

## ESTUDO DA RELAÇÃO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE GEOPOLÍMEROS A BASE DE CAULIM.

Alexsandra de Souza Vefago Gabriel (1), Daiane dos Santos da Silva Godinho (2) Adriano Michael Bernardin (3)

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

(1)alexsandragabriel31@yahoo.com.br, (2)dss@unesc.net, (3) amb@unesc.net

### RESUMO

Os cimentos geopoliméricos estão sendo cada vez mais estudados, principalmente na indústria da construção civil. Uma de suas características, entre tantas, é a sustentabilidade, que tem sido tão buscada nos dias atuais. Mediante o exposto, nesta pesquisa, foi estudado o comportamento mecânico de geopolímeros à base de caulim sem calcinação, pois existem poucos estudos utilizando este material como precursor geopolimérico. Para tanto foram confeccionados 35 corpos de prova de dimensões 30x30x30 mm. Foram feitos ensaios de Compressão e Microscopia Eletrônica de Varredura que mostraram que a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tem grande influência sobre o comportamento mecânico dos geopolímeros de caulim. O ensaio de Difração de Raios-X apresentou grande quantidade de caulinita mesmo após a ativação alcalina, mostrando que os geopolímeros de caulim não possuem uma geopolimerização completa. Outros ensaios também foram feitos como Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Densidade Aparente, Módulo de Elasticidade e Deformação na Ruptura a fim de melhor estudar o comportamento do material em análise e mostrando que os geopolímeros de caulim podem ser utilizados como material substituto do cimento.

*Palavras-chave: caulim, geopolímeros, propriedades, relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .*

### 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, em um contexto geral, a preocupação com a seriedade dos desafios ambientais relacionados ao planeta Terra tem se intensificado. A indústria da construção civil é responsável por grande parte da geração de gás carbônico bem como de outros gases poluentes e resíduos e, ainda, pelo grande consumo de recursos renováveis (TORRALBA; JALALI, 2010). Por isso, a busca por materiais que gerem um menor impacto ambiental vem crescendo e os cimentos geopoliméricos transformam-se em uma boa alternativa. Estes podem ser produzidos utilizando resíduos, possuem boa durabilidade, baixas emissões de  $\text{CO}_2$  (COSTA, 2012), alta resistência à compressão e baixa condutividade térmica (DUXSON, 2007). O emprego dos geopolímeros não se limita somente à área de Construção civil, mas, também são

utilizados em vários campos de aplicação, como exemplo, em materiais resistentes ao fogo, isolamento térmico, revestimentos cerâmicos, biotecnologias (materiais para aplicações médicas), resinas e compósitos para interiores de aeronaves e automóveis (DAVIDOVITS, 2017).

De acordo com Provis et al.(2009), geopolímeros são polímeros inorgânicos formados por aluminossilicatos (óxidos de alumínio e silício), que se transformam em um cimento que endurece em temperatura ambiente cujas propriedades mecânicas aumentam ao longo do tempo. O resultado desta mistura é semelhante a uma rocha sintética em que a estrutura molecular é formada por uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio (GUERRA, 2014) ou estrutura semicristalina com algumas inclusões de zeólitos com estruturas cristalinas (PROVIS et al., 2009) e uma durabilidade superior à de misturas à base de cimento Portland.

O termo geopolímero vem da origem das matérias-primas, que são minerais de origem geológica. Conforme Davidovits (2017), os geopolímeros são polímeros inorgânicos cerâmicos de origem geológica formados por redes de moléculas minerais com ligações covalentes, produzidos em temperaturas baixas, comumente abaixo dos 100 °C. O geopolímero endurecido pode ter natureza amorfa quando produzido em temperaturas ambiente ou média. Também pode ter natureza cristalina para temperaturas acima de 500 °C em geopolímeros baseados em sódio e, para temperaturas acima de 1000 °C em geopolímeros baseados em potássio (DAVIDOVITS, 2017).

A reação de geopolimerização acontece misturando-se uma fonte de aluminossilicato em uma solução altamente alcalina, ocorrendo, rapidamente a dissolução das partículas, a reorganização da estrutura e a gelificação formando uma rede tridimensional de aluminossilicatos (DUXSON et al.,2007). Essa mistura forma um ligante que, misturado com os agregados, formam o concreto geopolimérico. A ativação alcalina inicia com a reação de liberação de alumínio e silício com substâncias alcalinas, sendo que os ativadores podem ser hidróxidos alcalinos ou uma mistura de solução de silicato e de hidróxido alcalino. Os mais utilizados são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio com silicato de sódio (SEVERO et al., 2013). O silicato de sódio atua como meio alcalino enquanto o hidróxido de sódio auxilia na dissolução das fontes de aluminossilicatos (RAMASAMY et al.,2015). Davidovits e outros pesquisadores utilizaram caulim como fonte de aluminossilicato e

a mistura de hidróxido de sódio com silicato de sódio como ativadores alcalinos para a produção de geopolímeros (YONG et al., 2011).

Embora estudos mostrem que o caulim tem um grande potencial para ser usado como ligante ativado por álcali, ainda existem poucos trabalhos realizados com o caulim in natura. Devido à desidroxilação que aumenta a sua reatividade, o metacaulim (caulim calcinado) tem sido muito utilizado em pesquisas para a produção de geopolímeros (SANTA, 2016), porém, sua calcinação envolve utilização de energia, ainda que menor do que a utilizada para a produção de clínquer. Sendo assim, a necessidade de se desenvolver uma tecnologia com materiais mais ecológicos conservando o meio ambiente e com baixo consumo de energia, mostra que materiais com ligantes a base de caulim in natura podem se tornar potencialmente viáveis (HEAH et al., 2011).

Algumas pesquisas feitas com geopolímeros a base de caulins in natura, mostraram que a cura em temperatura ambiente para este material não é viável, pois o tempo para que inicie a reação é muito longo. Todavia, a cura térmica favorece a reação e o ganho de resistência. Sendo assim, para geopolímeros feitos a partir de pozolanas naturais ativadas com silicato de sódio e hidróxido de sódio, uma etapa de pré-cura em temperatura ambiente seguida de aplicação de calor (temperaturas até 100 °C) é benéfica para desenvolver uma maior resistência e eliminar microfissuras estruturais (SEVERO et al., 2013; KANI, ALLAHVERDI, 2009).

