



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WOSHINGTON DA SILVA BRITO

ATIVACÃO ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS
A PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL

BELÉM

2018

WOSHINGTON DA SILVA BRITO

**ATIVACÃO ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS
A PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Inorgânicos

Orientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

BELÉM

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Brito, Woshington da Silva

Ativação alcalina para a produção de geopolímeros a partir de resíduo industrial/Woshington da Silva Brito.- 2018.

Orientador: José Antônio da Silva Souza

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2018

1.Processos químicos 2. Cinza volante 3. Polímeros 4. Resíduos industriais I. Título

CDD 22.ed.660.281

WOSHINGTON DA SILVA BRITO

**ATIVACÃO ALCALINA PARA A PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS A
PARTIR DE RESÍDUO INDUSTRIAL**

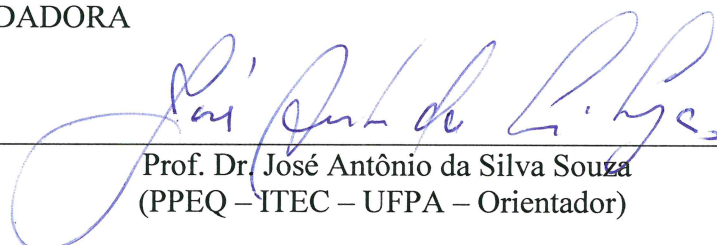
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

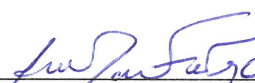
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

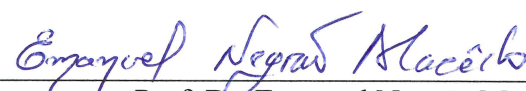
DATA DA AVALIAÇÃO: 02/02/2018.


CONCEITO: EXC

BANCA EXAMIDADORA


Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PPEQ – ITEC – UFPA – Orientador)


Prof. Dra. Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe
(PPEQ – ITEC – UFPA – Membro Interno)


Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(PPEQ – ITEC – UFPA – Membro interno)


Prof. Dr. Edinaldo José de Sousa Cunha
(FEMAt – CAMPANANIN – UFPA – Membro externo)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Altíssimo Deus, criador dos Céus e da terra por ter me iluminado e guiado durante toda essa caminhada, dando-me saúde, forças para enfrentar as dificuldades, humildade para corrigir os erros e sabedoria para agradecer as conquistas.

Ao Prof.º Dr. **José Antônio** pelos ensinamentos, incentivos, paciência, dedicação, confiança, apoio, colaboração e amizade que foram fundamentais à realização deste trabalho.

Ao Grande amigo mestre engenheiro **André Mileo** pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

A profª Dra. **Augusta Maria** pelos ensinamentos, paciência e incentivos nas aulas de mestrado.

Ao Profº Dr. **Emanuel Macedo** pelo incentivo e ensinamentos nas aulas do mestrado.

Ao Profº. Dr. **Marcelo Picanço** da engenharia civil pela sua contribuição na execução dos ensaios.

Ao funcionário da engenharia civil **Joel Martins** pela contribuição nos ensaios de compressão.

Ao amigo da engenharia civil **Maurílio Pimentel** pela contribuição nos ensaios de resistência a compressão

Aos meus Pais, **José Brito** e **Maria Ribeiro Silva**, por todo amor, carinho, dedicação, além dos ensinamentos, respeito e responsabilidade, repassados a mim por todos esses anos.

A todos os **professores da engenharia química** que contribuíram de forma direta e indireta na realização desse trabalho de pesquisa.

Aos meus familiares, principalmente minha avó **Francisca Brito** e meu Avô **Francisco Brito**, cujas orações, conselhos e apoio, foram especialmente importante nos momentos mais difíceis.

A minha namorada **Raquel Pacheco** por contribuir na conquista dessa pesquisa, sempre incentivando e ajudando nos momentos que mais precisei.

Aos alunos de trabalho de conclusão de curso (TCC), pela ajuda e contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos do mestrado, **Anny Rodrigues, Renan Baia, Ruth Bezerra** e **Ramon Ferreira** pela contribuição no mestrado e pelos momentos de descontração que foram de fundamental importância.

Aos amigos da Usina de Materiais, **Matheus Braga, Dílson Cardoso, Clesianu Rodrigues, Jefferson Silva**.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para a execução deste trabalho.

Aos meus pais Maria do Espirito Santo Ribeiro
Silva e Jose Maria Alves de Brito e aos meus amados
avós Francisco Geraldo de Brito e Francisca Alves de
Brito.

