que os picos de maior intensidade são da fase caulinita ( $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$ , PDF 96-900-9231). A caulinita é um argilomineral dioctaédrico amplamente encontrado em solos e sedimentos do mundo (KHAWMEE *et al.*, 2013; IBÁÑEZ *et al.*, 2013; KUROCHKINA *et al.*, 2013; IACOVIELLO e MARTINI, 2013). Tem como célula unitária  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  com composição percentual expressa em termos de óxidos de  $\text{SiO}_2 = 46,5\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,5\%$  e  $\text{H}_2\text{O} = 14,0\%$ , distribuída por folhas octaédricas (Al-O/AlOH) e tetraédricas (Si-O) (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). SOURJ (2015) cita em sua pesquisa que há uma correlação entre o grau de caulinita dos argilominerais a serem transformados em metacaulins com a atividade pozolânica, ou seja, quanto maior o grau de caulinita e menor o grau de impurezas na matéria prima a ser calcinada, mais chances de se tornar um material altamente reativo. Nos picos de baixa intensidade do caulim, foram identificados através dos softwares, a fase illita, porém na quantificação o seu percentual de fase ficou abaixo de 1%, não interferindo nos resultados dos geopolímeros obtidos.

Na figura 14 todos os picos foram identificados como sendo da fase flogopita ( $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , PDF 00-010-0493). Segundo Procópio (2020), a flogopita pertence ao grupo dos filossilicatos, é um mineral da família das micas, termo usado para referir-se a um agrupamento de minerais de silicatos formadores de rocha que ocorrem em uma ampla gama de condições de pressão e temperatura.

Os aplicativos utilizados para identificação das fases foram o Match (versão 3) e o X'pert highScore Plus (versão 2.0).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS GEOPOLIMÉRICAS

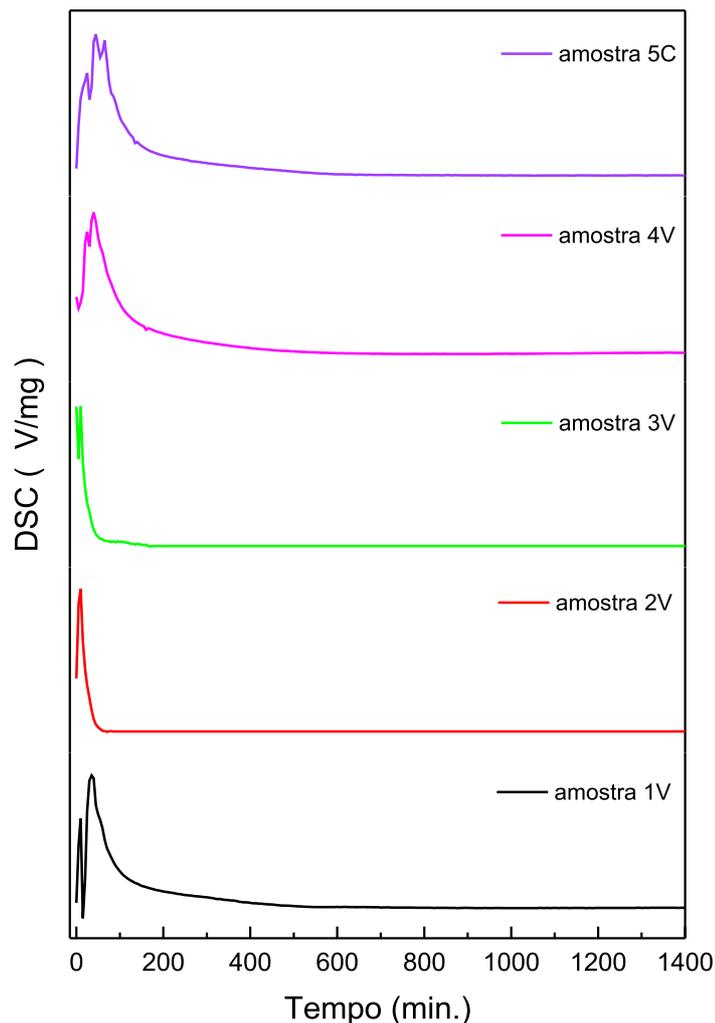
O comportamento mecânico, químico, térmico e até mesmo a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas são influenciadas diretamente pelo tipo de precursor e pelo tipo e concentração da solução alcalina ativadora. As diferentes combinações desses materiais produzem geopolímeros com propriedades e características muito distintas. Com o objetivo de compreender a química, a estrutura e o comportamento mecânico das pastas geopoliméricas, tendo como precursor o metacaulim, foram aplicadas as devidas proporções para a produção das pastas, conforme tabela 3.

É possível observar nos próximos ensaios, que as reações mais relevantes das pastas geopolimérica acontecem nas primeiras horas de idade, optando pela utilização do procedimento, seguindo as etapas do processo de produção como mostra a figura 8.

