

Emprego de resíduo de pó de basalto para síntese de geopolímeros submetidos à altas temperaturas

Ana Laura Chaveiro Ramos (1), Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin (2), Prof. M^a. Daiane
dos Santos da Silva Godinho (3)

UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

(1) nalaura.ramos@hotmail.com, (2) amb@unesc.net, (3) dss@unesc.net

Resumo: Considerados materiais de alta resistência ao fogo e com propriedades cimentícias, o estudo a respeito dos geopolímeros vem se difundindo com base na sua capacidade de substituir total ou parcialmente o cimento Portland, bem como promover a sustentabilidade, pois sua produção é menos poluente e permite a utilização de resíduos industriais. Na busca da inserção de novos materiais para a produção geopolimérica e análise da influência das altas temperaturas, este estudo é baseado na análise da substituição parcial do metacaulim pelo resíduo de pó de basalto nos percentuais de 25, 50 e 75%, fixando a proporção dos ativadores alcalinos e comparando com uma formulação referência à base de metacaulim. Este trabalho busca agregar dados de pesquisa, uma vez que não foram encontrados estudos com a utilização do resíduo de pó de basalto para geopolímeros. Para isto, foram confeccionados 16 corpos de prova de ($\varnothing 2,5 \times 5,00$) cm para cada formulação, onde 8 amostras foram ensaiadas a 23 °C e 8 após o aquecimento a 900 °C. Após a síntese, foram realizados os ensaios DRX, FTIR, TGA/DSC, MEV e Resistência à Compressão Axial, nas amostras ensaiadas a 23 e 900 °C para verificar a influência do resíduo nas amostras. Os resultados obtidos referentes as interações químicas das amostras ensaiadas a 23 e 900 °C, apresentaram similaridade quando comparados entre si. No entanto, as análises de Resistência à Compressão e Microscopia Eletrônica de Varredura, indicaram que apenas as formulações com substituição de 25 e 50% são viáveis para esta produção, uma vez que a substituição de 75% apresentou resultados mecânicos significativamente reduzidos, fator este que pode ser explicado pelo grau de cristalinidade encontrado no resíduo e também pela elevada relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$. A análise das resistências após o aquecimento à 900 °C indicou que apenas a substituição de 50% obteve resultados satisfatórios quando comparados com a formulação de referência. Os resultados encontrados neste estudo, indicam que a viabilidade está sujeita ao percentual de substituição e a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$.

Palavras-chave: metacaulim; substituição; sustentabilidade; resistência ao fogo.

Use of basalt powder for the synthesis of geopolymers at high temperatures

Abstract: Considered high temperature resistant materials and with cement properties, the study of geopolymers has been based on its total or partial capacity to replace Portland cement, as well as to promote sustainability, since its production is less polluting and allows the use of industrial waste. In the search for the insertion of new materials for the geopolymer production and analysis of the influence that high temperatures have on those material, this study is based on the analysis of the partial substitution of metakaolin by basalt powder residue in the percentages of 25, 50 and 75%, setting the proportion of alkaline activators and comparing with a reference formulation based on metakaolin. This paper aims to include research data, since no studies were found with the use of the basalt powder residue for geopolymers. For this, 16 specimens (\varnothing 2.5 x 5.00) cm tests were prepared for each formulation, where 8 samples were tested at 23°C and 8 after heating at 900 °C. After the synthesis, the DRX, FTIR, TGA / DSC, MEV and Axial Compression Resistance tests were performed in the samples tested at 23 and 900°C to verify the influence of the residue on the samples. The results obtained for chemical interactions of the samples tested at 23 and 900 °C, presented similarity when compared to each other. However, the analyzes of Compression Resistance and Scanning Electron Microscopy indicated that only formulations with 25 and 50% substitutions are feasible for this production, since the substitution of 75% presented significantly reduced mechanical results, the fact can be explained by the degree of crystallinity found in the residue and also by the high SiO_2 $\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$ ratio. The analysis of the resistances after firing at 900 °C indicated that only the substitution of 50% obtained satisfactory results when compared with the reference formulation. The results found in this study indicate that viability is subject to the substitution percentage and the SiO_2 $\text{Al}_2\text{O}_3^{-1}$ ratio.

Key-words: metakaolin; replacement; sustainability; fire resistance.

Introdução

Citado pela primeira vez em 1970 por Davidovits, o termo geopolímero, descreve uma nova classe de materiais inorgânicos de base polimérica e com propriedades cimentícias de grande potencial tecnológico. Sua cadeia molecular é constituída de silício, alumínio e oxigênio (Si-O-Al), além de também ser classificado como um material de estrutura amorfa à semicristalina. Sua produção é altamente dependente da matéria-prima da qual será desenvolvido, sendo que esta deve ser altamente amorfa e possuir fácil liberação do alumínio de sua cadeia (DAVIDOVITS, 1976).

A geopolimerização trata-se de um processo onde ocorre a dissolução da sílica e da alumina do mineral por um meio alcalino, que tem por função quebrar as ligações originais da matéria prima utilizada (CÉSARI, 2015). A partir disto, os átomos de silício e de alumínio se

alternam em coordenação tetraédrica e compartilham os oxigênios, formando um arranjo tridimensional. Os ativadores mais utilizados para a fabricação deste material são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio (VASSALO, 2013), podendo ainda ser aliados ao silicato de sódio.

Metacaulim, cinzas volantes e escórias de alto forno são citados por Hardjito *et al.* (2008) como fontes destaque de aluminossilicatos utilizados para o processo da geopolimerização. Há um destaque considerável para o emprego do metacaulim, devido a facilidade na obtenção deste material em maiores proporções e com propriedades homogêneas, além disso sua preparação é dependente apenas do processo de calcinação, que pode ser definido como um processo térmico para quebrar as fases cristalinas do caulim e torná-lo mais reativo, ficando apto para sofrer a ativação alcalina (VASSALO, 2013). Este processo emite de 80 a 90% menos CO₂ que o cimento Portland (DAVIDOVITS, 2013).

De acordo com Santa *et al.* (2013), o estudo dos álcali-ativados vem se difundindo com base na busca de materiais com melhores propriedades que o cimento Portland, e principalmente com menor emissão de gases tóxicos na atmosfera, que produz aproximadamente 0,95 toneladas de CO₂ a cada 1 tonelada de cimento produzido (DAVIDOVITS, 2013). Além disso, os geopolímeros tratam-se de materiais cimentícios com capacidade de substituir total ou parcialmente o cimento Portland (BIGNO, 2008).

Sua aplicabilidade na construção civil é ampla, referências afirmam que ele pode ser utilizado para a construção de pontes, pavimentação, tratamento de resíduos, entre outros (YUNSHENG, 2004), além disso, é possível produzir produtos como argamassa, espuma geopolimérica, tijolo e blocos sólidos, sendo que para cada produto deve-se adequar as formulações, tempo de cura e relações de sólido/liquido na mistura (SHING, *et. al.*, 2015)

Avaliado como um material de alta resistência mecânica após o endurecimento (DUXSON *et. al.*, 2007), os geopolímeros podem atingir resistências à compressão de 50 a 150 MPa (OSÓRIO, 2006), além de possuírem algumas outras propriedades importantes, sendo apontadas por Pelisser (2010) como tais, estabilidade química em condições variadas, baixa retração, cura rápida, resistência a ácidos, alta durabilidade, baixa condutividade térmica, e excelente comportamento ao fogo. Também são considerados materiais não combustíveis e com estabilidade até 1250 °C (DAVIDOVITS, 1994), não apresentam comportamento explosivo, e são possíveis de serem empregados como materiais antifogo (TORGAL; JALALI, 2010).