RESUMO

A construção sustentável do futuro, além de ter baixo consumo de energia e emissões de gases de efeito estufa também deve adotar o princípio do reaproveitamento de resíduos impactantes ao meio ambiente gerado pela cadeia produtiva. A cadeia produtiva do alumínio tem como um dos principais resíduos impactante ao meio ambiente a geração de cinza volante. Por esse motivo, a pesquisa concentrou-se em um material com propriedades cimentícias que reutilize esse resíduo impactante. Trata-se de um polímero inorgânico, formado pela ativação de aluminossilicatos (Al_2O_3 , SiO_2) amorfos, que reagem em um meio fortemente alcalino, chamado geopolímero. Como matéria-prima foram utilizadas cinzas volantes que é um resíduo mineral proveniente da combustão das caldeiras da empresa do município de Barcarena-PA, como fonte de aluminossilicato foi usado o caulim que passou por processo de queima a 800 °C, e transformou-se em metacaulim. O silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), foram utilizados como ativadores. As cinzas volantes cristalizam-se parcialmente durante a queima e perdem parte do seu estado amorfo, por isso suas propriedades reativas para combinar quimicamente durante a reação de geopolimerização são reduzidas. Para aumentar as propriedades reativas da cinza volante foi adicionado metacaulim. As amostras geopoliméricas e o resíduo sólido passaram por caracterização e, as principais análises envolvidas no processo, foram: difração de raios X (DRX), fluorescência de raio X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS. Também foram realizados ensaios de resistência a compressão dos traços no estado endurecido e foi feito o ensaio reológico do geopolímero no início da reação no estado fresco. Para razões de Davidovits na faixa 2,5 a 3,23 se obteve os melhores geopolímeros com resistência a compressão chegando a 25 MPa em 24 horas de cura. Para 60 dias de cura a temperatura ambiente os geopolímeros chegaram a atingir resistência de 45,36 MPa. A pesquisa realizada através das análises de caracterização das amostras e os ensaios mecânicos e reológicos se apresentaram de maneira satisfatória e demonstraram que os resíduos de cinza volante e metacaulim, quando ativados com silicato de sódio e hidróxido de sódio, são uma alternativa para possível aplicação de materiais geopoliméricos na construção civil.

Palavras Chave: Cinzas volantes, Metacaulim, Ativação Alcalina, Reologia, Geopolímero.

ABSTRACT

The sustainable construction of the future, and has low energy consumption and greenhouse gas emissions must also adopt the principle of reuse of wastes impacting the environment generated by the productive chain. The aluminum production chain has as one of the leading waste impact on the environment the gray generation. The present study focused on the research and development of a cement-based material. Refers to an inorganic polymer, formed by the activation of amorphous aluminosilicates ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), which react in a strongly alkaline medium, called geopolymer. As a raw material furnace fly ash, mineral residue from the combustion of the boilers of the company of the municipality of Barcarena-PA; As a source of aluminosilicate, and the kaolin that underwent the process of burning at $800\text{ }^\circ\text{C}$ that became metakaolin; And the alkaline medium of sodium silicate (Na_2SiO_3) and sodium hydroxide (NaOH), used as activators. As fly ash partially crystallizes during burning and loses some of its amorphous state, so are its reactive properties to chemically combine during the geopolymerization reaction are reduced. To increase reactive properties of fly ash and added metakaolin. As the main analyzes, no X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy (SEM) and EDS. Tests of resistance to compression of the traces in the hardened state were also carried out and the rheological test of the geopolymer was carried out at the start of the reaction in the fresh state. For Davidovits ratios in the range of 2.5 to 3.23, the best geopolymers with compressive strength were obtained reaching 25 MPa in 24 hours of cure. For 60 days of cure at room temperature the geopolymers reached a resistance of 45, 36 MPa. The research carried out through the characterization analysis of the samples and the mechanical and rheological tests were presented in a satisfactory way and demonstrated that the residues of fly ash and metakaolin, when activated with sodium silicate and sodium hydroxide, are an alternative for the possible application of Geopolymer materials in construction.