#### 4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

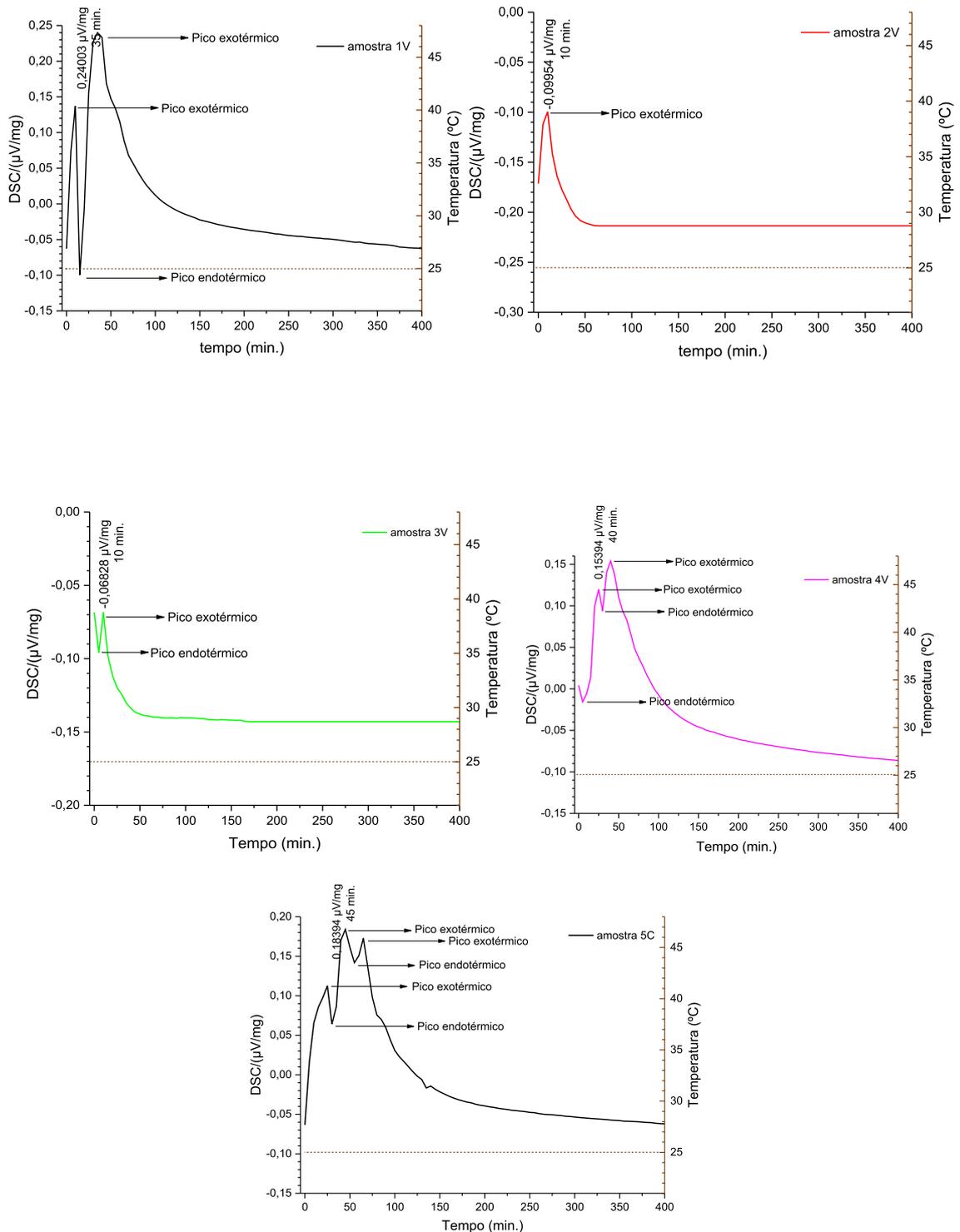
Para o ensaio de calorimetria exploratória diferencial das pastas geopoliméricas, foi avaliado o comportamento das 5 misturas nas primeiras 24 horas com a temperatura constante de 25 °C (figura 15), para avaliar a evolução da reação de geopolimerização das pastas em função dos teores de aluminossilicato e dos ativadores alcalinos, bem como para definir o intervalo de tempo necessário para o ensaio de FTIR/ATR, feito posteriormente.

Figura 15 – Curvas da análise do DSC para as pastas geopoliméricas nas primeiras 24 horas.



Ao se analisar o comportamento térmico das amostras nas primeiras 24 h, percebe-se que as reações exotérmicas ocorrem apenas nos primeiros 200 minutos após a mistura dos componentes e início do processo de geopolimerização.

Figura 16 – Curvas da análise do DSC para a pasta geopolimérica nas primeiras horas.



Fonte: Do autor (2023).

Verificou-se que o processo de reação de idade precoce das pastas geopoliméricas pode ser dividido em cinco etapas: (i) período dormente, (ii) período de aceleração, (iii) período de desaceleração, (iv) segundo período de aceleração e (v) segundo período de desaceleração.

No entanto, observa-se que as pastas com teor de hidróxido de sódio abaixo de 5% (amostras 2V e 3V), tiveram apenas um pico característico do estágio de aceleração e na sequência o estágio de desaceleração, com picos negativos para tempos de reação iguais.

No período de aceleração, as amostras 2V e 3V emitem calor rapidamente. Esse fenômeno pode ser explicado pelo aumento significativo da quantidade de produtos da reação e da ligação entre as fases sólidas, levando à propagação de calor da fase líquida para a fase sólida pela forte reação exotérmica da solução alcalina de NaOH com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (JL Provis *et al.*, 2005).

No estágio de desaceleração as amostras 2V e 3V reduzem lentamente a emissão de calor e tendem a se estabilizar gradualmente. Como os poros capilares na matriz compacta podem ser preenchidos com outros produtos de reação, portanto, as curvas dessas amostras ainda apresentam uma ligeira tendência de aumento do fluxo de calor, conforme mostrado na Figura 16.

A concentração de sódio tem grande influência na formação dos produtos hidratados, garantindo a continuidade da dissolução da superfície das partículas. Após ou durante a dissolução, a quantidade de íons silicato torna-se importante para a formação da fase gel. Portanto, o teor de ativador interfere diretamente nas reações de geopolimerização e, conseqüentemente, na liberação de calor.

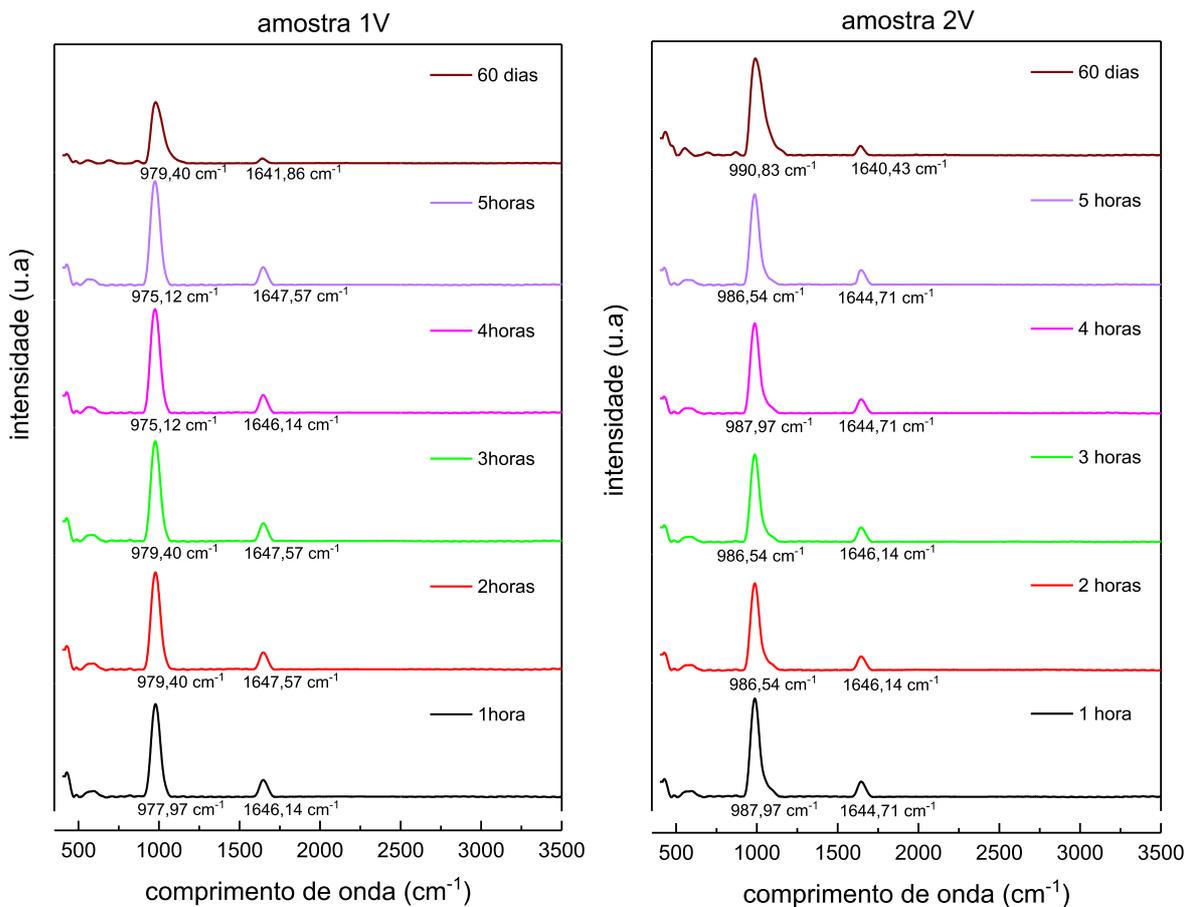
Estes resultados confirmam aqueles obtidos a partir das superfícies de resposta para a resistência à compressão axial (ver seção 4.2.3, figuras 19 e 22), que mostram que o hidróxido de sódio tem maior efeito sobre a resistência mecânica. Na análise por calorimetria exploratória diferencial percebe-se que os ativadores alcalinos também influenciam nas reações iniciais da pasta. Desta forma, analisando as reações iniciais de geopolimerização à temperatura ambiente, 25 °C, apresenta-se o resultado do terceiro objetivo dessa pesquisa.