Diante da importância deste tema, esta pesquisa tem como objetivo principal o estudo da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no comportamento mecânico de geopolímeros a base de caulim. Para isso, foram preparados corpos de prova com diferentes proporções dos precursores de geopolímeros e caracterizados através dos ensaios Compressão, Densidade Aparente, Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após a obtenção dos resultados dos ensaios foram realizadas análises estatísticas de variância (ANOVA), Diagrama de Pareto e Superfície de Resposta para melhor entendimento dos resultados.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho foi elaborado um planejamento experimental de misturas com o objetivo de otimizar o número de experimentos necessários para

obtenção das formulações que foram utilizadas nesta pesquisa. Neste contexto foram desenvolvidas 7 (sete) formulações diferentes e para cada formulação foram feitos 5 corpos de prova de dimensões de 30x30x30 mm. A Tabela 1 mostra os sete experimentos – ou misturas – que são obtidos a partir do planejamento experimental de misturas (DoE by mixture design) com três fatores – caulim, alumina e agente alcalino (mistura de hidróxido de sódio com o silicato de sódio 10M) – com as restrições impostas. Os valores dos fatores foram parametrizados. Na mesma figura também mostra os componentes originais – caulim, alumina e agente alcalino – decompostos em seus óxidos.

Tabela 1. Planejamento experimental de misturas com os percentuais de caulim, alumina e agente alcalino e seus óxidos decompostos.

Formulação	SS+						
	Caulim	NaOH	Alumina	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
F1	45	55	0	36,2	14,3	4,39	45,1
F2	45	45	10	35,2	24,3	3,69	36,9
F3	35	55	10	29,5	21,1	4,44	45,1
F4	45	50	5	35,7	19,3	4,03	41
F5	40	55	5	32,8	17,7	4,42	45,1
F6	40	50	10	32,3	22,7	4,03	41
F7	41,7	51,7	6,6	33,6	19,9	4,17	42,3

Fonte: o autor, 2018.

As restrições, ou seja, os limites de composição utilizados, foram 35 a 45% para o caulim, 0 a 10% para a alumina calcinada e 45 a 55% para o agente alcalino (SS+NaOH). As restrições foram obtidas em função da trabalhabilidade das composições geopoliméricas, e para verificar o efeito da relação SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre o comportamento mecânico das composições. As restrições impostas resultaram em 7 misturas, incluindo o ponto central.

O óxido de alumínio calcinado foi adquirido da ALCOA (Poços de Caldas, MG). O tamanho médio da partícula d<sub>(50)</sub> é de 87,3 µm. A sua análise química, caracterizada pelo fornecedor, feita por análise química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X foi de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,4 %), SiO<sub>2</sub> (0,012 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,012 %) e Na<sub>2</sub>O (0,48 %). O Silicato de sódio (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) alcalino foi adquirido da empresa Oregon Química do Brasil (Içara, SC). Em sua composição, a relação SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O é de 3,20:3,30. O Hidróxido de sódio foi utilizado na forma de escamas com pureza de 96,98 %. O caulim, utilizado como fonte de aluminossilicato, foi adquirido da empresa

Esmalglass do Brasil, possuindo 69 % de cristalinidade. O tamanho médio da partícula  $d_{(50)}$  é de 7,52  $\mu\text{m}$ . A sua análise química, em percentual, determinado por análise química quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios X foi de  $\text{SiO}_2$  (46,84 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (37,27 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,59 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,61 %),  $\text{MgO}$  (0,17 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,18 %),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,03 %), P.F.(13.44 %).

## 2.1 Preparação das amostras

O silicato de sódio foi misturado com o hidróxido de sódio em um misturador mecânico até que a mistura líquida fosse homogeneizada e posteriormente, deixados resfriar em temperatura ambiente. Os sólidos (caulim e alumina) foram homogeneizados durante três minutos em um moinho de bolas. Após o resfriamento da mistura líquida, foi-se adicionando a mistura sólida aos poucos e, depois, agitadas durante cinco minutos no misturador mecânico. Imediatamente, a suspensão foi colocada em moldes de plástico. Todos os corpos de prova foram deixados durante 24 horas em temperatura ambiente e logo após, colocados em estufa a uma temperatura de 40 °C durante 30 dias. Posteriormente, foram retirados para serem feitos os ensaios. Este procedimento de cura foi adotado após pré-testes iniciais onde verificou-se que para ocorrer o endurecimento das amostras foi necessário uma ativação térmica na cura.

## 2.2 Ensaios Realizados.

As análises termogravimétricas (TGA) e a Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas entre 0 °C e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto sob atmosfera de ar sintético. Para estes ensaios foi utilizado o aparelho da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. Com a Termogravimetria é possível conhecer as alterações que ocorrem quando a massa da substância é submetida a um determinado aquecimento. O DSC possibilita ver os processos físicos e químicos que estão presentes na amostra envolvendo variação de energia bem como as possíveis indicações de mudanças de fases.

Para o Ensaio de Difração de Raios-X (DRX) o aparelho de reflexão utilizado foi Lab X, modelo XRD 6000, operando a 25 kV e 25 mA, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , ângulo de varredura  $\theta$  de 3° a 80°, passo de 0,02 e tempo de contagem de 0,6 s por passo,

ou seja, 2 °/min. O objetivo deste ensaio foi analisar a presença das fases amorfas ou cristalinas presentes nas amostras. As mesmas foram preparadas em pó passantes na peneira malha 200 mesh.

O Ensaio de Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR) foi utilizado para determinar as ligações químicas encontrados nas amostras. Uma pequena quantidade de brometo de potássio (KBr) e de uma amostra em pó de cada formulação foi colocada em um molde e, logo após, prensados para produzir a amostra a ser examinada. O equipamento usado foi um espectrômetro da marca Shimadzu e modelo Irtfinity-1S. O Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizado para verificar a porosidade e microestrutura em geral de cada formulação. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo EVO MA10.

O ensaio de densidade aparente foi feito pelo Princípio de Arquimedes. Para isso, foi utilizada uma balança de precisão de  $\pm 0,01$  g. Inicialmente a amostra foi pesada seca e, posteriormente foram envolvidas em cera e pesadas submersas em um recipiente com água. O cálculo da densidade aparente foi feito utilizando a equação de Arquimedes.

O Ensaio de Compressão foi feito de acordo com a NBR 7215/1996 e foi utilizado como equipamento a Máquina Universal de Ensaio Emic - DL10000, com velocidade de deformação de 1mm/min. O Módulo de Elasticidade foi calculado de acordo com a Lei de Hooke.