Keywords: Fly ash, Metakaolin, Alkaline Activation, Rheology, Geopolymer

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Polissialato:PS, PSS, PSDS.	23
Figura 2.2: Ativação da caulinita	24
Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.	25
Figura 2.4: Visualização de cristais de caulinita em microscópio eletrônico de Varredura.	25
Figura 2.5: Uma visão da ordenação do geopolímero.....	26
Figura 2.6: Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas.....	29
Figura 2.7: Mostra os resultados com 10% de escória granulada de alto forno(EGAF) e cinza volante; (a, b, c, d, e) aos 7 e 28 dias de cura. Análise de SEM de uma amostra de geopolímero com 10% após (a) 7 dias de cura (3.000x), (b) 7 dias de cura (10.000x) (c) 28 dias de cura (3.000x), (d) 28 dias de cura (10.000x), (e) 28 dias de cura (20.000x). 36	
Figura 2.8 Análise de SEM de uma amostra de geopolímero com 40% após (a) 7 dias de cura (3.000x), (b) 7 dias de cura (10.000x) (c) 28 dias de cura (3.000x), (d) 28 dias de cura (10.000x), (e) 28 dias de cura (20.000x)	36
Figura 2.9: Modelos reológicos: (1) Herschel-Bulkley; (2) Plástico de Bingham; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano; (5) Dilatante	51
Figura 2.10: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os modelos reológicos (1) Herschel-Bulkley ($0 < n < 1$), (2) Plástico de Bingham, (3) Dilatante, (4) Pseudoplástico e (5) Newtoniano	52
Figura 2.11: Ciclos de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos	53
Figura 3.1: Matérias-primas utilizadas para produção dos geopolímeros	56
Figura 3.2: Prensa Emic SSH300.....	57
Figura 3.3: Viscosímetro rotacional Modelo Haake VT 550.....	58
Figura 3.4: Cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1.....	58
Figura 3.5: Cinza volante	59
Figura 3.6: Metacaulim	60
Figura 3.7: Ensaio de resistência à compressão dos geopolímeros.....	64
Figura 3.8: Etapas para determinação da densidade	64

Figura 3.9: Geopolímeros.....	67
Figura 3.10: Procedimento Experimental Geopolímeros	68
Figura 4.1: Resultado do DRX do caulim, metacaulim e cinza volante	70
Figura 4.2: Análise granulométrica a laser.....	71
Figura 4. 3: DRX dos geopolímeros 2, 7 e 9.....	73
Figura 4.4: Resistência mecânica a compressão	74
Figura 4.5: Concentração molar aos 7 e 28 dias de cura.....	75
Figura 4.6: Geopolímero 4 e 9 com diferentes tempos de cura.....	77
Figura 4.7: Curva de fluxo para os geopolímeros 2,7 e 9	80
Figura 4.8: Difratograma dos geopolímeros depois da reação de geopolimerização.....	81
Figura 4.9: Semelhança e diferença dos geopolímeros	82
Figura 4.10: Geopolímero 3,4,5 e 6 depois da reação de geopolimerização.....	83
Figura 4.11: Geopolímeros 1 e 2 depois da reação de geopolimerização	84
Figura 4.12: Geopolímeros 7,8, 9 e 10 diferentes	85
Figura 4.13: Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero 9 aumento 500x; B) Geopolímero 4 aumento 500x	87
Figura 4.14: Geopolímero 9, após a ativação da mistura com 5 fraturas demarcadas, com aumento de 500x.....	88
Figura 4.15: Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fluidos de comportamento newtoniano, pseudoplástico, dilatante e bingham como casos especiais de Herschel-Bulkley.	50
Tabela 2.2: Modelos reológicos	51
Tabela 3.1: % Em massa dos geopolímeros	66
Tabela 3.2: Hidróxido e silicato	66
Tabela 4.1: Fluorescência de raios -X (FRX).....	69
Tabela 4.2: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 7 dias	74
Tabela 4.3: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 28 dias	75
Tabela 4.4: Geopolímero 4 com suas resistências mecânicas	76
Tabela 4.5: Geopolímero 9 com suas resistências mecânicas	77
Tabela 4.6: Modelo reológico para o geopolímero 2	79
Tabela 4.7: Modelo reológico para o geopolímero 7	79
Tabela 4.8: Modelo reológico para o geopolímero 9.....	80
Tabela 4.9: Densidade dos Geopolímeros	90

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	-Associação Brasileira de Normas Técnicas
CV	-Cinza Volante
CP	-Cimento Portland
CAPES	-Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior
C-S-H	-Silicato de Cálcio Hidratado
DRX	-Difração de Raios X
EDS	-Sistema de Energia Dispersiva
FRX	-Fluorescência de Raios X
FTIR	-Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
EGAF	-Escória granulada de alto forno
LDRX	-Laboratório de Difração de Raios X
LABREO	-Laboratório de Reologia
MEV	-Microscopia eletrônica de Varredura
Mpa	-Megapascal
NBR	-Normas Brasileiras
ONU	-Organizações das Nações Unidas
PS	-Poli(Sialato)
PSS	-Poli(Sialato-siloxo)
PSDS	-Poli(Sialato-disiloxo)
Si-O-Al	-Silício-oxo-aluminato
USIMAT	-Usina de Materiais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 GERAIS.....	17
1.1.2 ESPECÍFICOS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 POLÍMEROS INORGÂNICOS	18
2.2 GEOPOLÍMEROS	18
2.2.1 Estrutura e propriedades dos geopolímeros.....	24
2.3 A GEOPOLIMERIZAÇÃO	27
2.4 EMISSÃO DE DIOXIDO DE CARBONO CO ₂	30
2.5 VANTAGENS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES.....	31
2.6 MATÉRIAS-PRIMAS QUE PODEM SER UTILIZADAS	33
2.6.1 Cinzas Volantes	33
2.6.2 Metacaulim	37
2.6.3 Escórias de alto forno	38
2.6.5 Microsílica em Pó	39
2.7 ATIVADORES ALCALINOS	40
2.7.1 SILICATO DE SÓDIO (Na ₂ SiO ₃)	42
2.7.1.1 Produção de silicatos de sódio.....	42
2.7.1.2 Composição química	42
2.8 EFEITO DA ÁGUA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO.....	43
2.9 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, TEMPERATURA E TEMPO DE CURA.	44
2.10 INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO	45
2.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX.....	47
2.12 REOLOGIA.....	48