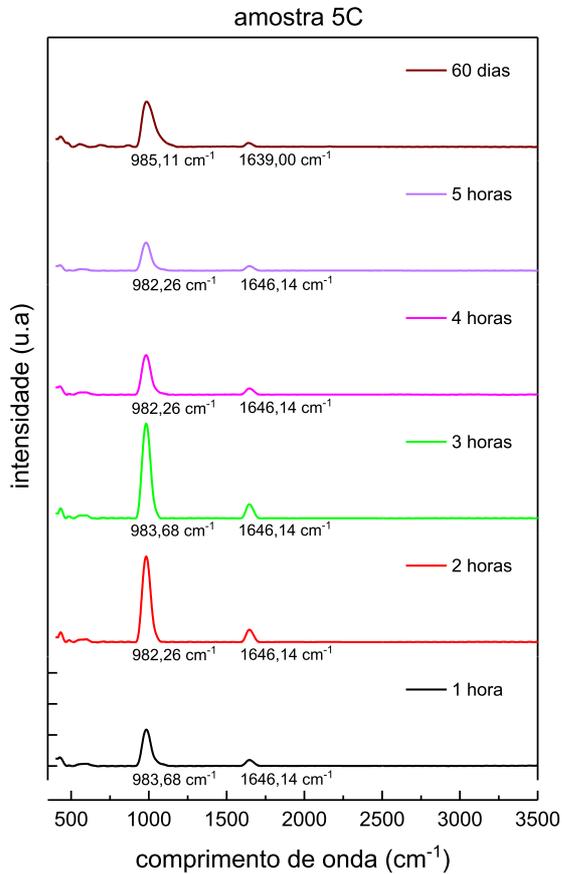
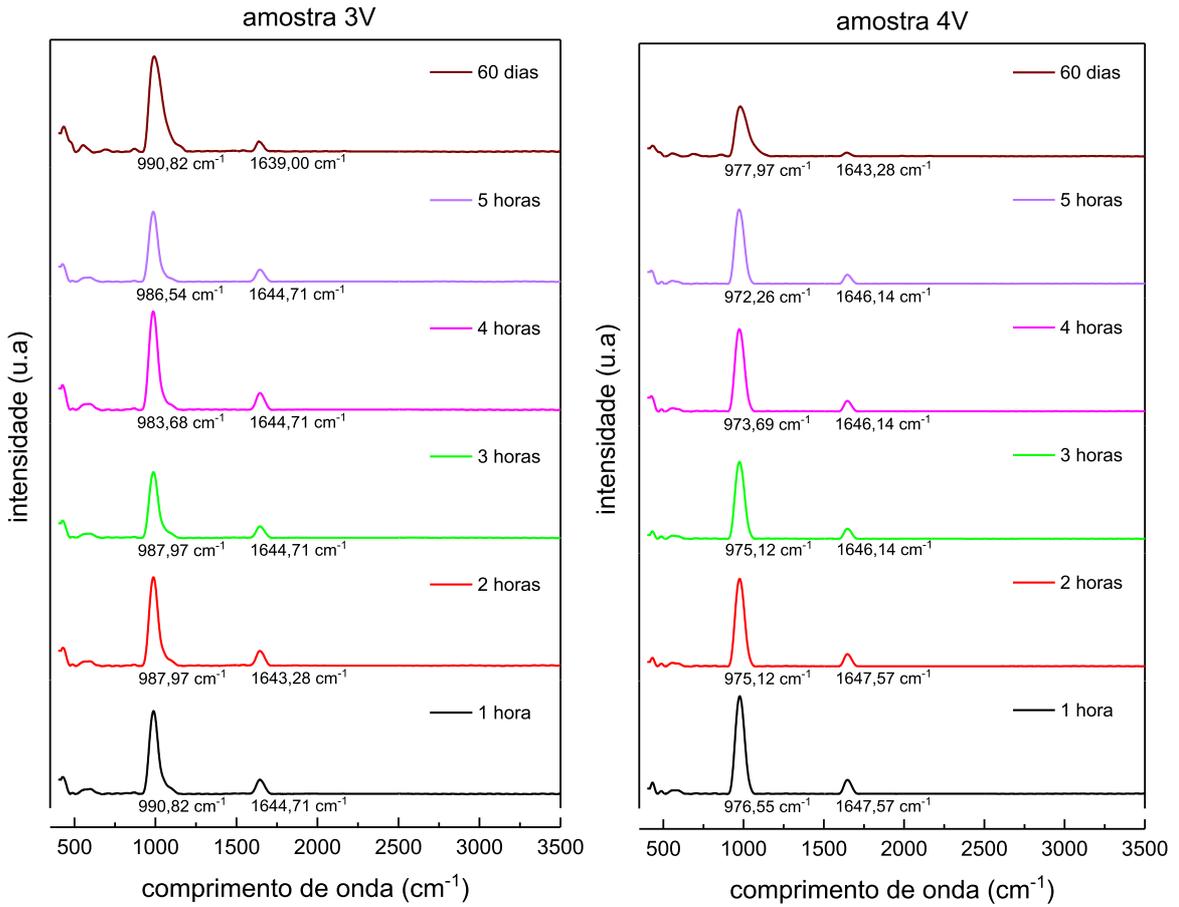
#### 4.2.2 Espectrometria ao Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR/ATR)

Os espectros apresentados na figura 17 foram obtidos pelo ensaio de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os geopolímeros nas primeiras 5 horas de idade e após os 60 dias.