Diferente de outros materiais, o geopolímero aceita em sua composição a utilização de resíduos industriais e outros materiais com características pozolânicas (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009), desde que estes sejam amorfos e ricos em sílica e alumina (SUKMAK et al., 2013). Conhecido como resíduo de exploração de pedreiras, o pó de pedra trata-se de um material com elevado percentual de sílica e alumina em sua composição. Andriolo (2005) define este resíduo como um material fino, com granulometria inferior a 0,075mm e obtido pela britagem de rocha. Uma análise química do resíduo foi realizada por Sá (2006), que encontrou valores de 68 e 14,8% para SiO_2 e Al_2O_3 respectivamente, percentuais considerados viáveis para a produção de um geopolímero.

Buscando introduzir novos materiais para a produção polimérica e com base nas características físico-químicas presentes no resíduo em questão, este trabalho busca analisar a influência da substituição parcial do metacaulim pelo pó de pedra de basalto na produção de geopolímeros, verificar seu comportamento quando exposto a altas temperaturas, e dar um destino para o resíduo que atualmente é destinado ao descarte, com base na demanda de produção do resíduo de pó de basalto de uma empresa local, de Criciúma – SC. Para isso os materiais foram caracterizados por meio dos ensaios de Fluorescência de Raios X (FRX), Granulometria a Laser e Difração de Raios X (DRX) e a partir disto, foram preparadas amostras com diferentes percentuais de substituição do metacaulim pelo pó de pedra, fixando a proporção dos ativadores alcalinos, para comparar os resultados com o traço referência, no qual foi utilizado apenas metacaulim. Posteriormente foram analisadas suas novas características físicas, químicas e mecânicas em temperatura ambiente e quando exposto a altas temperaturas, por meio dos ensaios de DRX, Compressão Axial, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para a análise térmica, foi realizado o ensaio de Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória (DSC).

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para a obtenção da pasta geopolimérica produzida com resíduos basálticos e exposta a elevadas temperaturas, bem como as técnicas adotadas para a verificação de suas novas características.

A formulação referência adotada é citada na literatura por Pelisser (2013), geopolímero à base de metacaulim, sendo tomada como referência para as substituições parciais. As

principais etapas do procedimento experimental adotado neste trabalho encontram-se no fluxograma da Figura 1.

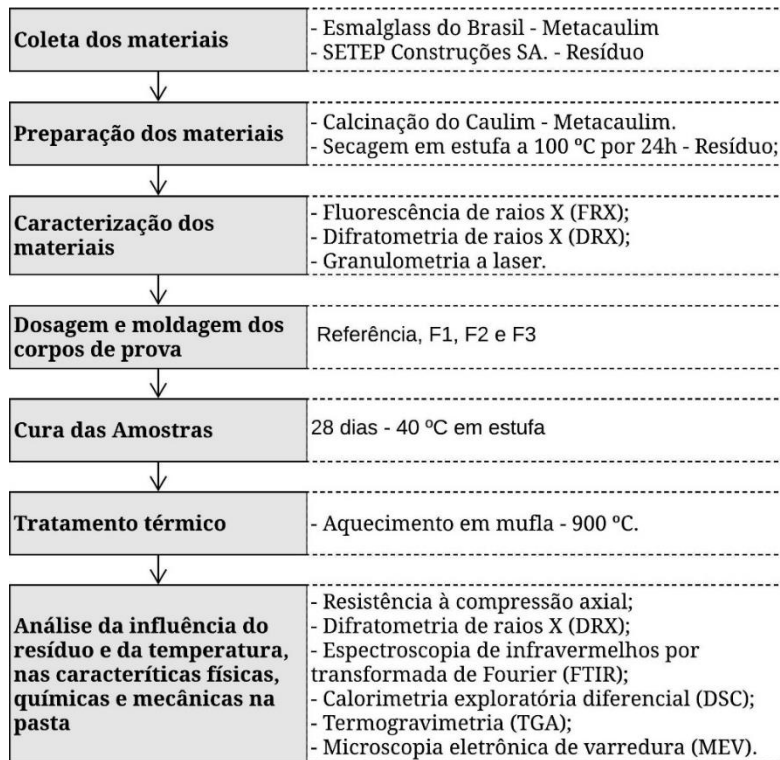


Figura 1. Fluxograma das etapas de trabalho

O metacaulim utilizado nesta pesquisa, foi fornecido ainda em forma de caulim pela empresa Esmalglass, localizada no município de Morro da Fumaça em Santa Catarina. Com base na necessidade de um material amorfo, a preparação deste consistiu na sua calcinação, para que sua estrutura passasse de cristalina para amorfa. Sendo assim, o mesmo foi calcinado a uma temperatura de 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, patamar de 1 h e resfriamento natural dentro da mufla.

O resíduo de pó de basalto proveniente do processo de britagem foi concedido pela empresa SETEP Construções S.A, em Santa Catarina. A preparação do resíduo consistiu na retirada de umidade do mesmo em uma estufa de secagem, modelo 400 – 9D, com capacidade de 300 °C a uma temperatura constante de 100 °C ± 5 °C pelo período de 24 h.

A técnica de espectrometria por Fluorescência de Raios X foi realizada para a análise química do metacaulim e do resíduo, buscando a determinação do percentual de óxidos presentes nas amostras. As composições químicas obtidas por fluorescência de raios-X estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do metacaulim e resíduo - FRX

Elemento		Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	P.F.
Metacaulim	Teor	38,42	0,19	2,62	2,52	0,43	0	0,17	0,05	52,11	1,57	1,81
Resíduo	(%)	17,73	12,04	9,00	0,6	3,64	0,13	3,02	0,21	51,84	1,3	0,49

De acordo com os resultados apresentados, os elementos SiO₂ e Al₂O₃ são os mais representativos nas composições, tanto para o metacaulim quanto para o resíduo, sendo estes percentuais atrativos para a produção de geopolímeros. A razão de SiO₂ Al₂O₃⁻¹ do metacaulim e do resíduo é de 1,36 e 2,92 respectivamente. Estudos de Davidovits (2016) indicam que para uma maior reatividade das matérias primas, é necessário que a razão SiO₂ Al₂O₃⁻¹ seja igual a 3, no entanto, entende-se a complexidade em manter uma razão tão exata.

Para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, foi realizado o ensaio DRX. Este foi realizado com o aparelho de reflexão Shimadzu Lab X, modelo XRD 6000, operando a 25 kV e 25 mA, com radiação de CuK α , ângulo de varredura de 3° a 80°, passo de 0,02 de tempo e contagem de 0,6 s por passo, logo, 2 °min⁻¹. Os resultados apresentados pela difratometria de raios X do metacaulim e do resíduo estão apresentados na Figura 2.