2.12.1 Tensão limite de escoamento	48
2.12.2 Viscosidade	49
2.12.3 Modelos reológicos	49
2.13 REOLOGIA DOS GEOPOLÍMEROS	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 MATERIAIS, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS	55
3.1.2 Ativadores: hidróxido de sódio e silicato de sódio.	56
3.1.3 Equipamentos e Vidrarias	57
3.2 MÉTODOS	58
3.2.1 Processamento da cinza volante e do caulim calcinado	58
3.2.1.1 Cinza volante	58
3.2.1.2 Método de processamento e obtenção do metacaulim.	59
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO GEOPOLÍMERO.	60
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	60
3.3.1.2 preparação das amostras pelo método pó	61
3.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X (FRX)	61
3.3.2.1 condições de análise	61
3.3.2.2 preparação da amostra	61
3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	62
3.3.3.1 descrição das análises	62
3.3.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	63
3.3.5 DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS	64
3.3.6 FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 Caracterização da cinza volante e do metacaulim	69
4.1.1 Análise Química da cinza volante e metacaulim	69
4.1.2 Caracterização da cinza volante e do metacaulim por difração de raios	70
4.1.2 Distribuição do tamanho de partícula de cinza e metacaulim	71

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS	72
4.2.1 Análise por difração de Raios X dos geopolímeros	72
4.2.2 Resistência à Compressão dos Geopolímeros Sintetizados com diferentes tempos de cura	73
4.3 MODELO REOLÓGICO	78
4.3.1 Curvas de fluxos em que os modelos reológicos foram ajustado	78
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS 10 GEOPOLÍMEROS DEPOIS DA REAÇÃO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO E O MÉTODO DE CLUSTER	81
4.4.1 Difração de raios X (DRX) depois da geopolimerização	81
4.4.2 Método de Cluster (semelhança ou diferença)	82
4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GEOPOLÍMEROS	86
4.5 DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS	90
5 CONCLUSÕES	91
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Se os nossos ancestrais contavam com matérias-primas naturais em grandes quantidades, hoje temos uma variedade de resíduos minerais explorados e removidos da natureza, muita das vezes sem planejamento sustentável. Nestas últimas décadas o homem já atingiu pontos críticos de devastação e desequilíbrio do ecossistemas em diversas partes do planeta.

A construção civil sustentável do futuro, além de ter baixo consumo de energia e emissões de gases de efeito estufa também deve adotar o princípio do reaproveitamento de resíduos impactantes ao meio ambiente gerado pela cadeia produtiva. Uma proposta interessante são os geopolímeros que apresentam em sua formulação resíduos industriais com propriedades cimentícias diferentes dos convencionais, com estrutura tridimensionais, formados por ativação química de Al e Si na reação de geopolimerização. A cinza volante resíduo da combustão de carvão mineral pode ser utilizado como fonte de Al e Si junto com o metacaulim na reação de síntese do geopolímero.

Diante da necessidade de minimizar a poluição da água, solo e do ar, é de fundamental importância os estudos com o reaproveitamento desses resíduos para serem usados como matéria prima de novos produtos.

Os geopolímeros são sintetizados a diferente temperatura pela ativação alcalina de aluminossilicatos derivados de minerais naturais, argila calcinada ou subprodutos industriais (DAVIDOVITS., 2008). Geralmente, esta ativação é realizada com o meta-caulim e silicatos de sódio ou de potássio. Os geopolímeros são ligantes inorgânicos com boa resistência a altas temperaturas e degradação de ácido, bem como boas propriedades mecânicas. Portanto, é uma alternativa atraente ao cimento Portland, e seu uso permite a reciclagem de grandes quantidades de resíduos industriais. As propriedades mecânicas dos materiais geopoliméricos dependem do cátion alcalino (Na^+), da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ chamada razão de Davidovits e das condições com que a reação ocorre (DUXSON., 2005, 2007; SALIH., 2014).