Assim, com o espectro infravermelho é possível identificar a estrutura das ligações químicas, uma vez que as absorções de cada tipo de ligação são regularmente encontrados apenas em certas porções da região de infravermelho vibracional (PAVIA et al., 2008). Além disso, permite observar o movimento de bandas bem como o aparecimento de novas bandas devido à formação de novos compostos químicos.

Figura 17 – Espectro de FTIR para os geopolímeros.





Fonte: Do autor (2023).

A espectroscopia de infravermelho para polisialato, posilalato-siloxo, e para os precursores geopoliméricos têm as vibrações mais fortes típicas de todos os aluminossilicatos, que são atribuídos a vibrações internas de Si-O-Si e Si-O-Al (CATAURO, 2015), e são encontradas em 950-1250  $\text{cm}^{-1}$  e em 420-500  $\text{cm}^{-1}$  (DAVIDOVITS, 2011). A tabela 10 mostra as bandas características dos aluminossilicatos e suas interpretações. Os alongamentos são sensíveis à composição Si:Al da estrutura e podem mudar para uma frequência menor com o aumento da quantidade de átomos de alumínio tetraédricos (DAVIDOVITS, 2011).

Tabela 9 – Bandas características e suas interpretações.

Banda de absorção	Interpretação
3695 - 3660 $\text{cm}^{-1}$	Grupos hidroxilas na caulinita
3450 - 1650 $\text{cm}^{-1}$	OH da água de hidratação
1454 $\text{cm}^{-1}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
1080 - 1050 $\text{cm}^{-1}$	Vibração de alongamento assimétrico Si-O-Al
1010 - 980 $\text{cm}^{-1}$	Vibração de estiramento Si-O-Al
912 $\text{cm}^{-1}$	Alongamento Al(VI)-OH
800 - 500 $\text{cm}^{-1}$	Vibração de dobramento Al-O-Si
450 - 470 $\text{cm}^{-1}$	Vibração de dobramento Si-O-Si

Fonte: Adaptado de Catauro *et al.* (2015)

Pode ser observado nos espectros FTIR da figura 17 que as posições das bandas são características de argilominerais, e todas com as formações bem próximas apenas alterando as intensidades. De acordo com a figura 17 e analisando os resultados obtidos, pode-se observar que todas as amostras apresentam água livre na banda a 1650  $\text{cm}^{-1}$  (CATAURO *et al.*, 2015), e em torno de 1400  $\text{cm}^{-1}$  não houve qualquer vibração, isso significa que não há carbonatação nesse intervalo (CATAURO *et al.*, 2015), efeito que pode ocorrer devido à reação dos hidróxidos com o gás carbônico atmosférico formando carbonatos (GONÇALVES, 2016).

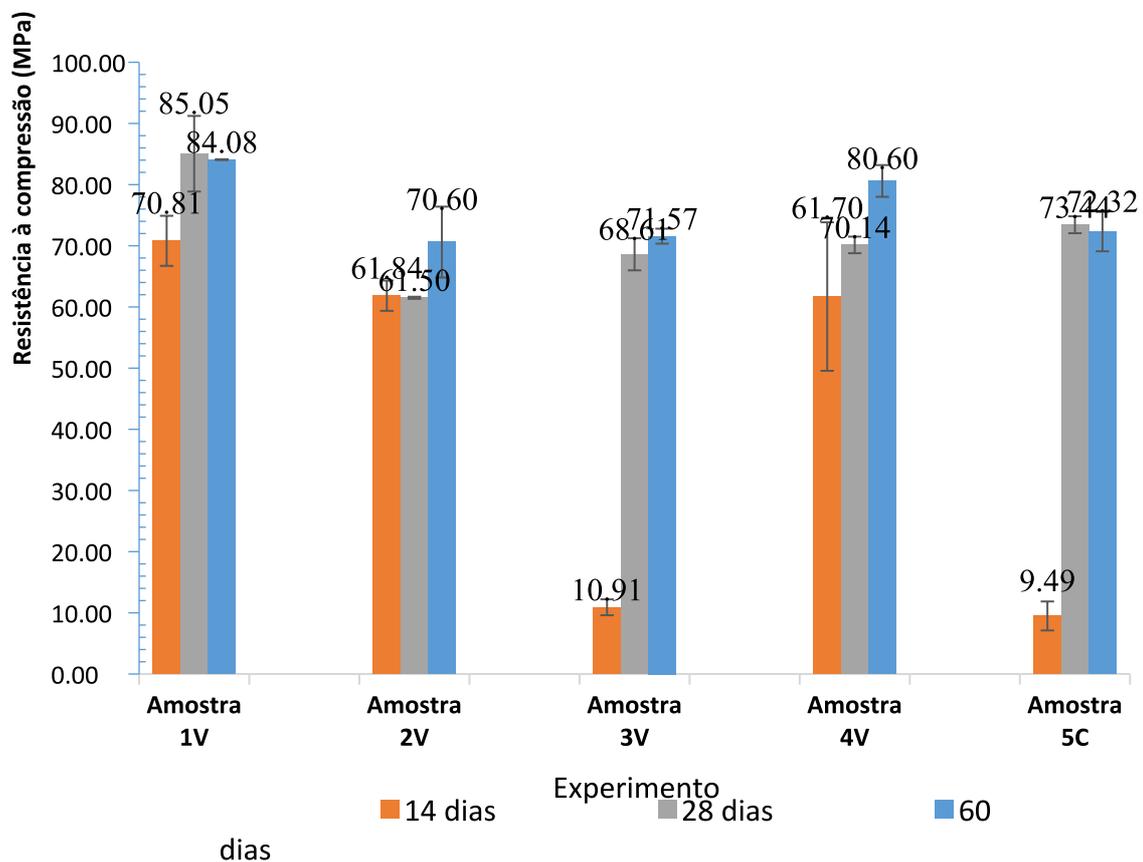
Nota-se, também, vibrações no intervalo de 980  $\text{cm}^{-1}$ , segundo Catauro *et al.* (2015), são vibrações de estiramento assimétrico do Si-O-Si, que acontecem em todas as

pastas alcalinamente ativadas, o que representa mudança na microestrutura, formando novos produtos, que pode ser evidência da geopolimerização (DAVIDOVITS, 2011).