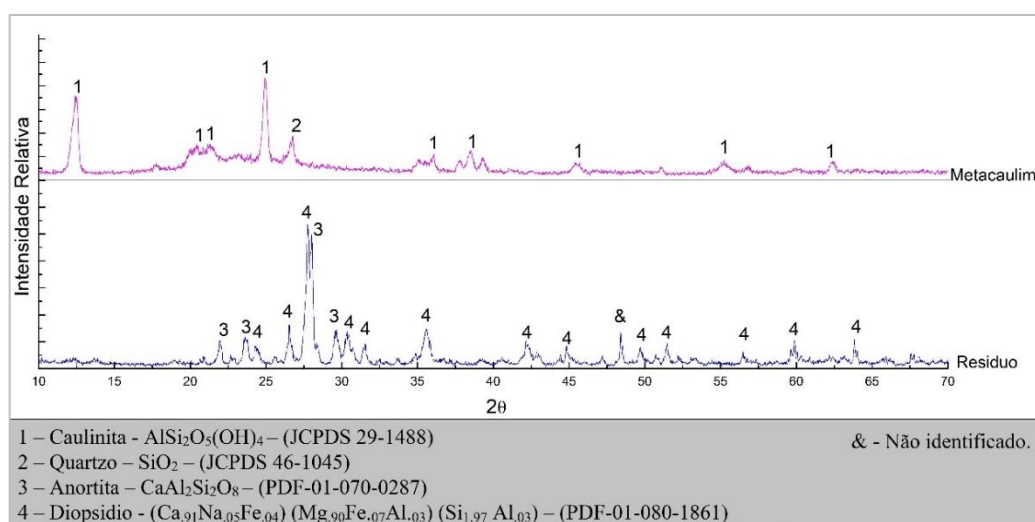


Figura 2. Difratoograma do metacaulim e resíduo

Através dos difratogramas apresentados na Figura 2, pode-se afirmar que o metacaulim possui halo amorfo entre $2\theta = 18-28^\circ$, enquanto o resíduo possui estrutura semicristalina. As fases cristalinas encontradas no metacaulim já eram esperadas, visto que a amostra ainda revela a presença do quartzo (SiO₂) e da caulinita (AlSi₂O₅(OH)₄), que são fases provenientes do caulim primário, indicando que a reação não aconteceu por completa no processo de calcinação (TCHAKOUTÉ et. al., 2016). Para o resíduo de pó de basalto, foram identificadas as fases

anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) que acorda com os percentuais de cálcio encontrados no FRX do mesmo, e a fase diopsídio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) que é comumente encontrada em rochas alcalinas.

A distribuição granulométrica dos materiais foi avaliada através da técnica de espalhamento de feixe a laser. Os tamanhos médios encontrados para as partículas do metacaulim e do resíduo foram de 18,37 e 24,59 μm , respectivamente. Fernández-Jimenez et. al (2004) afirmam que para a produção geopolimérica, as partículas granulométricas devem ter diâmetros médios preferencialmente abaixo de 45 μm . Desta forma, as partículas encontram-se dentro do limite proposto.

A partir da caracterização dos materiais, a mistura física foi realizada conforme formulações da Tabela 2, sendo variada apenas a composição dos sólidos da amostra.

Tabela 2. Formulações da pasta geopolimérica

Formulações	Substituição (%)	Materiais (%)			
		MK	Resíduo	Na ₂ SiO ₃	NaOH
Ref.	0	45	0,00	54	4
F1	25	33,75	11,25	54	4
F2	50	22,5	22,5	54	4
F3	75	11,25	33,75	54	4

Na solução ativadora, foi adotada a utilização do Hidróxido de Sódio em Micro Pérolas P.A. com cerca de 97% de pureza (NaOH) da marca NEON, juntamente com o Silicato de Sódio C-350 (Na₂SiO₃) na forma de solução aquosa, com relação entre os óxidos de SiO₂ NaO⁻¹ de 3,20, da marca Manchester Química do Brasil S.A,

A Tabela 3 apresenta as proporções molares alcançadas para cada formulação.

Tabela 3. Proporções molares das formulações

Formulações	Proporção molar de cada formulação		
	SiO ₂ Al ₂ O ₃ ⁻¹	SiO ₂ Na ₂ O ⁻¹	Al ₂ O ₃ Na ₂ O ⁻¹
Ref.	2,74	19,53	7,12
F1	3,20	16,08	5,02
F2	3,80	13,78	3,62
F3	4,62	12,14	2,63

Duxon et. al (2005) afirmam que para razões de SiO₂ AlO₃⁻¹ com média de 3,0-3,8 os geopolímeros apresentarão melhores propriedades. Tendo em vista que este trabalho buscou fixar as proporções dos ativadores e alterar apenas a composição dos sólidos, as razões SiO₂ AlO₃⁻¹ apresentaram variações entre si. Nota-se que a substituição, juntamente com a adição dos precursores promoveu um equilíbrio da razão SiO₂ AlO₃⁻¹, mantendo-as mais próximas da

relação esperada. No entanto, as formulações Ref. e F3 tendem a ter propriedades desfavoráveis quando avaliadas conforme propõe Duxson et. al (2005).

O preparo da solução ativadora consistiu na dissolução do hidróxido de sódio no silicato de sódio com o auxílio de um agitador magnético por 5 min, garantindo que todos os reagentes estivessem totalmente misturados. Com um misturador mecânico, a solução ativadora foi misturada com os sólidos, pelo período de 10 min, até a obtenção de uma pasta homogênea. Para cada formulação foram moldados 16 corpos de prova cilíndricos (25 x 50) mm e os mesmos foram submetidos a vibrações para retirada de possíveis bolhas presentes nas amostras.

Considerados fatores de extrema relevância na reação da geopolimerização, a temperatura e o tempo afetam a resistência à compressão do material. Pelisser et. al. (2013) afirmam em seus estudos que não houve alterações nas resistências das amostras ensaiadas a 40, 60 e 80 °C. Desta forma, os corpos de prova foram condicionados ao procedimento de cura em temperatura constante de 40 °C pelo período de 28 dias.

Finalizado o processo de cura, uma parcela das amostras foi submetida ao aquecimento em um forno mufla com controle digital de temperatura microprocessado, com dimensões de (50 x 68 x 106) cm. A cada 16 corpos de prova por formulação, 8 foram expostos a 900 °C. Os mesmos foram submetidos ao aquecimento, conforme as recomendações de Rilem TC129 MHT (2000), que prevê uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹. Após atingir os 900 °C, estes foram mantidos por 1 h nesta temperatura. O resfriamento dos corpos de prova foi realizado de forma lenta, permanecendo dentro da mufla até atingirem a temperatura de 23 °C.

Para a determinação da resistência à compressão axial, foram adotados os métodos de realização de ensaio e análise dos resultados de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 1997), contudo, os demais itens da norma não foram adotados para este procedimento. Foram ensaiados todos os corpos de prova, aos 28 dias, e em uma Máquina Universal de Ensaios Emic – DL10000, com velocidade de deformação de 1 mm min⁻¹, no LMCC do IDT/UNESC. Para a leitura dos dados, foi utilizado o *software* TESC – Test Script.

Após o rompimento dos corpos de prova das amostras ensaiadas a 23 e 900 °C, pelo ensaio de resistência a compressão axial, foi realizado o ensaio DRX nas amostras, nos mesmos parâmetros citados anteriormente.

Buscando encontrar as possíveis ligações químicas decorrentes da geopolimerização foi realizada a análise FTIR. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca Shimadzu e modelo Irapaffinity-1S.