O termo "geopolímero" descreve as propriedades químicas dos polímeros inorgânicos à base de aluminossilicatos. Os geopolímeros apresentam propriedades de cimento e, portanto, um grande potencial de uso na indústria da construção civil (DAVIDOVITS., 2011).

Esta rede é comparável à de alguns zeólitas, mas difere em seu caráter amorfo. O caráter polimérico desses materiais aumenta com a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, à medida que os átomos de alumínio cruzam as cadeias de tetraedros de SiO_2 (DAVIDOVITS., 2008). A água presa na rede

dos geopolímeros gera porosidade, o que resulta na diminuição das propriedades mecânicas. Sua estrutura tridimensional é composta de tetraedros SiO_2 e MAlO_4 , onde M é um cátion monovalente, tipicamente Na^+ .

Alterar a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em geopolímeros permite assim a síntese de materiais com diferentes estruturas. O mecanismo de geopolimerização é particularmente difícil devido à cinética da reação. No entanto, a maioria dos autores concorda que o mecanismo envolve a dissolução, seguido de policondensação de gel (DUXSON., 2007).

Estudos mostraram que as forças mecânicas dos geopolímeros aumentam com a elevação da temperatura de calcinação do caulim para gerar meta-caulim, no entanto a temperatura ideal para a calcinação do caulim é de cerca de $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas (WANG., 2010; CIOFFI., 2003).

O desenvolvimento de geopolímero a base de cinza proveniente da queima de carvão vem se mostrando promissor pelo reaproveitamento desse resíduo. A demanda global por carvão crescerá até 2030, atingindo uma duplicação em relação à demanda atual. Com o crescente consumo de carvão para a geração de energia, haverá uma produção aumentada de cinzas como um subproduto da combustão do carvão (CASTRO., 2012; MICHAL., 2016).

Os materiais de cimento produzidos por ativação alcalina de aluminossilicatos foram estudados na busca de materiais com propriedades de ligação mais resistentes do que os cimentos Portland atuais, bem como materiais que podem ser produzidos com matérias-primas de baixo custo, com pouco gasto de energia e especialmente com baixas emissões de gases tóxicos na atmosfera (GAVRONSKI., 2007). Essas pesquisas apresentam ótimas possibilidades de implantação em todo o mundo e esses materiais podem ser produzidos em grande escala, suprimindo a demanda de cimento em um mercado que cresce a cada ano.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 GERAIS

Sintetizar geopolímeros, utilizando a cinza volante como resíduo industrial com ativação alcalina.

1.1.2 ESPECÍFICOS

-Utilizar resíduo industriais, entre eles cinza volante classe C como fonte de Si e Al, para sintetizar novos produtos;

-Caracterizar a cinza volante e o metacaulim, para verificar o potencial de ambos para a produção de materiais cimentícios, denominados geopolímeros;

-Obter as melhores razões entre o silicato de sódio e o hidróxido de sódio para serem utilizados como ativadores alcalinos para produção de novos materiais geopoliméricos;

- Obter a proporção de hidróxido de sódio para encontrar a melhor faixa de resistência mecânica dos geopolímeros;

-Caracterizar as amostras geopoliméricas obtidas;

-Avaliar o comportamento reológico da mistura para os geopolímeros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS INORGÂNICOS

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos tridimensionais de silicato de alumínio composto por $[AlO_4]$ e $[SiO_4]$ tetraedros que são preparados principalmente de silicatos de alumínio ou resíduos industriais (KAI-TUOWANG et al., 2015). Geopolímeros são classificados como polímeros inorgânicos (SHVARZMANA et al., 2003; TEMUJIN et al., 2009). Devido à sua rede única de óxido tridimensional estrutura como resultado da policondensação inorgânica, os geopolímeros possuem características favoráveis, como alta resistência, resistência à corrosão, resistência à ácidos, resistência a altas temperaturas, íons metálicos fechados, e muitas outras vantagens (ZHANG et al., 2014).

Polímeros inorgânicos geralmente apresentam propriedades como estabilidade térmica e química, ou propriedades eletrônicas interessantes em relação aos polímeros orgânicos. Alguns podem ser processados como polímeros orgânicos, formando fibras cerâmicas ou de revestimento (MARK *et.al.*, 2005).

Um polímero é uma grande cadeia macromolecular na qual milhares de átomos estão interligados. A característica de cadeias longas permite que elas se enovem, quando em solução ou no estado sólido. Em algumas estruturas específicas, as cadeias alcançam um estado ordenado. Essas características proporcionam propriedades como resistência, elasticidade e qualidades para formar fibras ou filmes, permitindo o imenso uso desses materiais em praticamente todas as áreas da tecnologia moderna (MARK *et.al.*, 2005).