#### 4.2.3 Resistência à Compressão Axial

Na figura 18 são apresentados de forma comparativa os valores médios de resistência à compressão das cinco misturas geopoliméricas. Foram analisados 3 (três) corpos de prova de cada pasta geopolimérica para cada idade do ensaio.

Figura 18 – Resistência à compressão dos geopolímeros.



Fonte: Do autor (2023).

Pode-se observar que o maior ganho de resistência do geopolímero acontece nos primeiros 14 dias. Segundo Islam *et al.* (2014), as argamassas geopoliméricas alcançam quase 90% da resistência final até os 7 dias. Estes resultados também foram mostrados nas pesquisas de Zhang *et al.* (2012), Pelisser *et al.* (2013), Novais *et al.* (2016), onde os autores

demonstraram que o grande incremento de resistência à compressão ocorre substancialmente até os 28 dias. Os mesmos autores afirmam que a estabilização das reações ocorre até os 100 dias.

Conforme apresentado na metodologia (item 3.5.1), as pastas geopoliméricas 1V, 2V e 5V apresentaram trabalhabilidade, porém se mantiveram coesas (ver tabela 11 para definições), com fluidez e moldabilidade. A pasta 3V se mostrou com trabalhabilidade, pouco coesa e uma ótima fluidez, conseqüentemente adequada para moldagem. A mistura 4V não apresentou trabalhabilidade, é uma pasta fluida, mas não apta para moldagem, com um acelerado processo de pega. Em observância com o bom manuseio da mistura correlacionado com a resistência, a amostra 1V é a mais indicada devido sua trabalhabilidade aliada a sua resistência, seja ela inicial ou ao longo dos dias.

A consistência e a plasticidade são apontadas como as principais propriedades que determinam a condição de trabalhabilidade. Estas duas propriedades estão interligadas, e os fatores que as influenciam são os mesmos: o teor de água, a proporção entre aglomerantes e agregados, a distribuição granulométrica, o tipo de mistura e transporte, a forma de aplicação e as características do substrato (BAUER, 2005).

Existe uma relação direta entre a consistência e a viscosidade. A viscosidade é definida como a velocidade da deformação do corpo. Quanto maior a viscosidade, maior a consistência (RAGO, CINCOTTO, 1999). As definições dessas propriedades, estão na tabela 11.

Tabela 10 – Propriedades relacionadas com a trabalhabilidade das argamassas.

<b>Propriedades</b>	<b>Definição</b>
Consistência	É a maior ou menor facilidade de a argamassa deformar-se sob ação de cargas.
Plasticidade	É a propriedade pela qual a argamassa tende a conservar-se deformada após a retirada das tensões de deformação.
Retenção de água e de consistência	É a capacidade de a argamassa fresca manter sua trabalhabilidade quando sujeita a solicitações que provocam a perda de água.
Coesão	Refere-se às forças físicas de atração existentes entre as

	partículas sólidas da argamassa e as ligações químicas da pasta aglomerante.
Exsudação	É o processo em que a água sobe e os agregados descem pelo efeito da gravidade.
Densidade de massa	Relação entre a massa e o volume de material.
Adesão inicial	União inicial da argamassa no estado fresco ao substrato.

Fonte: Carasek (2007)

As amostras 3V e 5C, não alcançaram as resistências iniciais desejadas como afirma as pesquisas anteriores, porém a resistência final, nesse caso aos 60 dias, se equipara as demais amostras.

A partir do planejamento de misturas (tabela 3) e dos resultados para resistência à compressão axial (figura 18), foi realizada a análise estatística dos resultados de resistência aos 14, 28 e 60 dias para uma melhor análise e compreensão dos resultados obtidos.

Aos 14 dias a análise de variância (ANOVA, tabela 11) mostra que não houve significância estatística para os resultados obtidos. O valor de  $p = 0,14$  é maior que o valor de  $p$  considerado significativo para este trabalho ( $p = 0,05$ ). Desta forma, aos 14 dias de geopolimerização, a variação dos teores de MK, NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  não afeta significativamente a resistência à compressão das amostras, e a hipótese  $H_0$ , de que todos os resultados são equivalentes, não pode ser rejeitada. Ou seja, não houve efeito significativo da variação da composição dos geopolímeros em sua resistência à compressão.

Tabela 11 – ANOVA para a resistência à compressão aos 14 dias de geopolimerização para o sistema considerado.

Modelo	SQ	gl	MQ	F	p
Linear	3047,10	2,00	1523,50	2,62	0,14
Erro	4064,70	7,00	580,70		
Total	7111,70	9,00	790,20		

Onde: SQ é a soma dos quadrados, gl são os graus de liberdade, MQ são as médias quadráticas.

Fonte: Do autor (2023).

Aos 28 dias de geopolimerização há significância estatística do modelo linear para a resistência à compressão, tabela 12 . O valor de  $p = 0,0076$  é menor que o valor

considerado significativo  $p = 0,05$ . O coeficiente de determinação para o modelo é adequado,  $R^2 = 0,80$ . Cabe observar que, como o planejamento de misturas tem restrições para seus fatores principais (MK, NaOH,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , as concentrações máximas e mínimas), o único modelo que pode ser analisado é o linear. Foram ensaiadas três amostras para cada composição, e as amostras com valores espúrios não foram consideradas na ANOVA.

Tabela 12 – ANOVA para a resistência à compressão aos 28 dias de geopolimerização para o sistema considerado.

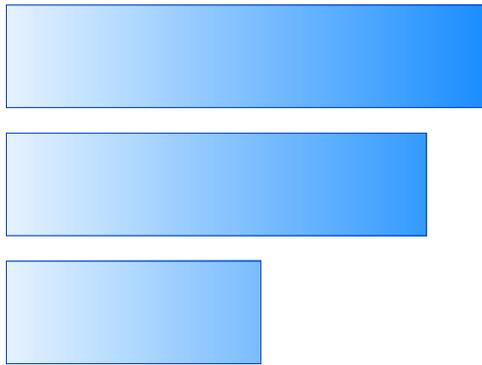
Modelo	SQ	gl	MQ	F	p
Linear	253,60	2	126,8	12,3	0,0076
Erro	61,90	6	10,30		
Total	315,60	8	39,50		

Onde: SQ é a soma dos quadrados, gl são os graus de liberdade, MQ são as médias quadráticas.

Fonte: Do autor (2023).

Além da ANOVA foi utilizado o diagrama de Pareto para determinar qual matéria-prima tem maior efeito na resistência à compressão aos 28 dias, figura 19. Pode-se perceber a maior significância estatística do metacaulim (MK) sobre a resistência à compressão, seguido do silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), e do hidróxido de sódio (NaOH). Porém, a superfície de resposta ajustada, figura 19, mostra que o hidróxido de sódio é a matéria-prima com maior efeito no aumento da resistência à compressão dos geopolímeros aos 28 dias. Uma resistência à compressão maior que 85 MPa pode ser obtida para um teor de NaOH de 6% (em massa).