A análise térmica do material foi realizada por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA). Estas foram realizadas no intervalo de temperatura de 20 e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de ar sintético, com equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 F3 Júpiter. A partir da curva DSC picos endo e exotérmicos são apresentados, identificando transições de fase do material em função do aumento da temperatura, e com o TGA é possível determinar a perda de massa ocorrida nestas transições.

Para caracterizar o geopolímero identificando os poros e fissuras, foi realizado o ensaio não destrutivo de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons em taxas de varrimentos definidas, formando imagens tridimensionais da superfície do material analisado (RAMOS, 2017). Neste estudo, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo EVO MA10, com aumento de 250x.

As diferenças estatísticas significativas dos resultados encontrados foram comparadas pelo método de análise estatística de variância (ANOVA), com confiabilidade de 95%. O Teste de Tukey foi utilizado para avaliar a influência do resíduo nas amostras, entre as séries em questão. Estas análises foram realizadas através do *software* Past3 versão 3.20.

Resultados e discussões

Os resultados médios obtidos para o ensaio de Resistência à Compressão Axial nos corpos de prova ensaiados às temperaturas de 23 e 900 °, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resistência média à compressão axial

Formulações	Temperatura (°C)	Tensão Média (Mpa)	Desvio Padrão
Ref.	23	22,66	8,61
	900	6,40	2,22
F1	23	26,03	2,68
	900	0,00	0,00
F2	23	13,39	2,55
	900	11,22	1,55
F3	23	7,85	0,97
	900	0,00	0,00

Após o aquecimento das amostras a 900 °C, as formulações 1 e 3 tiveram suas estruturas danificadas, com excesso de fissuras, derretimento e vitrificação de amostra, sendo assim as mesmas não puderam ser ensaiadas.

Para a análise de efeito da alta temperatura na resistência das amostras foram computados apenas os dados das formulações Ref. e F2. Duxson et. al (2005) afirmam em seus estudos que a formação de estruturas vítreas é comum após o incremento de temperatura em geopolímeros, devido ao amolecimento da rede gel, seguido de um colapso nas interpartículas, para a suavização das redes. As tensões médias de resistência à compressão axial para as amostras ensaiadas a 23 e 900 °C, estão apresentadas na Figura 3.

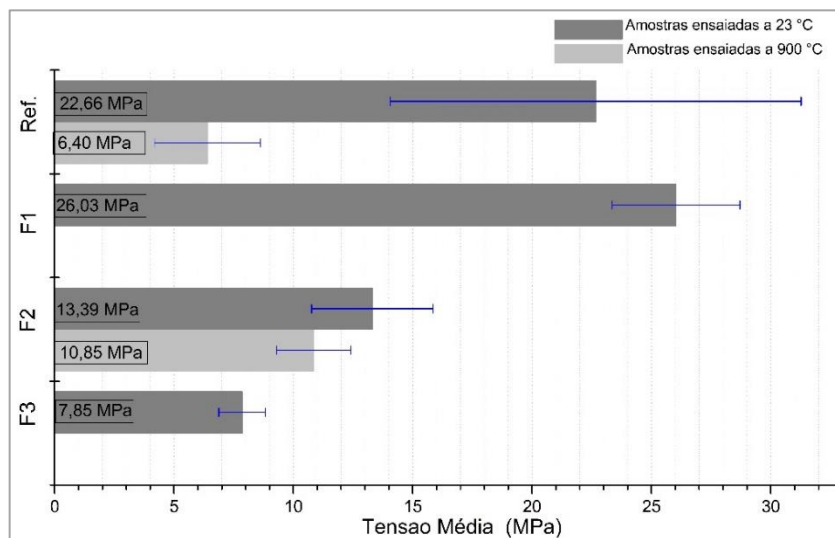


Figura 3. Tensão média de compressão - amostras 23 e 900 °C

De acordo com a análise estatística de variância (ANOVA), os valores encontrados possuem diferença significativa entre as séries analisadas. Por meio do teste Tukey, foi possível verificar que a F1 não possui diferença estatisticamente significativa quando comparada com a formulação Ref., bem como a F2, que também não apresentou diferença significativa na mesma comparação, logo, a resistência média referencial foi mantida. Diferente desta, é possível afirmar que a F3 possui diferença significativa quando comparado com a formulação Ref., indicando uma real perda de resistência entre as amostras das séries. Estudos de Pelisser et. al (2013) afirmam que o processo de densificação pode ser prejudicado com o aumento da relação $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3^{-1}$, este fenômeno é confirmado neste caso, visto que quando comparada com as demais, a F3 possui a maior razão de $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3^{-1}$.

Verificou-se também que a F1 possui diferença estatística significativa quando comparada com as formulações F2 e F3. Tendo em vista que entre as séries com substituição de resíduo, esta obteve a maior resistência, e que a formulação com 50% de substituição teve queda de resistência quando comparada com a formulação com 25% de substituição, pode-se

afirmar que entre as séries, a F1 obteve os resultados mais satisfatórios quando avaliada à temperatura ambiente, entre as amostras.

Para avaliar as amostras aquecidas, as significâncias foram vistas apenas entre as amostras de mesma formulação. Para a formulação referência, a análise de variância apresentou diferença significativa na perda de resistência média da amostra referência ensaiada a 23 °C quando comparada com a amostra ensaiada aos 900 °C. Os resultados de resistência à compressão apresentados na F2 para as amostras ensaiadas a 23 e 900 °C, não apresentaram diferença significativa entre si. De acordo com Duxson et. al (2005), temperaturas maiores que 1000 °C tendem a aferir maiores resistências ao geopolímeros uma vez que até os 800 °C ocorre apenas a retração do geopolímero, causando perda de resistência. Entende-se que a perda de resistência obtida nas amostras ensaiadas a 900 °C, é dada pela justificativa de que passaram apenas pelo processo de retração. Além disso, as vitrificações ocorridas nas formulações F1 e F3, podem ser justificadas pela maior reação entre as partículas das amostras.

Os resultados obtidos por meio da difração de Raios X para as formulações ensaiadas a 23 °C estão apresentados na Figura 4.