Geralmente, os polímeros inorgânicos são sintetizados via processo sol-gel, empregando alcóolicos de silício e alumínio em solução de álcool e água como precursores. Nesses sistemas, os grupos alcóxidos são removidos por hidrólise com auxílio de catalisadores ácidos ou básicos e substituídos por grupos hidroxilas, formando ligações P-O-P, onde P é Si ou Al. Assim, as cadeias poliméricas crescem e se conectam através do processo de gelificação formando uma rede que ocupa todo o volume. Polímeros inorgânicos, como poli (aluminossiloxanos), contêm ligações dos tipos Si-O-Al-O sintetizados pelo sal de sódio de um poli (dimetilssiloxano) e cloreto de alumínio como precursores de Si e Al, respectivamente (GIANNOPOULOU, 2007).

2.2 GEOPOLÍMEROS

Na década de 70, o pesquisador Joseph Davidovits introduziu o termo “geopolímero”, tendo patenteado o produto das suas investigações sobre a polimerização do metacaulim, e a

temática dos ligantes alcalinos, que sofreu uma popularização, em termos da qualidade da investigação produzida a se adotar o termo “geopolímero”.

Ao designar tais produtos como geopolímeros, Davidovits procurou mostrar como foi possível transferir para o domínio dos materiais inorgânicos, como as argilas, caulinitas, escórias e alumino-silicatos em geral, os processos tecnológicos da polimerização orgânica, produzindo a baixa temperatura materiais dotados de características similares a outros que existem na natureza, em particular os materiais zeolíticos e feldspatóides com característica de rigidez, resistência mecânica e estabilidade.

Vários estudos estão sendo realizados por materiais que reaproveitam resíduos industriais do meio ambiente, os materiais cimentícios produzidos pela ativação alcalina de silicoaluminatos vem sendo pesquisado em diversos aspectos, tanto por materiais mais resistentes, assim como também, materiais que procuram por matérias-primas de baixo custo com pouco gasto energético e principalmente com baixa emissão de gases tóxicos na atmosfera. Os estudos nessa área estão sendo alicerçados com grande possibilidades de implantação a nível de produção mundial, a fim de que esses materiais em pesquisa possam ser produzido em larga escala, compensando assim a demanda da produção do cimento que cresce cada vez mais.

A ativação alcalina de resíduos, especialmente aqueles oriundos de atividades industriais ou de mineração que possuem em sua composição os aluminossilicatos, tem se tornado uma importante área de pesquisa. O atrativo é a possibilidade de se usar esses materiais para sintetizar cimentos mais resistentes e ecologicamente corretos, dessa forma abrem-se novas oportunidades para a produção de cimentos geopoliméricos especiais com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelo Portland comum (ZHANG et. al.,2014).

Geopolímeros são potencialmente uma alternativa ao cimento Portland comum por causa de sua alta resistência mecânica e força, excelente durabilidade e baixo consumo de energia e redução das emissões de CO₂ durante sua produção (FRÍAS, et. al.,2012).

Os geopolímeros foram inicialmente estudados por Davidovits, que desenvolveu um programa experimental de investigação e levou à formulação de compostos inorgânicos de base polimérica, obtendo produtos com boas propriedades cimentícias, redução de tempo de pega e elevada estabilidade, entre outros aspectos. O cimento geopolimérico possui inúmeras vantagens em relação ao cimento Portland. A principal é a redução da emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera na fase de produção.

A composição e a síntese de geopolímeros determinam suas características de pega, bem como seu comportamento mecânico final. Em especial alguns geopolímeros apresentam características de pega rápida ou instantânea (KAYALI, 2014), a pega inicial que ocorre durante o endurecimento da pasta, proporciona aumento de sua resistência à compressão. A taxa de endurecimento ou pega de geopolímeros depende do tipo de meio básico utilizado. O controle do tempo de pega por meio de diversas razões molares ativadoras permite a utilização dos geopolímeros em diversos tipos de aplicações (KAYALI, 2014).

Na década de 50, o pesquisador Vitor Glukhovsky, da Ucrânia, propôs através de seus estudos realizados em amostras de construções antigas um novo ligante desenvolvido por processos alcalinamente ativados. V. Gluklovsky foi o primeiro pesquisador a enfatizar que, a partir de transformações geológicas de determinadas rochas vulcânicas em zeólitas, ocorre a formação de rochas sedimentadas em baixa pressão e temperatura (KOMNITSAS *et al.* 2009). O mesmo pesquisador caracterizou amostras de cimentos antigos através de Difração de Raios X, Microscopia Óptica e eletrônica, entre outras técnicas; resultando na detecção de fases cristalinas de géis de silicatos cálcicos semelhantes às fases dos cimentos modernos do tipo Portland.