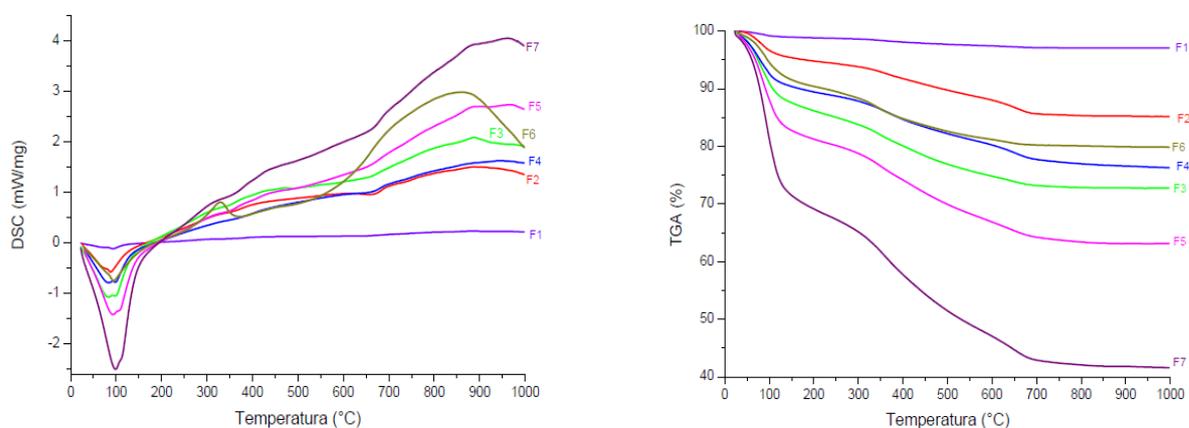
### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA).**

A Figura 1 mostra os resultados dos ensaios de calorimetria (DSC) e Termogravimetria (TGA), respectivamente das amostras das sete formulações estudadas nesta pesquisa e alguns fenômenos foram observados. A perda total de massa das amostras variou de 3% a 58% (amostras F1 e F7, respectivamente) e, de acordo com Davidovits (2015), pode ser dividida em três fases: A primeira fase de 20 °C a 100 °C que indica perda de peso devido a água fisicamente ligada, ou seja, água evaporada e isso explica os picos endotérmicos encontrados em todas as amostras em torno de 100 °C. A segunda fase de 100 °C a 300 °C que indica perda de peso devido à água

quimicamente ligada e acima de 300 °C devido à desidroxilação dos grupos OH e policondensação na ligação Si-O-Si ligando partículas geopoliméricas vizinhas, sendo que a cerca de 550 °C a perda de água é relacionada com a desidroxilação do caulim (PROVIS et al., 2009). Acima da temperatura de 700 °C houve estabilização. A água que fica no geopolímero é fortemente ligada na reação (Provis, et al., 2009 apud SUBAER, VAN RIESSEN, 2007).

Figura 1 - Análises de Calorimetria e Termogravimetria.



Fonte: o autor, 2018

Na temperatura de 700 °C observou-se um pico endotérmico na amostra F2 que foi atribuído a presença de carbonato de sódio (COSTA et al., 2013). Na amostra F6 também foi encontrado um pico exotérmico em torno de 700 °C que segundo Provis, (2009 apud DUXSON et al., 2007) pode ser atribuído a uma fase de faujasita formada a uma temperatura mais baixa.

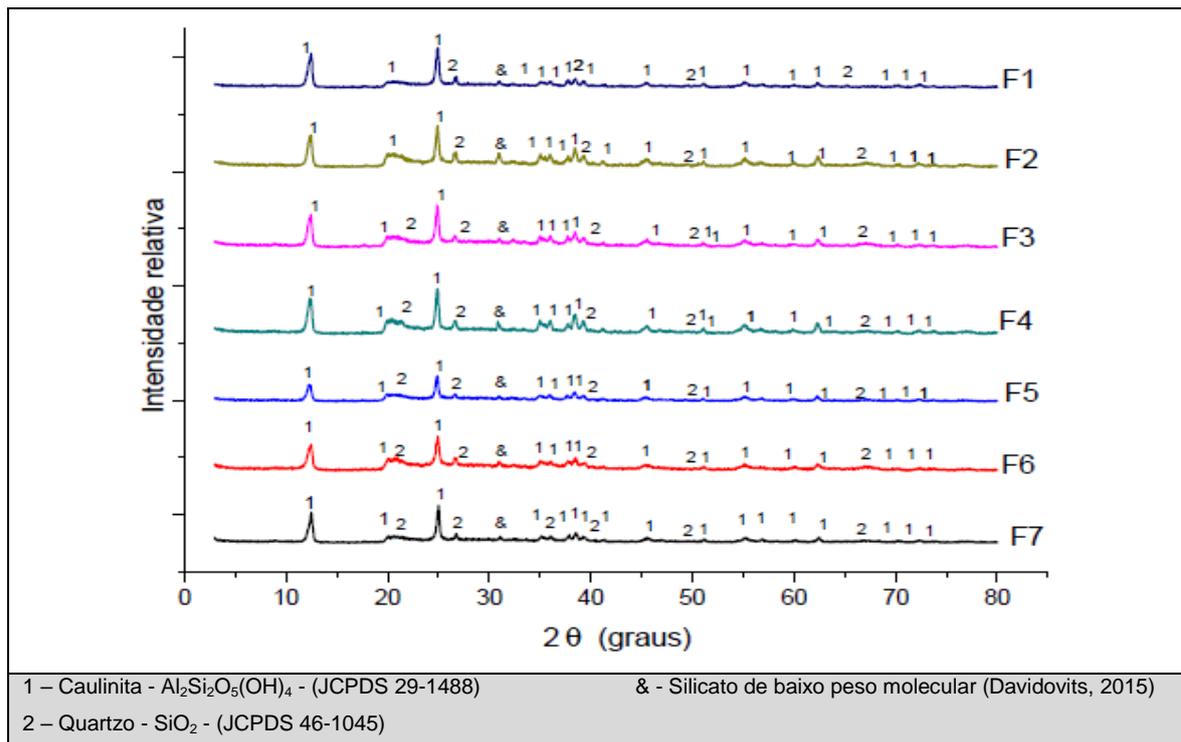
### 3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 2 ilustra os resultados de DRX das amostras estudadas.