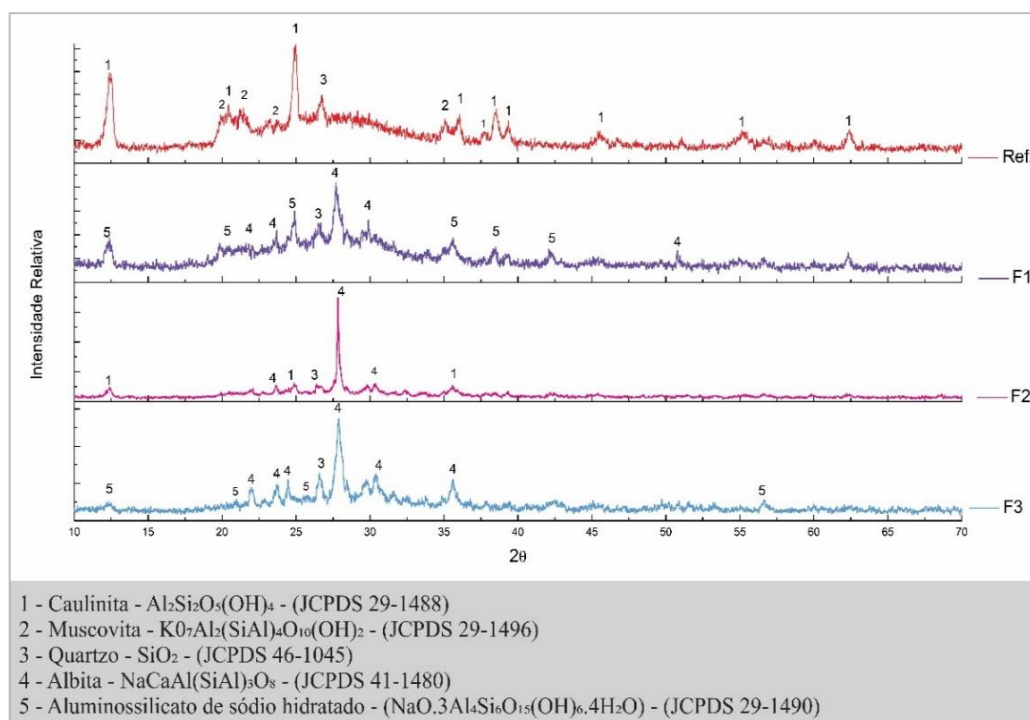


Figura 4. Difratoograma das amostras - 23 °C

De acordo com a Figura 4, as pastas geopoliméricas apresentaram basicamente estrutura amorfa, apesar de continuarem com uma grande variedade de picos cristalinos. Isto indica que

a relação Si Al⁻¹ não foi suficiente para quebrar todas as fases presentes nos materiais primários. De acordo com Fletcher et. al (2005) quanto maior a relação de Si Al⁻¹, menor a presença de picos cristalinos e maior o halo amorfo do material. O difratograma indica que a F2 apresentou um pequeno *background* quando comparada com as outras formulações, isto indica que esta foi a formulação mais cristalina dentre elas. Além disso é possível constatar na F1 e F3 a formação da fase hidratada ou gel de N-A-S-H conforme é citada por Long et. al (2017) de forma definida nos gráficos, estudos mostram que este gel indica a formação do geopolímero. Autores afirmam que a baixa reatividade da caulinita (AlSi₂O₅(OH)₄) é um dos fatores que impedem a reação de diversas matérias primas, e que por conta disto pode não ocorrer o processo de geopolimerização de forma completa, fator este que pode ter impedido a formação do Gel de N-A-S-H nas formulações Ref. e F2. Além disso, foram cristalizadas também as fases muscovita (KO₇Al₂(SiAl)₄O₁₀(OH)₂), decorrente do teor de potássio do material e albita (NaCaAl(SiAl)₃O₈), devido ao teor de sódio.

A Figura 5 apresenta os resultados da difratometria após o aquecimento das amostras à temperatura de 900 °C.

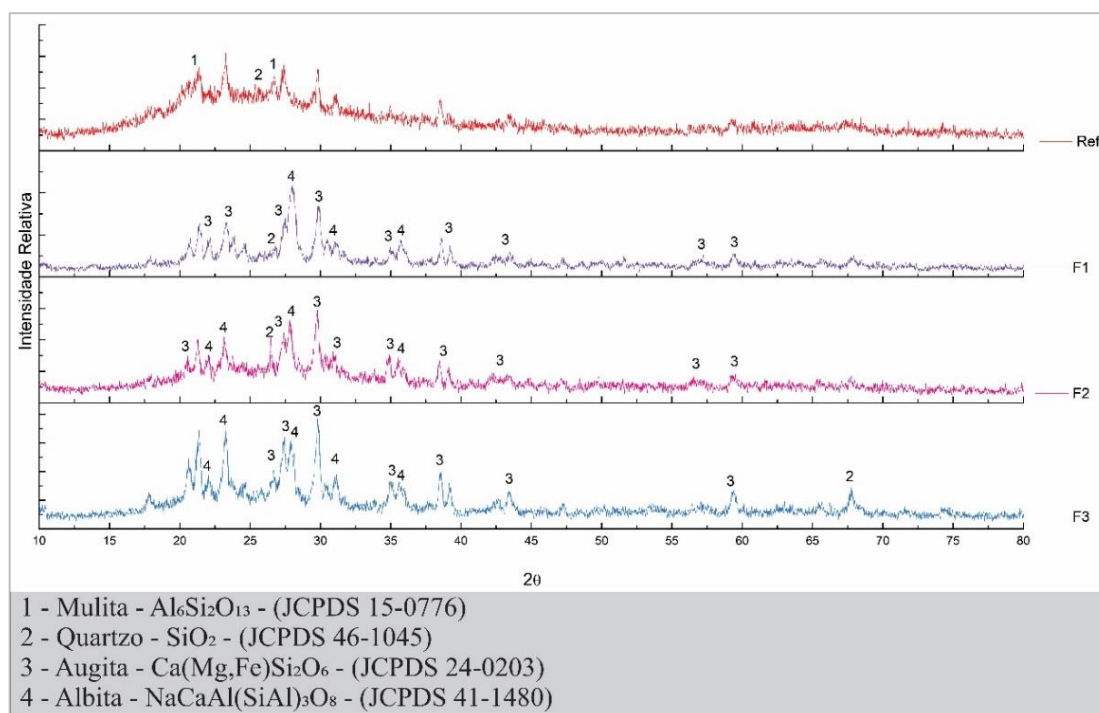


Figura 5. Difratograma das amostras - 900 °C

Conforme indicado nos gráficos, houveram transformações das fases cristalinas nas formulações. A formulação Ref. apresentou a fase mulita e resquícios de quartzo. De acordo

com Davidovits (1999) temperaturas maiores que 900 °C ocasionam a perda da estrutura da caulinita e cristalização da fase mulita. A fase albita apresentada nas formulações F1, F2 e F3 permaneceu mesmo após o incremento de temperatura, e de acordo com Lira e Neves (2013) é comumente encontrada em rochas metamórficas. Já a fase augita foi cristalizada após o aquecimento das amostras. Ambas as fases, são provenientes do pó de basalto.

Os resultados obtidos dos espectros de infravermelho das amostras ensaiadas a 23 °C estão apresentados na Figura 6.

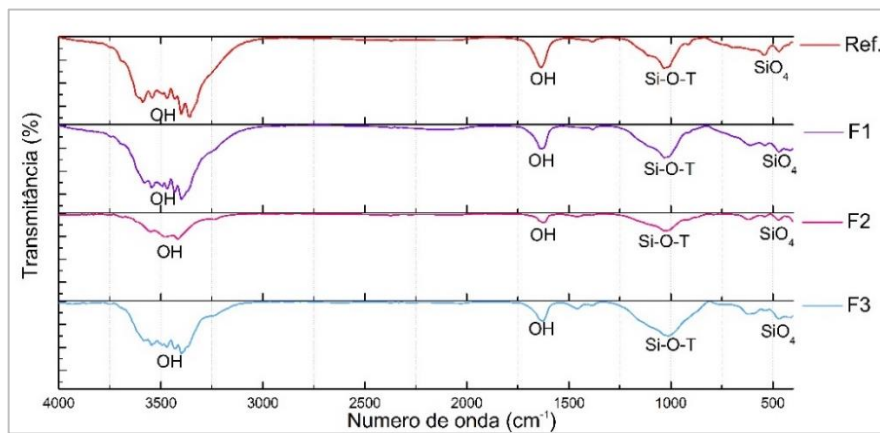


Figura 6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - amostras 23 °C

Estudos de Davidovits (2015) afirmam que a faixa correspondente ao intervalo de 1600 a 1670 cm^{-1} corresponde às vibrações do grupo de OH. Vassalo (2013) cita também, que este intervalo de banda juntamente com as bandas próximas a 3400 cm^{-1} são características de grupos de baixa absorção, e a intensidade dos picos é dada com base na concentração de sódio e potássio. Considerados os percentuais de K e Na nos materiais utilizados para produção dos geopolímeros, era esperado que estas faixas obtivessem comportamento semelhante nas amostras, no entanto a F2 apresentou faixas menos acentuadas quando comparada com as demais, podendo ser explicada pela maior cristalinidade da formulação.