A analcite e a sodalite são as rochas que predominam na matriz zeolítica dos cimentos antigos. A analcite foi a zeólita que permitiu compreender a formação da estrutura tridimensional dos ligantes antigos. As análises de difração de raios X possibilitaram a detecção do caráter amorfo, o que permitiu a compreensão de que as zeólitas destes materiais foram formadas pela reação ao longo do tempo e não haviam sido usadas como materiais de origem.

A partir de suas descobertas Glukhovsky sintetizou um material com propriedades cimentícias. “Solo Cimento” foi o nome que o cientista atribuiu ao novo ligante produzido; “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 quantidades atrativas de álcalis e aluminossilicatos moídos (TORGAL *et al.*, 2008). Segundo Pinto (2004), os “solos-cimentos” são compostos ricos em cálcio em conjunto com fontes de aluminossilicatos, com significativa quantidade de álcalis principalmente provindos de óxido de sódio e potássio e sua composição química pode ser descrita pela fórmula: $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Davidovits estudando a síntese das zeólitas pode constatar que a geoquímica dessas rochas ainda não havia sido sintetizada para produzir polímeros minerais inorgânicos. De posse

dessas descobertas e, ainda a partir de algumas pesquisa existentes sobre a reação da caulinita com o hidróxido de sódio (NaOH) a 100-150 °C, resultando na policondensação da sodalite hidratada e hidrosodalite, pela reação: $\text{Si}_2\text{O}_5.\text{Al}_2(\text{OH})_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})_n$, o cientista inicia a formulação de um novo cimento através da ativação caulinita, baseado no princípio de produção dos cimentos antigos e na geoquímica e geosíntese de zeólitas naturais (DAVIDOVITS, 2008).

Em 1978, o novo material foi formulado e composto por uma fonte de SiO_2 e Al_2O_3 amorfos e uma solução alcalina ativadora em formulações pré-determinadas. Foi então denominado “geopolímero” conforme acima citado, “geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos (BUCHWALD *et al.*, 2005) e “polímero” baseado na química dos silico-aluminatos, sendo que, através destes, surgiram os polissialatos, abreviatura de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al).

Os materiais ativados alcalinamente com intenção de produzir materiais cimentícios de certo modo pode ser considerado como uma zeólita em que não foi alcançada a última etapa que é a cristalização. Para produção de zeólitas a taxa de reação deve ser rápida no início, mas extremamente lenta após o endurecimento do material (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005).

Os materiais geopoliméricos são sintetizados através da geosíntese – ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1996). Desde 1972, Davidovits trabalhou com a caulinita como matéria-prima junto com álcalis como NaOH e KOH para a produção de geopolímeros. Entretanto, mais tarde, Davidovits passou a utilizar a caulinita calcinada a 750 °C por 6 horas, a metacaulinita, que como matéria-prima conferia melhor desempenho ao geopolímero.

Para Davidovits (1991) os geopolímeros não têm composição estequiométrica, a geopolimerização pode ser considerada análoga das zeólitas; quando submetidos à análise microestrutural, a química entre os dois materiais é bastante semelhante, a pesar disso as estruturas e composições são diferentes. Os geopolímeros compreendem estruturas de amorfo a semicristalino.

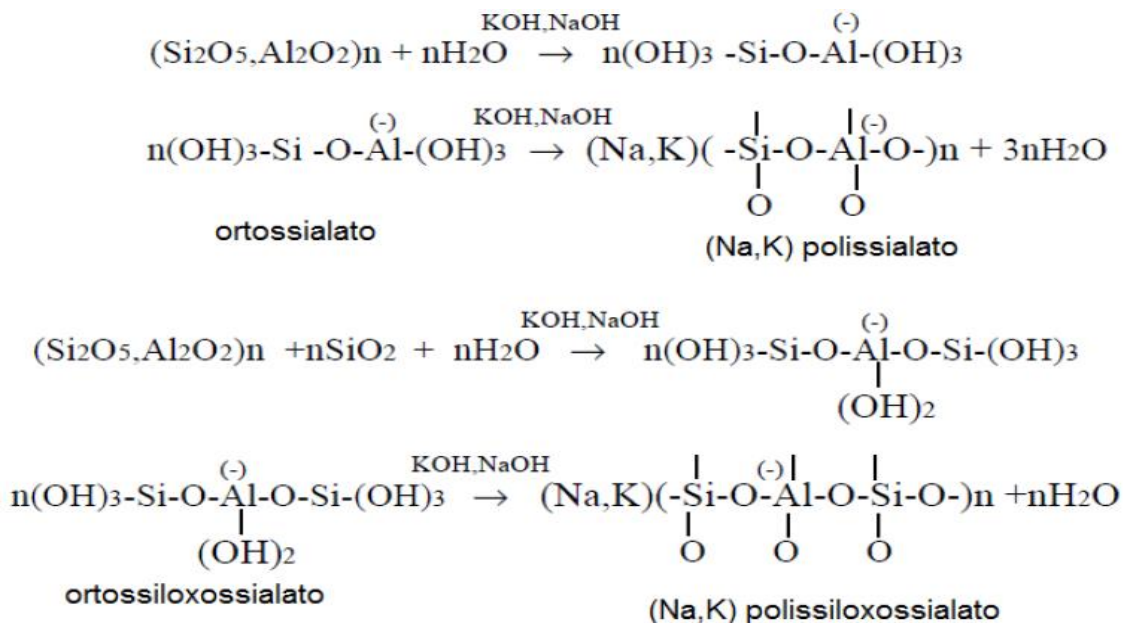
Segundo Davidovits, os polissialatos apresentam a seguinte fórmula empírica descrita na equação 2.1.