De acordo com o difratograma a caulinita está presente em todas as amostras, sendo a fase que predomina e mostrou picos intensos em torno de  $2\theta$  12° e 25°, estando de acordo com os difratograma obtidos por Yong et al., 2012 e Heah et al., 2012. Do ponto de vista dos autores, os vários picos de caulinita presentes após a geopolimerização indicam que ainda existem uma grande quantidade de matérias-primas que não reagiram e que os geopolímeros de caulim não sofrem uma

geopolimerização completa devido à baixa reatividade da caulinita. Também foi possível constatar que em todas as amostras foram encontradas pequenas quantidades de quartzo, perceptíveis pelas pequenas intensidades dos picos. O pico a que foi atribuído o símbolo “&”, segundo Davidovits, 2015, refere-se a um silicato de baixo peso molecular (monômero).

Figura 2 – Difratoograma das amostras



Fonte: o autor, 2018

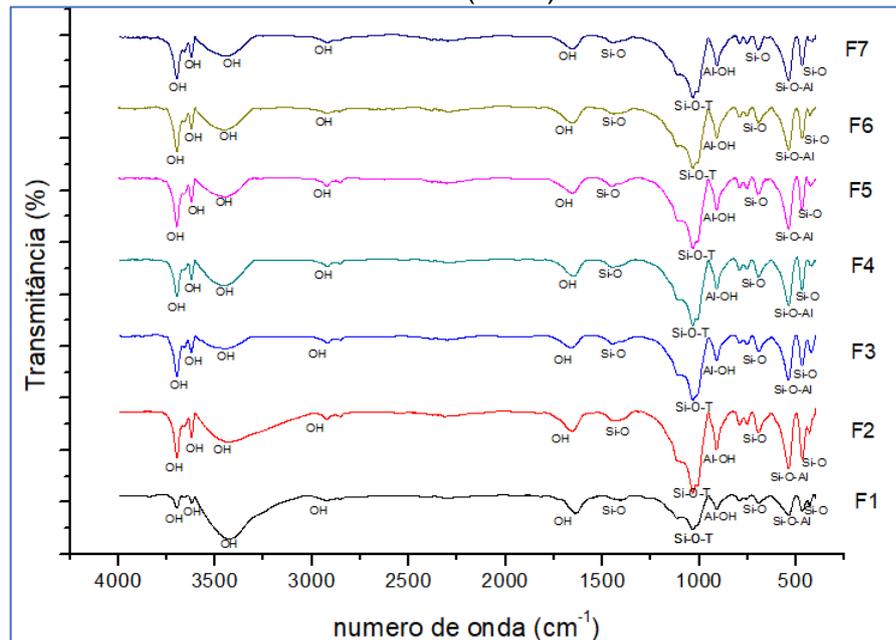
### 3.3 Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

A Figura 3 representa os resultados dos espectros de infravermelho das amostras de cada formulação. Os espectros das amostras mostraram que as bandas principais são encontradas na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a ligações Si-O-T, onde T pode ser Al ou Si (Davidovits, 2015; Yong et al., 2012 apud ELIMBI, et al., 2005). Essas bandas são oriundas de um tetraedro Si ou Al de acordo com Santos, (2017 apud JAARVELD; DEVENTER; SCHWARTZMAN, 1999; JAARVELD; DEVENTER; LORENZEN, 1998 e YUNSHENG, et al 2007).

Também foram encontradas bandas largas em  $2900\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas as vibrações dos grupos OH e HO-H que mostram que há presença de ligações fracas

de H<sub>2</sub>O concentradas na superfície ou detidas nas cavidades da estrutura. As bandas encontradas em 1600-1670 cm<sup>-1</sup> também correspondem ao grupo OH. As bandas existentes em 400-500 cm<sup>-1</sup> e em torno de 540 cm<sup>-1</sup> correspondem as ligações Si-O e Si-O-Al respectivamente (DAVIDOVITS, 2015).

Figura 3 - Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR):