Vassalo (2013) indica em seus estudos, que faixas próximas a 1020 cm^{-1} indicam materiais ricos em sílica, dissolução do ativador e formação da fase gel, fases estas encontradas no DRX das formulações 1 e 3. Esta faixa é indicada por Davidovits (2015) em seus estudos, como alongamentos assimétricos de ligações de Si-O-T, banda característica da geopolimerização. Nos resultados apresentados na Figura 6, esta faixa é observada em todas as formulações de forma semelhante, no entanto, a faixa da F2 foi menos acentuada, enquanto a Formulação 1 e 3 tiveram comportamento mais semelhante à formulação referência.

Bandas em torno de 454 cm^{-1} indicam ligações as entre os tetraedros de sílica e alumina

(VASSALO, 2013). As formulações com maior semelhança com a Ref., são as F1 e F3 enquanto a formulação F2 apresentou banda menos acentuada para a ligação destes tetraedros.

A Figura 7, apresenta os resultados obtidos por espectroscopia para as amostras ensaiadas a 900 °C.

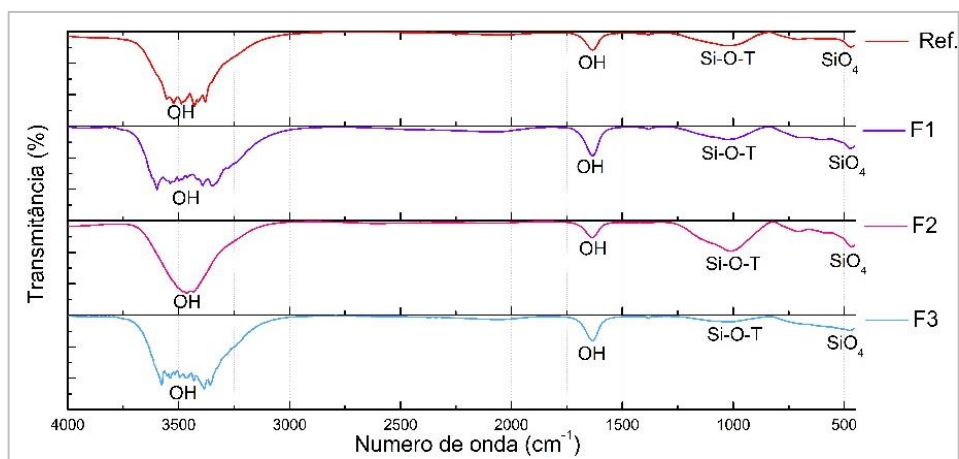


Figura 7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier - amostras 900 °C

É notório que a espectroscopia das amostras ensaiadas a 900 °C possuiu comportamento semelhante às amostras ensaiadas a 23 °C.

O resultado dos ensaios de calorimetria (DSC) e termogravimetria (TGA) estão apresentados na Figura 8.

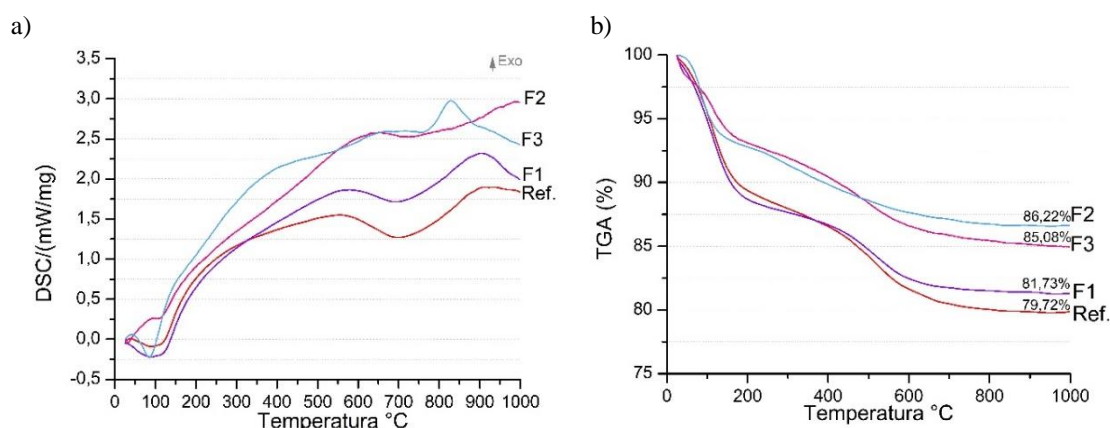


Figura 8. Análises de calorimetria e termogravimetria: (a) calorimetria, (b) termogravimetria

A Figura 8b indica que após a exposição das amostras a 1000 °C, a formulação que apresentou maior perda de massa foi a Referência, sendo esta perda de 20,28% da massa total. Em contrapartida, a formulação com 50% de substituição de metacaulim por pó de basalto (F2),

foi a que apresentou menor perda de massa, sendo esta de 11,78%. Pode-se considerar que as amostras tiveram comportamento semelhante quando comparadas entre si.

As perdas de massa podem ser explicadas através dos picos endo e exotérmicos apresentados na Figura 8a. O primeiro pico endotérmico entre 0 e 100 °C, de acordo com Duxson et. al (2005) é decorrente da evaporação de água dos poros livres, sendo que esta perda se torna completa aproximadamente aos 300 °C. Duxson, Lukey e Van Deventer (2016) afirmam que a partir dos 250 °C a curva exotérmica formada é decorrente do processo de desidroxilação do material. Este fator ocorreu para todas as formulações, comprovando o aparecimento de novas fases cristalinas de acordo com o DRX das amostras aquecidas a 900 °C. De acordo com Boschi, Lot e Melchiades (2016) é característico nos materiais que possuem a fase caulinita, a presença de um pico endotérmico aos 500 e 700 °C, sendo este correspondente à desidroxilação, e também um pico exotérmico aos 900 °C, indicando a formação da mulita. Isto pode ser confirmado devido ao aparecimento da fase mulita no DRX da amostra Ref. após o aquecimento de 900 °C, isto pode não ter ocorrido na F2, devido à pouca presença desta fase.

A caracterização microscópica dos geopolímeros ensaiados a 23 °C está apresentada na Figura 9.