Figura 19 – Diagrama de Pareto e projeção da superfície de resposta para a resistência à compressão aos 28 dias, em função dos teores de MK, NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .



Fonte: Do autor (2023).

O modelo linear para o planejamento utilizado é adequado, pois os resíduos do modelo ajustam-se adequadamente a uma distribuição normal ( $R^2 = 0,80$ ), figura 20. As amostras têm distribuição aleatória, ou seja, não houve tendência nos experimentos, figura 20.

A equação do modelo linear para a resistência à compressão axial aos 28 dias, obtida da superfície de resposta (figura 19), é mostrada na equação 6:

(Equação 6).

Figura 20 – Curva de distribuição normal e curva de distribuição aleatória dos resíduos para a resistência à compressão aos 28 dias.

Fonte: Do autor (2023).

Aos 60 dias do início do processo de geopolimerização também há significância estatística do modelo linear para a resistência à compressão, tabela 13. O valor de  $p =$

0,0054 é menor que o valor considerado significativo  $p = 0,05$ . O coeficiente de determinação para o modelo é adequado,  $R^2 = 0,77$ . As mesmas considerações quando às restrições e número de amostras por composição são aplicadas neste caso.

Tabela 13 – ANOVA para a resistência à compressão aos 60 dias de geopolimerização para o sistema considerado.

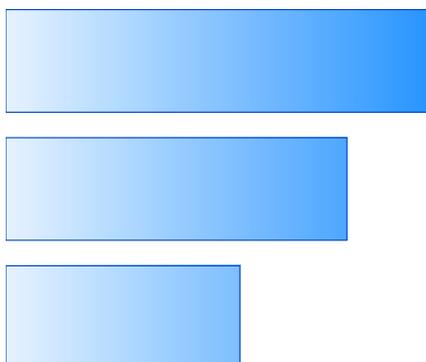
Modelo	SQ	gl	MQ	F	p
Linear	271,20	2	135,60	12,00	0,0054
Erro	78,90	7	11,30		
Total	350,10	9	38,90		

Onde: SQ é a soma dos quadrados, gl são os graus de liberdade, MQ são as médias quadráticas.

Fonte: Do autor (2023).

O diagrama de Pareto para a resistência à compressão aos 60 dias é mostrado na figura 22. Mais uma vez o metacaulim (MK) apresenta maior significância estatística sobre a resistência à compressão, seguido do silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), e do hidróxido de sódio (NaOH). Analisando a superfície de resposta ajustada o hidróxido de sódio também é a matéria-prima com maior efeito no aumento da resistência à compressão dos geopolímeros aos 60 dias, figura 22. Uma resistência à compressão maior que 95 MPa pode ser obtida para um teor de NaOH de 6% (em massa).

Figura 21 – Diagrama de Pareto e projeção da superfície de resposta para a resistência à compressão aos 60 dias, em função dos teores de MK, NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .



Fonte: Do autor (2023).

Fonte: Do autor (2023).

Os resíduos ajustam-se a uma distribuição normal ( $R^2 = 0,77$ ), desta forma o modelo linear é adequado ao planejamento utilizado, figura 22. As amostras têm distribuição aleatória, figura 22.

Figura 22 – Curva de distribuição normal e curva de distribuição aleatória dos resíduos para a resistência à compressão aos 60 dias.

Fonte: Do autor (2023).

A equação do modelo linear para a resistência à compressão axial aos 60 dias, obtida da superfície de resposta (figura 21), é mostrada na equação 7:

(Equação 7).

Assim o quarto objetivo dessa pesquisa foi alcançado, pois segundo Vijai *et al.* (2010) as amostras de geopolímeros curadas em temperatura ambiente, no caso dessa pesquisa, não desenvolvem resistência à compressão adequada em uma idade de 28 dias porque a pasta geopolimérica reage lentamente e leva um tempo consideravelmente longo para endurecer em temperatura ambiente/baixa em comparação com amostras curadas em alta temperatura.

Nessa correlação pode-se afirmar que as amostras geopoliméricas dessa pesquisa, ainda que curadas em temperatura ambiente, mostraram um bom desempenho em relação a estudos anteriores.

ASTM C270 (ASTM, 2007) estabelece que, a resistência à compressão aos 28 dias, em argamassas compostas por cal e cimento deve ser superior a 2,40MPa. As argamassas analisadas apresentaram valores superiores ao estabelecido em norma.

As razões molares entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  são mostradas na tabela 15 para as composições geopoliméricas. A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  variou entre 1,45 e 1,65. De acordo com Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudhary (2007), a relação molar ideal para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  está entre 3,3 e 4,5. A relação atômica Si/Al ideal para a produção de cimentos e concretos, segundo Davidovits (2002) é 2,0. Essa relação atômica possui importante influência na resistência das pastas geopoliméricas (PAPA *et al.*, 2018), e necessita ser maior que 1,0 para que o precursor seja apropriado para a produção de geopolímero (BUCHWALD, 2005). Além disso, segundo Davidovits (1991, 2002), a relação molar silício/alumínio determina a estrutura tridimensional dos aluminossilicatos produzidos e, conseqüentemente, suas características e aplicações.

Dessa forma, visto que as relações molares das pastas geopoliméricas estudadas em função do metacaulim e silicato de sódio utilizados variaram entre 1,45 e 1,65 ( $=\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (ver tabela 15), as pastas apresentam uma estrutura típica de polissialato ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2$ ). A razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  é fixa para todas as pastas geopoliméricas devido à toda a água utilizada nas composições vir somente do silicato de sódio, sem adições.

Observando-se a figura 18 para a resistência à compressão dos geopolímeros em função do tempo de cura em comparação com as razões molares mostradas na tabela 15, uma maior resistência à compressão axial é obtida para as menores razões molares entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ou seja, para as pastas 1V ( $=1,45$ ) e 4V ( $=1,47$ ), com resistências de 84,1 e 80,6 MPa aos 60 dias de cura, respectivamente.

Apesar de o teor de NaOH nas pastas ter sido o fator com maior efeito no aumento de resistência à compressão, não se observa uma correlação direta, pois os íons de sódio, com forte efeito na reação de geopolimerização, têm origem tanto no silicato quanto no hidróxido de sódio.

Tabela 14 – Razões molares entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ .

Amostra	NaOH (%)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	MK (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
1 V	6	56	38	1,45	0,22	0,32	
2 V	4	52	44	1,65	0,18	0,30	
3 V	4	56	40	1,63	0,21	0,35	7,91
4 V	6	52	42	1,47	0,19	0,28	
5 C	5	54	41	1,55	0,20	0,31	

Fonte: Do autor (2023).