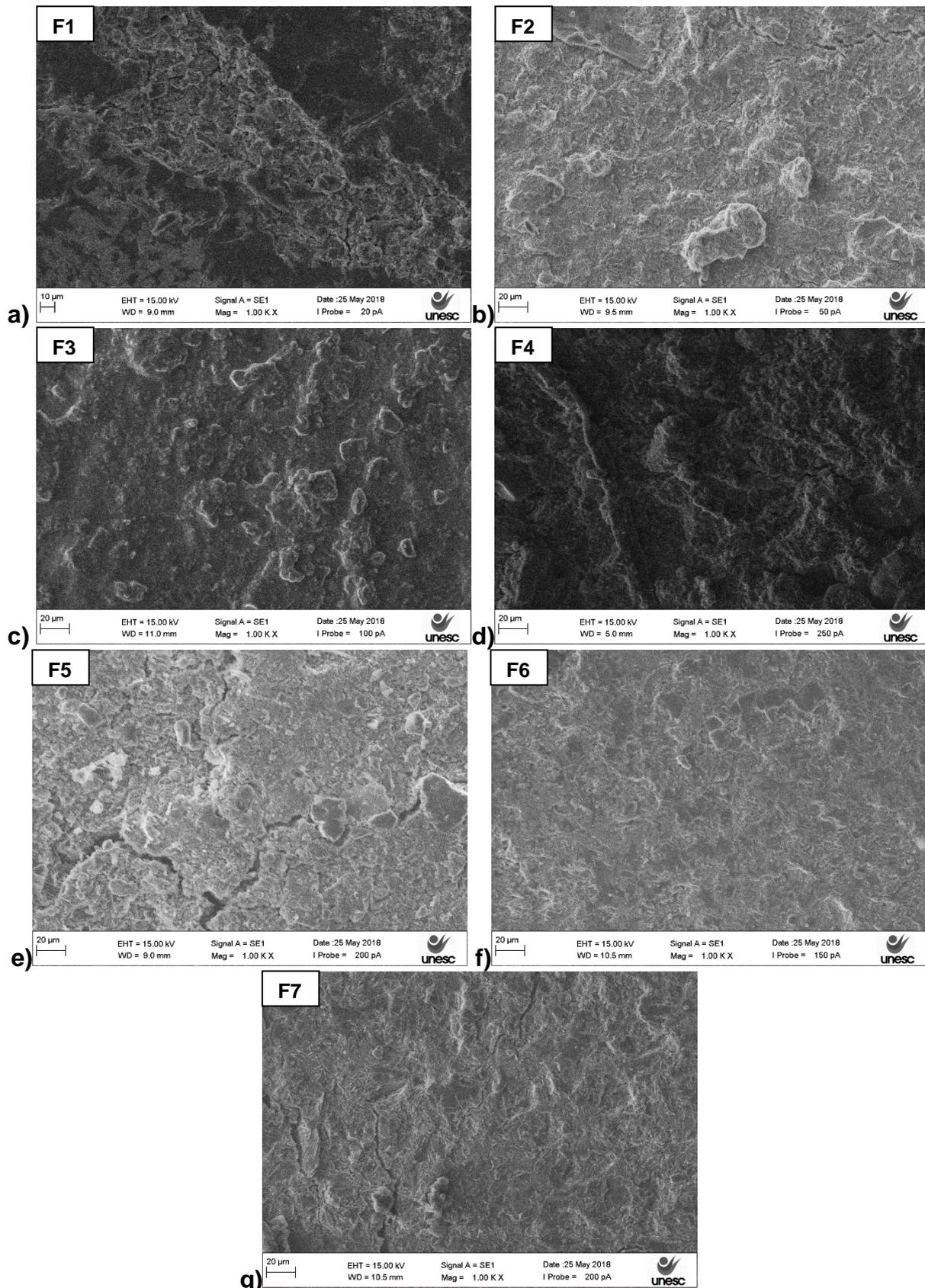
Fonte: o autor, 2018

As bandas existentes em 689 a 697cm<sup>-1</sup> correspondem as ligações Si-O do quartzo (SiO<sub>4</sub>) e a banda Al-OH hexa-coordenada encontrada em torno de 910 cm<sup>-1</sup> tem um comportamento semelhante ao anterior presumindo que o quartzo não reaja significativamente na geopolimerização (Hounsi et al., 2012 apud PALOMO, 2005). As bandas encontradas entre 1400-1450 cm<sup>-1</sup> foram atribuídas as ligações Si-O (Yong et al., 2012 apud CHANDRASEKHAR, PRAMADA, 1999).

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura, sendo a (F1), b (F2), c (F3), d (F4), e (F5), f (F6), g (F7), respectivamente. Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar uma relação entre a porosidade e a resistência das amostras.

Figura 4 - imagens da microscopia eletrônica de varredura



Fonte: o autor, 2018.

As amostras F1, F4, F5 e F7 revelaram regiões com uma quantidade significativa de poros e fissuras, podendo justificar os baixos valores de resistência obtidos.

Em oposição, as amostras F2, F3 e F6 apresentaram estrutura mais densa, com pouca quantidade de poros e fissuras o que pode justificar os valores maiores de resistência mecânica.

### 3.5 Ensaios mecânicos e densidade aparente

A Tabela 2 mostra as proporções molares obtidas para cada formulação onde os resultados foram obtidos através do Planejamento experimental de misturas. A Tabela 3 mostra os resultados para densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), resistência à compressão (MPa), deformação na ruptura (mm), e módulo de elasticidade para o planejamento experimental de misturas com restrições e ponto central.

Tabela 2- Proporção molar das formulações

Formulações	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$
F1	2,53	19,91	7,87	0,83	0,33
F2	1,45	22,16	15,26	0,98	0,68
F3	1,40	15,72	11,24	0,67	0,48
F4	1,85	20,96	11,32	0,90	0,48
F5	1,86	17,78	9,58	0,75	0,40
F6	1,43	19,01	13,34	0,81	0,57
F7	1,69	19,10	11,29	0,82	0,48

Fonte: o autor, 2018

Tabela 3. Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), resistência à compressão (MPa), deformação na ruptura (mm), e módulo de elasticidade (GPa)

Formulação	Caulim	SS+ NaOH	Alumina	$\sigma_{\text{comp}}$ (Mpa)	$d_{\text{rup}}$ (mm)	E (GPa)	d ( $\text{g/cm}^3$ )
F1	45	55	0	15,6	1,17	13,1	2,01
F2	45	45	10	29,7	1,13	27,4	2,07
F3	35	55	10	30,8	1,18	25,7	2,05
F4	45	50	5	23,8	1,49	16	1,91
F5	40	55	5	33,3	1,18	28,2	1,95
F6	40	50	10	26,2	1,68	15,7	2,05
F7	41,7	51,7	6,6	21,8	1,25	18	1,99

Fonte: o autor, 2018.

Os fatores estudados, variáveis independentes, foram os percentuais mássicos das matérias-primas, ou seja, caulim, alumina calcinada e agentes alcalinos (silicato de sódio + hidróxido de sódio 10 M).

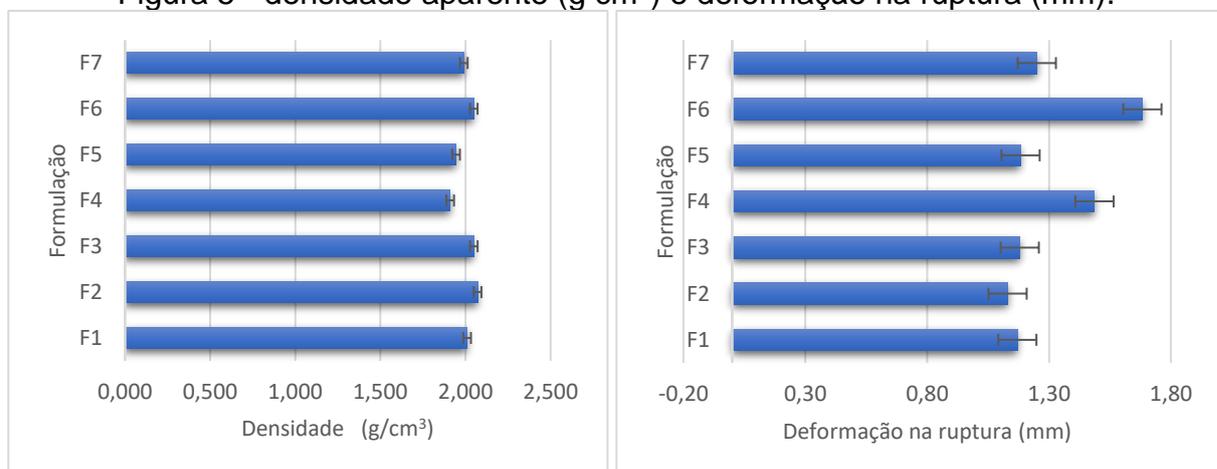
Os resultados obtidos no planejamento experimental de misturas, variáveis dependentes, foram analisados estatisticamente para determinar a influência de cada matéria-prima na propriedade em análise. Devido às restrições, o único modelo a ser analisado é o linear, pois cada restrição diminui os graus de liberdade do planejamento. A 1ª coluna mostra os sete experimentos – ou misturas – que são obtidos a partir do planejamento experimental de misturas (DoE by mixture design) com três fatores – caulim, alumina e agente alcalino – com as restrições impostas. Os valores dos fatores foram parametrizados. A Tabela 4 mostra o mesmo planejamento experimental, mas com os componentes originais – caulim, alumina e agente alcalino decompostos em seus óxidos, para facilitar a interpretação dos resultados.