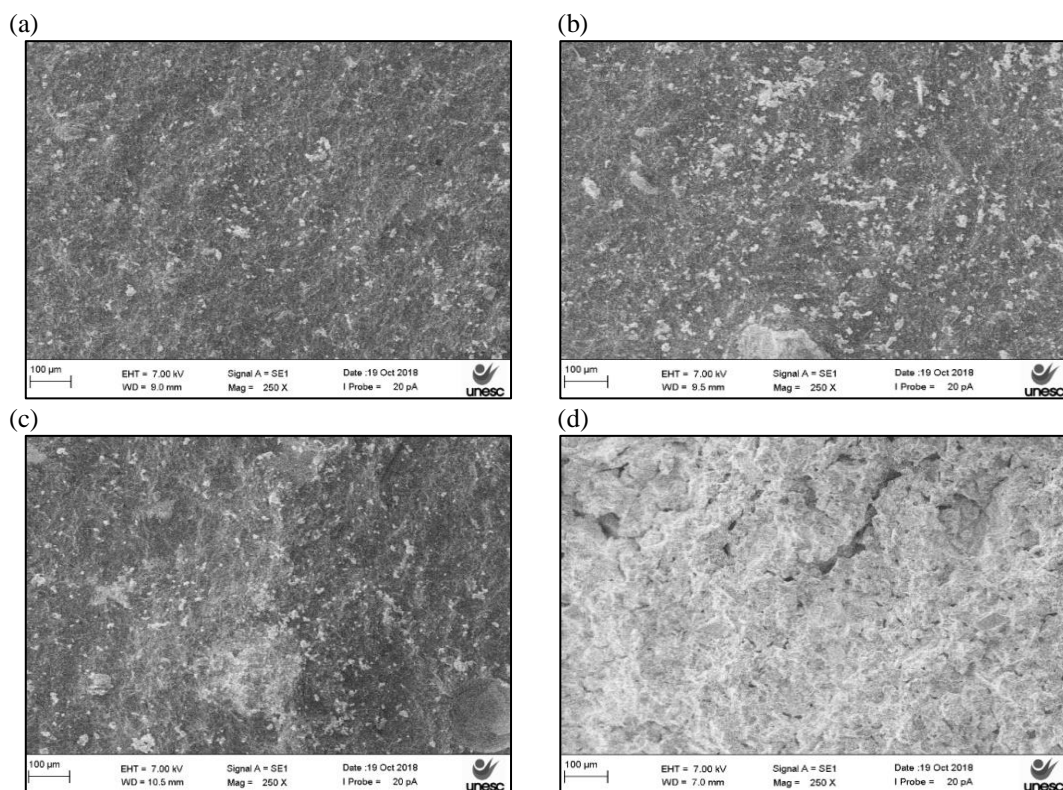


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura – amostras 23 °C: (a) Ref, (b) F1, (c) F2, (d) F3.

Por meio das imagens apresentadas, é notório que a formulação referência possui uma superfície de extrema homogeneidade, não apresentando fissuras e nem porosidade aparente. Com grande semelhança, as formulações F1 e F2, apresentaram superfícies também densas e homogêneas. A maior divergência entre as amostras está na F3, que apresenta uma estrutura com maior número de vazios, poros e fissuras aparentes, justificando a baixa resistência encontrada para esta formulação.

Após o aquecimento a 900 °C, as amostras apresentaram as microestruturas de acordo com a Figura 10.

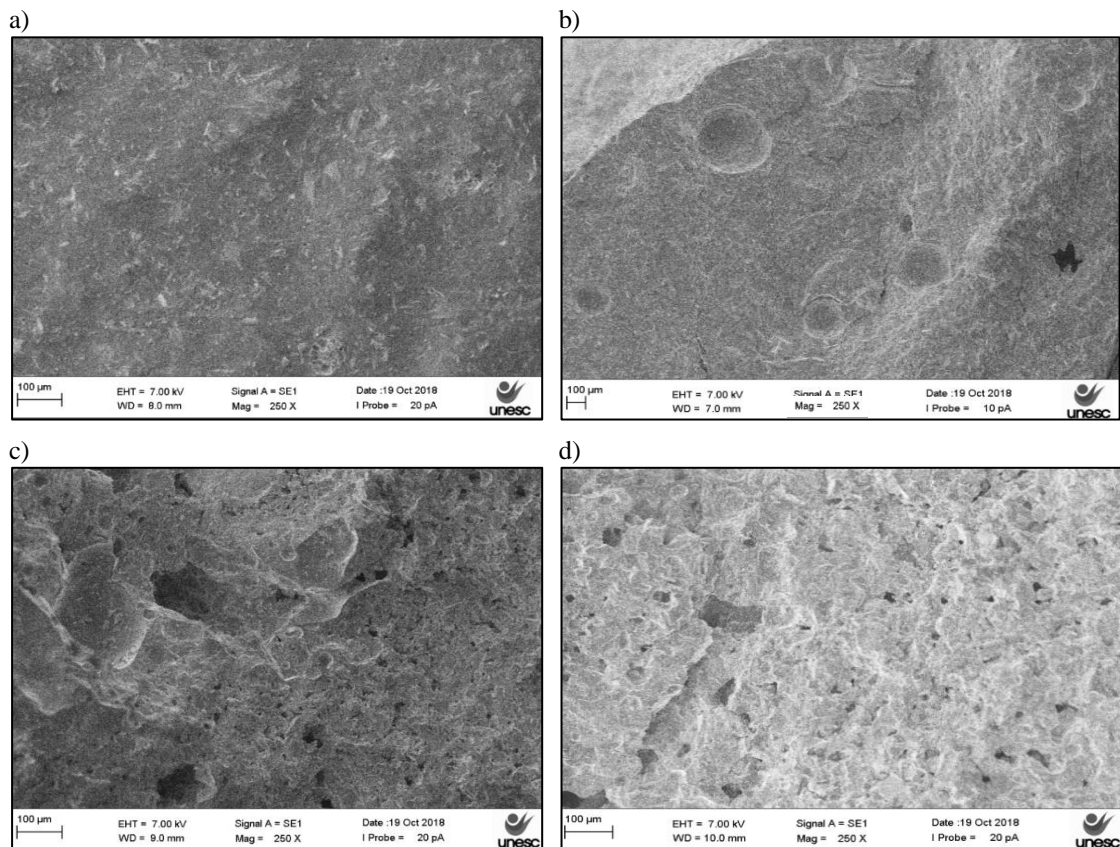


Figura 10. Imagens da microscopia eletrônica de varredura – amostras 900 °C: (a) Ref, (b) F1, (c) F2, (d) F3.

Após o aquecimento destas amostras na mufla, as formulações F1 e F3 tiveram suas estruturas vitrificadas, bem como fissuras que impossibilitaram o ensaio de compressão axial. Elimbi et al. (2013) encontraram em seus estudos após o aquecimento de 900 °C nas amostras, materiais vítreos com rachaduras e danos na estrutura, decorrente da formação de novas fases cristalinas e da eliminação da água que causa a hidratação do geopolímero. Desta forma,

entende-se que o aquecimento das amostras apresenta influência nas micropartículas dos materiais.