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou os resultados de um estudo experimental realizado para investigar o efeito da temperatura ambiente e ativação alcalina sobre a geopolimerização de um metacaulim modelo, e as seguintes conclusões podem ser feitas com base nos resultados e discussões relatados neste estudo:

A calcinação em forno rotativo com as configurações apresentadas (ver item 3.3) não alteraram o teor médio dos óxidos contaminantes do caulim e as concentrações foram levemente modificadas pela eliminação da hidroxila, sendo muito próximas à estequiométrica, mantendo o material reativo.

Pela análise térmica (DSC/TG) para o metacaulim, observou-se que a perda de massa foi de aproximadamente 0,5%, o que indica um metacaulim reativo. Já os ensaios de espectroscopia de infravermelho apresentaram bandas características de aluminossilicatos. Para as amostras 3V e 5C os picos das bandas não são simétricos como as demais, isso explica a resistência baixa nos primeiros dias dessas duas amostras.

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial realizados em temperatura ambiente constante por 24 horas mostraram que as maiores reações das pastas geopoliméricas ocorrem nas primeiras horas, e pode-se afirmar que o aumento do teor de ativador alcalino diminui o período de indução e aumenta a intensidade do pico de formação das pastas. A possível explicação é a maior velocidade, grau de hidratação e volume de produtos hidratados causados pela elevação da alcalinidade e da quantidade de íons.

A análise estatística mostrou que a variação dos teores de MK, NaOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  não afeta significativamente a resistência à compressão das amostras aos 14 dias de idade. Porém, aos 28 e 60 dias o hidróxido de sódio é a matéria-prima com maior efeito no aumento da resistência à compressão dos geopolímeros.

Os resultados dessa pesquisa, apresentaram que as relações molares das pastas geopoliméricas são típicas de polissialato e os valores das relações de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ficaram abaixo dos valores da literatura e quanto maior a resistência à compressão axial, menor é a relação molar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de aprimorar os estudos em torno dos geopolímeros e auxiliar nas próximas pesquisas, são sugeridos os seguintes estudos:

- ✓ Estudar a reologia das pastas geopoliméricas em idades iniciais;
- ✓ Estudar a evolução da eflorescência e quanto que esse processo altera as características estruturais do geopolímero;
- ✓ Estudar a resistência à tração na flexão das pastas geopoliméricas;
- ✓ Executar ensaios de difração de raios X (DRX) nas pastas geopoliméricas após 60 dias para avaliar se houve a formação e/ou recristalização de alguma fase.
- ✓ Realizar análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas pastas geopoliméricas.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. E. Ray Absorption and Diffraction - Overview. **Reference Module in Chemistry. Molecular Sciences and Chemical Engineering**. p. 365-377, 2017.
- AGGOUN, S. *et al.* **Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages**. *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 106–110, 2008b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061806002376>.
- A.M.S. Procópio et al. / *Cerâmica* 66 (2020) 433-439. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663803007>
- ARBI, Kamel *et al.* **A Review on the Durability of Alkali-Activated Fly Ash/Slag Systems: Advances, Issues, and Perspectives**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s. l.], v. 55, n. 19, p. 5439–5453, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.6b00559>.
- ARMIJO, Cristián Jesús Velásquez. **Aplicação de métodos termo- analíticos e espectroscópicos na avaliação do comportamento do fármaco isoniazida frente a adjuvantes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2003.
- BAUER, Elton. **Revestimentos de argamassa: características e peculiaridades**. Brasília: LEM-UnB/Sinduscon-DF. 2005. Disponível em: <http://www.comunidadeconstrucao.com.br/upload/ativos/123/anexo/revesar.pdf>. Acesso em: 05 de jan. 2023.
- BAKHAREV, T. **Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 35, n. 6, p. 1233–1246, 2005.
- BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools**. *In:* , 2007. 12th International Congress on the Chemistry of Cement. [S. l.: s. n.], 2007.
- BUCHWALD, A.; ZELLMANN, H. D.; KAPS, Ch. **Condensation of aluminosilicate gels-model system for geopolymer binders**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, [s. l.], v. 357, n. 5, 2011.
- CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. **Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products**. *Fuel*, [s. l.], v. 84, n. 16, 2005.
- CARASEK, Helena. Argamassas. In: ISAIA, Geraldo Cechella. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 893-941. Vol. 5. 2007.

CATAURO, M.; PAPALE, F.; LAMANNA, G.; BOLLINNO, F. **Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior**. *Materials Research*, v.18, n.4, p. 698-705, 2015.

COCHRAN W. **Sampling Techniques**, 2nd ed., Boston: John Wiley & Sons, 1985.

COSTA, M. L. **Análise Térmica na Caracterização de Materiais. Palestra realizada na CBRATEC 2016 – SP** – Disponível em: acessado em: 22 de dezembro de 2022.

DAVIDOVITS, Joseph. **ANCIENT AND MODERN CONCRETES: WHAT IS THE REAL DIFFERENCE?** *Concrete International*, [s. l.], v. 9, n. 12, 1987.

DAVIDOVITS, Joseph. **Chemistry of geopolymeric systems, terminology**. In: , 1999. Second International Conference on Geopolymer. [S. l.: s. n.], 1999.

DAVIDOVITS, Prof Joseph. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs** . Geopolymer 2002 Conference, [s. l.], 2002.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers – chemistry and applications**. 3. ed. In: Institute Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2011.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer chemistry e applications**. [S. l.: s. n.], 2015.

DAVIDOVITS, Joseph; SAWYER, James L. **Early high-strength mineral polymer**. U.S. Patent n. 4.509.985. 9 abr. 1985.

DIAZ, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; EKLUND, S. **Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers**. *Fuel*, [s. l.], v. 89, n. 5, p. 992–996, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.012>.

DOW, C.; GLASSER, F. P. **Calcium carbonate efflorescence on Portland cement and building materials**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 33, n. 1, 2003.

DUXSON, P. *et al.* **Geopolymer technology: The current state of the art**. *Journal of Materials Science*, [s. l.], v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, Peter *et al.* **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s. l.], v. 269, n. 1–3, 2005.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F .J.; DEVENTER, VAN. **Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels**. *Langmuir*, vol.21, p.3028-3036, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. **Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 35, n. 6, 2005.

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.

HARDJITO, D *et al.* **Introducing Fly Ash-based Geopolymer Concrete: Manufacture and Engineering Properties**. 30 th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES, [s. l.], n. March 2015, 2005.

ISLAM, A.; ALENGARAM, U. J.; JUMAAT, M.k.; BASHAR, I.I., 2014. **The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer mortar**. Materials and Design. Vol. 56, p.833-841, 2014.

JIMÉNEZ,A.F.; A. PALOMO, SOBRADOS,A.I.; SANZ, J. **The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes**. Microporous and Mesoporous Materials, vol.91, p. 111-119, 2006.