Tabela 4. Planejamento experimental de misturas e resultados para densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), resistência à compressão (MPa), deformação na ruptura (mm), e módulo de elasticidade (GPa)

Formulação	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	$\sigma_{\text{comp}}$ (Mpa)	$d_{\text{rup}}$ (mm)	E (GPa)	d (g/cm <sup>3</sup> )
1	36,2	14,3	4,39	45,1	15,6	1,17	13,1	2,01
2	35,2	24,3	3,69	36,9	29,7	1,13	27,4	2,07
3	29,5	21,1	4,44	45,1	30,8	1,18	25,7	2,05
4	35,7	19,3	4,03	41	23,8	1,49	16	1,91
5	32,8	17,7	4,42	45,1	33,3	1,18	28,2	1,95
6	32,3	22,7	4,03	41	26,2	1,68	15,7	2,05
7	33,6	19,9	4,17	42,3	21,8	1,25	18	1,99

Fonte: o autor, 2018.

Figura 5 - densidade aparente ( $\text{g cm}^3$ ) e deformação na ruptura (mm).



Fonte: o autor, 2018

Os resultados de densidade aparente, apresentados na Tabela 3 e Figura 5 mostram os valores de densidade para todas as composições, sendo cada valor a média obtida pela medida da densidade aparente de 3 corpos de prova ensaiados para cada composição. A análise de variância para a densidade aparente não apresentou significância estatística (valor de p), mesmo a 70 %, limite de significância estatística. Desta forma, esta propriedade não pôde ser analisada. Uma possível causa seria a falta de variação da propriedade (densidade aparente) entre as composições, o que resultaria em  $H_0 = 0$  no teste de hipóteses, ou seja, não há diferença significativa entre os valores de densidade aparente para as composições estudadas.

Os resultados de deformação na ruptura, apresentados na Tabela 3 e Figura 5 mostram os valores de deformação até a ruptura dos corpos de prova para todas as composições, sendo cada valor a média obtida pela medida da deformação de 5 corpos de prova ensaiados para cada composição. A análise de variância para a deformação na ruptura também não apresentou significância estatística (valor de p), mesmo a 70 %. Assim, esta propriedade também não pode ser analisada. Provavelmente não há variação da deformação na ruptura entre as composições, o que resultaria em  $H_0 = 0$  no teste de hipóteses, ou seja, não há diferença significativa entre os valores de deformação na ruptura para as composições estudadas.

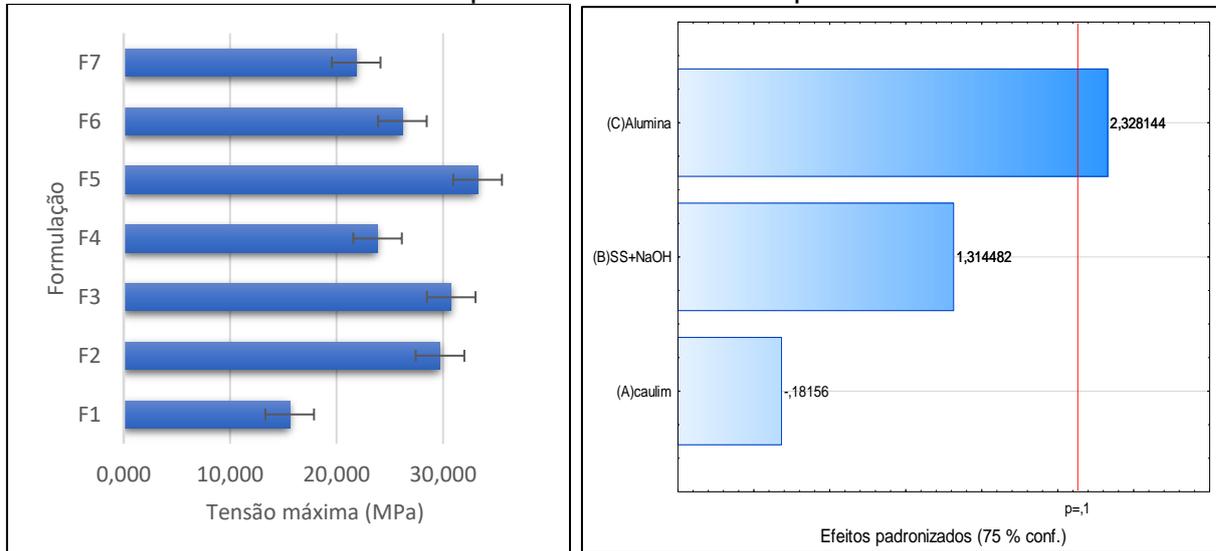
Os resultados de resistência à compressão, apresentados na Figura 6, mostram os valores de resistência para todas as composições, sendo cada valor a média obtida pela medida da resistência à compressão de 5 corpos de prova ensaiados para cada composição.

A partir da Tabela 3, os resultados para a resistência à compressão foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. A confiabilidade considerada foi de 95 %. Em alguns casos, devido à variação inerente da preparação das amostras e dos ensaios realizados, a confiabilidade dos resultados é menor, mas dentro dos limites estatísticos (70 % de confiabilidade mínima). Pela análise de variância para a resistência à compressão, percebe-se que a função linear apresenta grande significância estatística para esta propriedade.

A Figura 6 apresenta o diagrama de Pareto para a resistência à compressão. O diagrama de Pareto é um recurso gráfico que ordena a frequência com que ocorrem

os eventos. O benefício do gráfico está em identificar quais parâmetros e interações têm influências significativas sobre cada variável resposta considerada.