Conclusões

Neste estudo, as formulações apresentam-se com comportamentos semelhantes nos ensaios de DRX, FTIR e DSC, com exceção da F2 que apresentou maior cristalinidade entre as amostras. No entanto, quando avaliadas as microestruturas e a Resistência à Compressão Axial, é notório que o percentual de 75% de substituição (F3) influencia no material final de forma negativa, pois sua estrutura aparece com um maior número de vazios e poros aparentes além de possuir uma queda significativa na resistência quando comparada com a formulação referência. Aliado a estes fatores, entende-se que sua resistência não teve desempenho satisfatório, devido à alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁻¹, sendo esta, superior às demais amostras. Os resultados apresentados à temperatura ambiente, para as formulações com 25 e 50% de substituição, mostram-se satisfatórios e com grande semelhança aos resultados químicos e físicos obtidos para a formulação Ref., e também com conservação de resistência média à compressão axial. Para efeito comparativo, estatisticamente a F1 possui diferença significativa positiva quando comparada com a F2. Sendo assim, é possível afirmar que neste estudo a formulação de resultados ótimos, é a F1. Entende-se que tanto seu percentual de substituição, quanto a razão molar apresentada promovem resultados promissores quando avaliados a temperatura ambiente, uma vez que o pequeno aumento da razão, apresentado na F2, já ocasionou uma queda significativa na resistência à compressão axial, quando comparadas entre si. O excesso de picos cristalinos no resíduo de pó de basalto, explica o seu menor grau de reatividade, comprometendo suas características físicas e mecânicas. Desta forma, quanto maior o percentual de resíduo, maior o número de fissuras e poros, bem como maior razão molar, ocasionando menor resistência da amostra. Contudo, neste estudo a F1 não apresentou viabilidade após exposição a altas temperaturas. O estudo do incremento da temperatura de 900 °C, identificou que as amostras apenas sofreram retração geopolimérica aproximadamente aos 800 °C, retração esta determinante para a redução significativa da resistência encontrada para a formulação de referência, e danos severos as estruturas das formulações F1 e F3. No entanto, é possível afirmar que a substituição do resíduo contribuiu de forma positiva quando utilizado em 50% de substituição ao metacaulim, uma vez que após o incremento de temperatura, a série

F3 não apresentou diferença estatisticamente significativa na resistência mecânica. Entende-se que sua estrutura não sofreu danos, devido a maior cristalinidade da amostra, que impediu maiores reações e conservou sua estrutura inicial. Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que é viável a produção de geopolímeros com a substituição de metacaulim por pó de basalto, no entanto, isto está sujeito ao percentual de substituição e a razão molar da formulação.

Recomendações para trabalhos futuros

- ✓ Fixar o percentual de substituição do metacaulim pelo resíduo de pó de basalto da amostra e variar as razões de SiO_2 AlO_3^{-1} .
- ✓ Verificar o comportamento do material quando exposto a temperaturas superiores à 900 °C.

Referências bibliográficas

ANDRIOLO, F. R. **Usos e abusos do pó de pedra em diversos tipos de concreto.** In: Seminário: O uso da fração fina da britagem. II SUFFIB, São Paulo, 2005. **Anais**, São Paulo, EPUSP, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215:** Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

BIGNO, I. C. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais.** 2008. Tese de Doutorado. PhD Thesis, IME, Rio de Janeiro, RJ.

BOSCHI, A. O.; LOT, A. V.; MELCHIADES, F. G.. Efeito das características das matérias-primas de partida no desempenho de geopolímeros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, São Carlos - Sp. **Anais....** Águas de Lindóia - Sp: Metallum, 2016. p. 916 - 927.

CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio.** 2015. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

DAVIDOVITS, J. **Chemistry of Geopolymeric of Systems, Terminology. Second International Conference Geopolymère,** Institute Géopolymère, Saint-Quentin, France and I.N.S.S.E.T. Université de Picardie, Saint-Quentin, France, v. 1, p. 9-40, 1999.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer cement. **A review. Geopolymer Institute, Technical papers,** v. 21, p. 1-11, 2013.

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

DAVIDOVITS, Joseph. Properties of geopolymer cements. In: **First international conference on alkaline cements and concretes**. Kiev State Technical University, Ukraine: Scientific Research Institute on Binders and Materials, 1994. p. 131-149.

DAVIDOVITS, Joseph. Webinar Spring 2016: Special Focus on “Geopolymer Cement”. 20/04/2016 Geopolymer Institute.

DAVIDOVITS, J.; *Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics*. IUPAC- Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Stockholm, p. 2-14, 1976

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.

DUXSON, P.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; PALOMO, A.; DEVENTER, J. V. **Geopolymer technology: the current state of the art**. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

DUXSON, Peter; LUKEY, Grant C.; VAN DEVENTER, Jannie S. Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 - Physical Evolution. **Non-crystalline Solids**. Australia, p. 5541-5555. 4 set 2016.

ELIMBI, A. et al. **Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin**. *Ceramics International*. S.i., p. 4515-4520. set. 2013.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure Development of Alkali-Activated Fly Ash Cement: a Descriptive Model. **Cement and Concrete Research**, Madrid, p.1204-1209, 2004.

Fletcher, R. A., MacKenzie, K. J. D., Nicholson, C. L. & Shimada, S. (2005) **The composition range of aluminosilicate geopolymers**. *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 1471-1477.

HARDJITO, Djwantoro; TSEN, M. Z. Strength and thermal stability of fly ash-based geopolymer mortar. In: **The 3rd International Conference - ACF/VCA**. 2008. p. 144-150.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A.. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Remap**, Campina Grande, v. 3, n. 8, p.110-117, nov. 2013.

LONG, Tao et al. **Deterioration and microstructural evolution of the fly ash geopolymer concrete against MgSO₄ solution**. *Hindawi*, S.i., v. 2017, n. 1, p.1-12, 16 out. 2017.

OSÓRIO, Paulo Dias Lopes. Concepção de um saferoomanti-tornado em betão geopolimérico. 2006. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DO MINHO.

PELISSER, Fernando et al. Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 547-553, 2013.

PELISSER, Fernando. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de silicato de cálcio hidratado-polímeros**. 2010. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Programa

de Pós-graduação Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob (Ed.). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Elsevier, 2009.

RAMOS, Giovany Antonio. **Cimento geopolimérico contendo resíduo do polimento de placas cerâmicas**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017

RILEM TC 129 MHT: **Test Methods for Mechanical properties of concrete at high temperatures**, Part 9: Shrinkage. 2000.

SÁ, Maria das Vitórias Vieira Almeida de. **Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos**. 2006. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SANTA, Rozineide A. Antunes Boca et al. Geopolymer synthesized from bottom coal ash and calcined paper sludge. **Journal of cleaner production**, v. 57, p. 302-307, 2013.

SINGH B.; ISHWARYA G.; GUPTA M.; BHATTACHARYYA S.K.; **Geopolymer concrete: A review of some recent developments**. *Construction and Building Materials*. p. 78-90, 2015.

SUKMAK, Patimapon; HORPIBULSUK, Suksun; SHEN, Shui-Long. Strength development in clay-fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 566-574, 2013.

TCHAKOUTÉ, H.; RÜSCHER, C.; KONG, S.; KAMSEU, E.; LEONELLI, C. **Geopolymer binders from metakaolin using sodium water glass from waste glass and rice huskash as alternative activators: A comparative study**. *Construction and Building Materials*, v.114, p.276–289, 2016.

TORGAL, Fernando Pacheco; JALALI, Said. *Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland*. 2010.

VASSALO, Érica Antunes de Souza. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado**. 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

YUNSHENG, Z. - **Research on Structure Formation Mechanism and Properties of High Performance Geopolymer Concrete**, Ph.D. Thesis, Southeast University, Nanjing, PR China, 2004.