JL Provis, GC Lukey, JSJ van Deventer, Chem. Mate. 17 (2005) 3075–3085

JOSEPH DAVIDOVITS. **PROPERTIES OF GEOPOLYMER CEMENTS** Joseph. **Alkaline Cements and Concretes, KIEV Ukraine**, [s. l.], p. 131–149, 1994.

KATSIMICHA, D. *et al.* **Effect of wet milling on the adsorption capacity of a greek natural zeolite used for the removal of heavy metals from solutions**. Bulletin of the Geological Society of Greece, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 953, 2017. Disponível em: <http://ejournals.epublishing.ekt.gr/index.php/geosociety/article/view/11135>. Acesso em: 28 mar. 2022.

KHALE, Divya; CHAUDHARY, Rubina. **Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review**. Journal of Materials Science, [s. l.], v. 42, n. 3, 2007.

KIM, Byoungkwan; LEE, Sujeong. **Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast setting**. Journal of the Korean Ceramic Society, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 368–377, 2020.

KOMNITSAS, Kostas; ZAHARAKI, Dimitra. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry**. Minerals Engineering, [s. l.], v. 20, n. 14, p. 1261–1277, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089268750700204X>.

KUROCHKINA, G. N., PINSKIY, D. L., FEDOTOV, G. N., HAJNOS, M., SOKOLOWSKA, Z., CIESLA, I. **Transformation of the structural organization of clay sediments and soils under the impact of polyelectrolytes**. Soil Mineralogy and Micromorphology, v. 46, n. 8, p. 897-907, 2013. Doi: 10.1134/S106422931308005X

LEE, Sujeong *et al.* **Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer**. Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 305, p. 59–66, 2016a. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.023>.

LEE, Sujeong *et al.* **Impact of activator type on the immobilisation of lead in fly ash-based geopolymer.** *Journal of Hazardous Materials*, [s. l.], v. 305, p. 59–66, 2016b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415302235>.

LIMA, F. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. **Xanes na borda-K do Si do sistema caillim-metacaulim-geopolímero.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, [s. l.], v. 24, n. 2, 2005.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da casca do arroz.** Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). 113 p. Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.

MACKENZIE, K. J.D.; WELTER, M. **Geopolymer (aluminosilicate) composites: Synthesis, properties and applications.** [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2014. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102166-8.00022-0>.

MALVERN. **Difração laser.** 2016. Disponível em: <http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/>. Acesso em: 12 de dezembro de 2022.

MEDEIROS, Marcelo Henrique Farias; ANDRADE, Jairo José de Oliveira; HELENE, Paulo. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** [S. l.: s. n.], 2011. v. 1

MEHTA, Ankur; SIDDIQUE, Rafat. **Strength, permeability and micro-structural characteristics of low-calcium fly ash based geopolymers.** *Construction and Building Materials*, [s. l.], v. 141, p. 325–334, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181730394X>.

MO, Bing-hui *et al.* **Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers.** *Applied Clay Science*, [s. l.], v. 99, p. 144–148, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131714002312>.

MOUKHINA, E. **Direct analysis in modulated thermogravimetry.** *Thermochimica Acta*, vol. 576, p. 75-83, 2014.

NATH, Pradip; SARKER, Prabir Kumar; RANGAN, Vijaya B. **Early age properties of low-calcium fly ash geopolymer concrete suitable for ambient curing.** *Procedia Engineering*, [s. l.], v. 125, p. 601–607, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.077>.

OZER, Isil; SOYER-UZUN, Sezen. **Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios.** *Ceramics International*, [s. l.], v. 41, n. 8, 2015.

PALARETI, G. *et al.* **Comparison between different D-Dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study.** *International Journal of Laboratory Hematology*, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 42–49,

2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. A. **Introduction to spectroscopy**. [S.l.]: Cengage Learning, 2008.

PELISSER, Fernando; GLEIZE, Philippe Jean Paul; MIKOWSKI, Alexandre. **Effect of the Ca/Si Molar Ratio on the Micro/nanomechanical Properties of Synthetic C-S-H Measured by Nanoindentation**. *The Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], v. 116, n. 32, p. 17219–17227, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp302240c>.

PROVIS, John L.; BERNAL, Susan A. **Geopolymers and related alkali-activated materials**. *Annual Review of Materials Research*, [s. l.], v. 44, 2014.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie S.J. **Geopolymers: Structures, processing, properties and industrial applications**. [S. l.: s. n.], 2009.

RAGO, Fabiola; CINCOTTO, Maria Alba. **Influência do tipo de cal hidratada na reologia de pastas**. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil*. São Paulo. 1999.

RAMOS, G. A. **Cimento Geopolimérico Contendo Resíduo Do Polimento De Placas Cerâmicas**. [s. l.], p. 116, 2017.

ROY, Della M. **Alkali-activated cements Opportunities and challenges**. *Cement and Concrete Research*, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 249–254, 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884698000933>.

SANTOS, P.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo. 2a Edição revisada, Volume 2, 1992.

SOURI, A.; et al. **Cement and Concrete Research Pozzolanic activity of mechanochemically and thermally activated kaolins in cement**. *Cement and Concrete Research*, v. 77, p. 47–59, 2015.

SPRICIGO, Luís Philipe. **Valorização de resíduos de vidro plano e de anodização de alumínio para síntese de geopolímero**. 2017. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. Criciúma, 2017.

STAFFORD, Fernanda N. *et al.* **Life cycle assessment of the production of cement: A Brazilian case study**. *Journal of Cleaner Production*, [s. l.], v. 137, p. 1293–1299, 2016.

TEIXEIRA-NETO, E., TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação Química de Argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**. *Química Nova*, v. 32, p. 809-817, 2009.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R. P.; VAN RIESSEN, A. **Effect of mechanical activation of fly ash on**

**the properties of geopolymer cured at ambient temperature.** Journal of Materials Processing Technology, [s. l.], v. 209, n. 12–13, 2009.

TIRONI, A. *et al.* **Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity.** Procedia Materials Science, [s. l.], v. 1, 2012.

Vijai, K.; Kumutha, R.; Vishnuram, BG **Efeito dos tipos de cura na resistência do concreto geopolímero.** Int. J. Phys. Ciência 2010,5, 1419–1423.

VAN JAARVELD, J. G.S.; VAN DEVENTER, J. S.J.; LORENZEN, L. **Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized flyash.** Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, [s. l.], v. 29, n. 1, 1998.

WALLAH, Steenie E; RANGAN, B Vijaya. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties** Research report GC. [S. l.: s. n.], 2006.

WANG, Hongling; LI, Haihong; YAN, Fengyuan. **Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [s. l.], v. 268, n. 1–3, 2005.