Figura 6 - Médias dos resultados para resistência à compressão (MPa) e diagrama de Pareto para resistência a compressão



Fonte: o autor, 2018

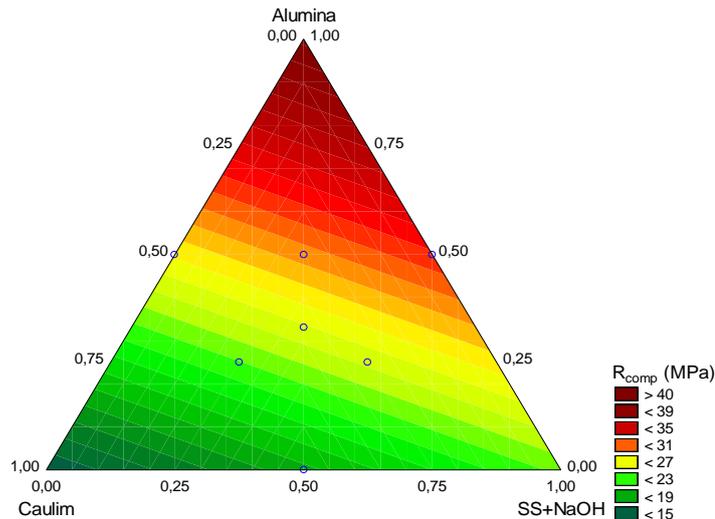
Pode-se perceber que o fator individual, ou variável independente, o teor de alumina, apresentou significância estatística sobre a resistência à compressão ao nível de 90 %. O teor de alumina ( $Al_2O_3$ ) teve maior efeito sobre esta propriedade, mas não resultou nos maiores valores de resistência à compressão. Os teores da solução alcalina (silicato de sódio + NaOH) e de caulim não afetaram a resistência mecânica a 90 % de significância estatística.

A partir dos dados da ANOVA (análise de variância), os resultados para a resistência à compressão foram representados graficamente como curva de nível, Figura 7. Esta é uma ferramenta estatística muito útil no estudo de otimização de processos, onde há influência de vários fatores. Pelo gráfico percebe-se que a resistência à compressão é maior quanto maior for a adição de alumina ( $Al_2O_3$ ). A resistência à compressão é menor com a adição de caulim. Pelo gráfico de Pareto percebe-se que a alumina ( $Al_2O_3$ ) é o fator que mais contribui para a alteração da resistência à compressão e, também é o fator que mais aumenta esta propriedade.

Outra interpretação dos resultados mostrados na curva de nível, obtida da superfície de resposta, é que quanto menor for a relação  $SiO_2/Al_2O_3$ , maior quantidade de alumina em relação ao caulim, maior será a resistência do geopolímero obtido.

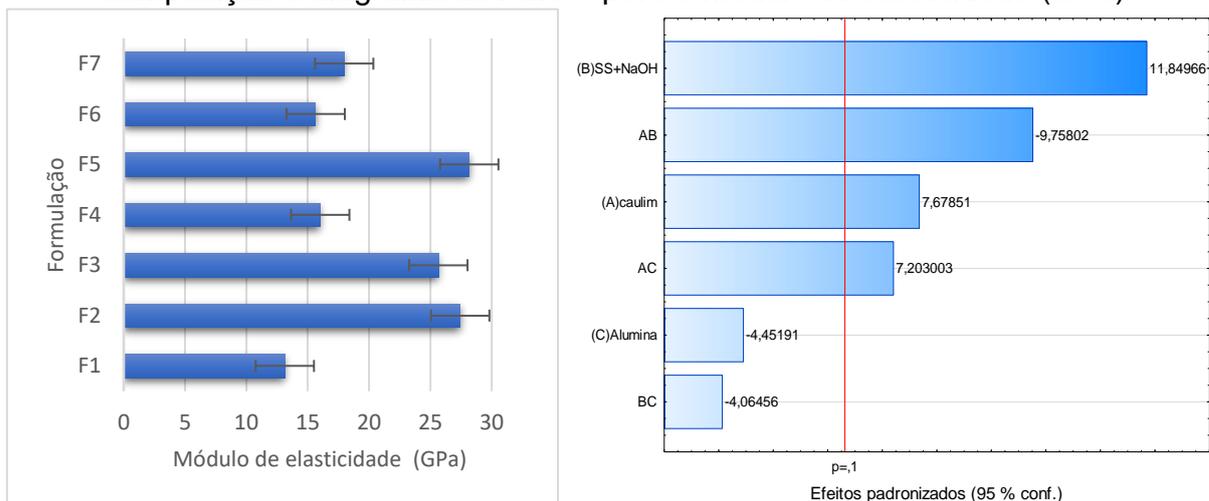
Segundo o autor COSTA et al., (2013) a adição da quantidade apropriada de alumina aumenta o grau de geopolimerização que, conseqüentemente, aumenta a resistência a compressão. Em pesquisa realizada pelos autores TROCHEZ et al. (2015) o aumento da relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  produziu geopolímeros de baixa resistência.

Figura 7. Curva de nível para a resistência à compressão (MPa)



Fonte: o autor, 2018

Figura 8 - Médias dos resultados para o módulo de elasticidade (GPa) para cada composição e diagrama de Pareto para o módulo de elasticidade (GPa)



Fonte: o autor, 2018

Os resultados para o módulo de elasticidade, apresentados na Figura 8, mostram os valores do módulo elástico para todas as composições, sendo cada valor a média

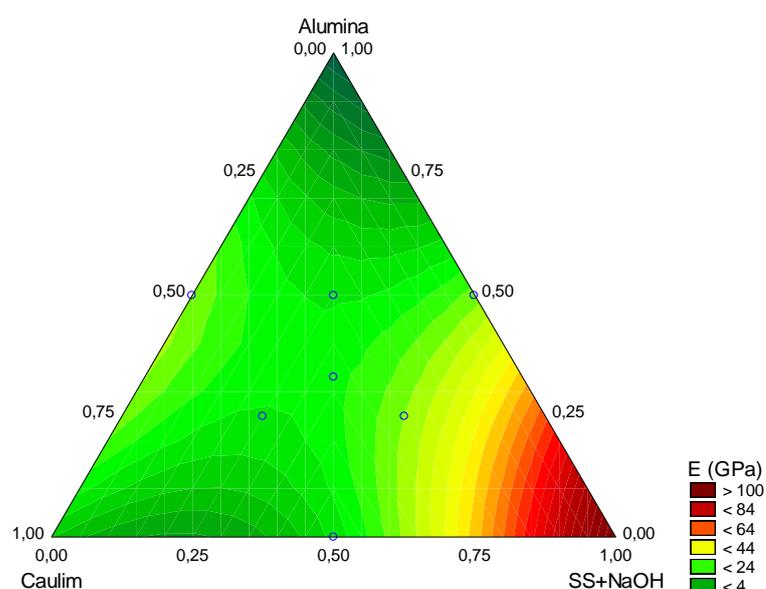
obtida pela medida módulo de 5 corpos de prova ensaiados para cada composição. A Figura 8 também apresenta o diagrama de Pareto para o módulo de elasticidade.

A partir da Tabela 3, os resultados para o módulo de elasticidade foram analisados por análise de variância (ANOVA), sendo grafados como superfícies de resposta para facilitar a interpretação dos mesmos. A confiabilidade considerada foi de 70 %. Pela análise de variância para o módulo elástico, percebe-se que a função linear apresenta mínima significância estatística para esta propriedade.

Pode-se perceber que as variáveis independentes SS+NaOH e caulim apresentam elevada significância estatística sobre o módulo elástico, ao nível de 90 %, assim como as interações entre caulim x SS+NaOH e caulim x alumina. Neste caso a alumina isoladamente e a interação entre alumina x SS+NaOH apresentaram significância estatística inferior a 90 %.

Os resultados para o módulo elástico foram representados graficamente como curva de nível, Figura 9. Neste caso, o módulo de elasticidade é maior quanto maior for a adição de solução alcalina (silicato de sódio + hidróxido de sódio). O módulo elástico é menor com a adição de alumina ou caulim. Pelo gráfico de Pareto percebe-se que a solução alcalina (SS+NaOH) é o fator que mais contribui para a alteração do módulo elástico, confirmando os estudos DUXSON et al. (2006) que afirmam que o módulo de elasticidade dos geopolímeros depende do ativador alcalino.

Figura 9. Curva de nível para o módulo elástico (GPa)



Fonte: Autor, 2018

#### 4. CONCLUSÕES

A geopolimerização é um processo muito complexo e do trabalho pode-se concluir que para os geopolímeros de caulim a ativação térmica de 40 °C foi fundamental, o que é explicado pelo grau de cristalinidade que se vê refletido nas fases que não reagiram completamente no geopolímero. Também foi possível verificar que quanto menor a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maior será a resistência dos geopolímeros de caulim e que com o aumento do ativador alcalino pôde-se obter maiores valores para o módulo de elasticidade. A grande quantidade de caulinita no difratograma também mostrou que a existência de matérias primas que não reagiram indicam que os geopolímeros de caulim não possuem uma geopolimerização completa. No ensaio de microscopia foi possível ver uma relação entre a resistência e a porosidade, indicando que geopolímeros mais porosos possuem resistências mais baixas.

#### 5. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS:

- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim em altas temperaturas.
- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim em várias idades de cura.
- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim em várias temperaturas de cura.
- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim variando os ativadores alcalinos.
- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim com adição de agregados.
- Analisar o comportamento mecânico e microestrutural de geopolímeros de caulim com adição de outros precursores geopoliméricos.

#### 6. REFERÊNCIAS

AZEVEDO, A. G. de S. **Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .** Revista Cerâmica, 2017. P.143-151.

SANTA, Rozineide Aparecida Antunes Boca. **SÍNTESE DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE CINZAS PESADAS E METACAUIM PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE SOLIDIFICAÇÃO/IMOBILIZAÇÃO DE RESÍDUOS TÓXICOS.** Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis, SC, 2016.

COSTA, D.L. et al. **Estudo da adição de alumina em corpos geopoliméricos a base de metacaulim.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2013. v.8.2. p. 96 –100. ISSN 1809-8797.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer Chemistry and applications.** 4. ed. França. Institut Géopolymère, 2015. 623 p.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers.** Journal Ceramic Science and Technology, 2017.p. 335-350.

DUXSON, P. et al. **Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties.** Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects, v.269, n. 1, p. 47-58, 2005.

DUXSON, Peter et al. **Geopolymer Technology: The Current State of the Art.** Journal of Materials Science, 2007.

GUERRA, Francisco José dos Santos Mota Ferreira. **Avaliação Experimental do Comportamento Mecânico de Materiais Ativados Alcalinamente.** Coimbra, 2014.

HEAH, C.Y.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AI BAKRI, A.M.; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C.M.; LIEW, Y.M. **Effect of Curing Profile on kaolin-based Geopolymer.** International Conference on Physics Science and Technology (ICPST 2011) p. 305 – 311.

HEAH, C.Y.; KAMARUDIN, H.; MUSTAFA AI BAKRI, A.M.; BINHUSSAIN, M.; LUQMAN, M.; KHAIRUL NIZAR, I.; RUZAIDI, C.M.; LIEW, Y.M. **Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers.** Construction and Building Materials. Volume 35, October, 2012, p.912-922.

JAARVELD, J.G.S. van; DEVENTER, J.S.J. van; LUCKEY, G.C. **The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers.** Chemical Engineering Journal, 2002. p. 63–73.

Kani, E. N., Allahverdi, A. **Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan.** Journal of Materials Science, 2009. v. 44. p. 3088 – 3097.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 1996.

PROVIS, John L.; DEVENTER, Jannie S.J.Van. **Geopolymers structure, processing, properties and industrial applications**. Washington, EUA, 2009. CRS Press, 2009. P. 453.

RAMASAMY, Shamala et al. **Recent Dissertations on kaolin based geopolymer materials**. Ver.Adv.Mater Sci, 2015. p. 83-91.

SEVERO, C. G. S. et al. **Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2013. v.8.2. p. 55 –67. ISSN 1809-8797.

TORGAL, F. Pacheco; JALALI, Said. **A Sustentabilidade dos Materiais de Construção**. 2.ed. Portugal. TecMinho, 2010. 460 p.

TROCHEZ, J.J. et al. **Synthesis of geopolymer from spent FCC: Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar ratios**. Materiales de Construcción. Vol. 65, January–March 2015.

VAZ, Luís Filipe da Costa. **Estudo do efeito de adjuvantes em geopolímeros obtidos de resíduos de minas**. Dissertação de mestrado. Universidade da Beira Interior. Covilhã, 2011

YONG, Heah Cheng et al. **Effect of alkali concentration on mechanical properties of kaolin Geopolymers**. Revista Romana de materiale, 2012.p. 79-186.