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

Os materiais geopoliméricos têm em comum algumas propriedades consideradas únicas como: alta resistência inicial, durabilidade, elevada resistência a ataques químicos de ácidos e sulfatos, habilidade de imobilizar compostos tóxicos e radioativos, baixas porosidade e permeabilidade, e resistência a altas temperaturas. Ao reunir essas propriedades especiais com seus benefícios para o meio ambiente, como baixo consumo de energia e baixa emissão de gás carbônico na sua produção, estes polímeros inorgânicos tornam-se materiais estratégicos para o desenvolvimento sustentável e uma alternativa para o cimento Portland (DAVIDOVITS 1988a; 1988b; 1988c; 1991; 1994; MAJIDI, 2009). De acordo com Davidovits (1988), a reação é endotérmica e pode ser descrita conforme a equação 2.2

Equação: 2.2 Reações de geopolimerização dos polissialatos

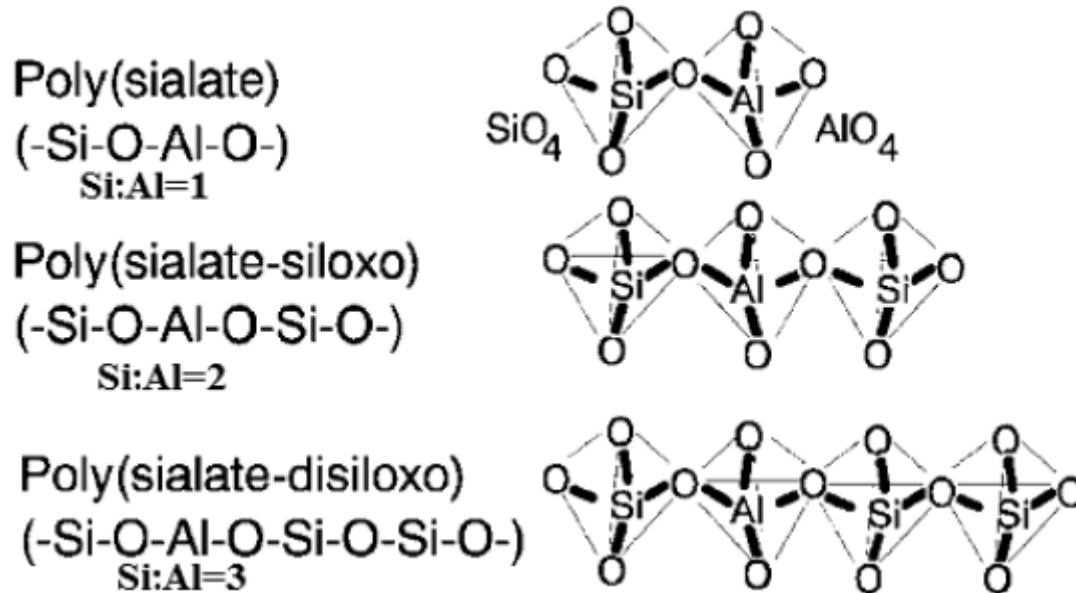


Fonte:(DAVIDOVITS 1988a; 1991).

Os polissialatos são polímeros em cadeias ou anéis com Si^{4+} e Al^{4+} em coordenações tetraédricas com quatro oxigênios (DAVIDOVITS, 2002b). Os íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) ocupam as cavidades da estrutura para balancear a carga negativa do Al^{3+} em coordenação tetraédrica. Quando se faz a mistura do aluminossilicato e a solução alcalina, é desencadeada uma reação, e após uma variação de tempo irá resultar em uma rede de aluminossilicato (BUCHWALD *e tal.*, 2005). Os polissialatos podem ser distinguidos em:

PS→Poli (sialato), PSS→Poli (sialato-siloxo) e PSDS→Poli (sialato-disiloxo) (KOMNITSAS *et al.*, 2007). Conforme podemos visualizar na Figura 2.1

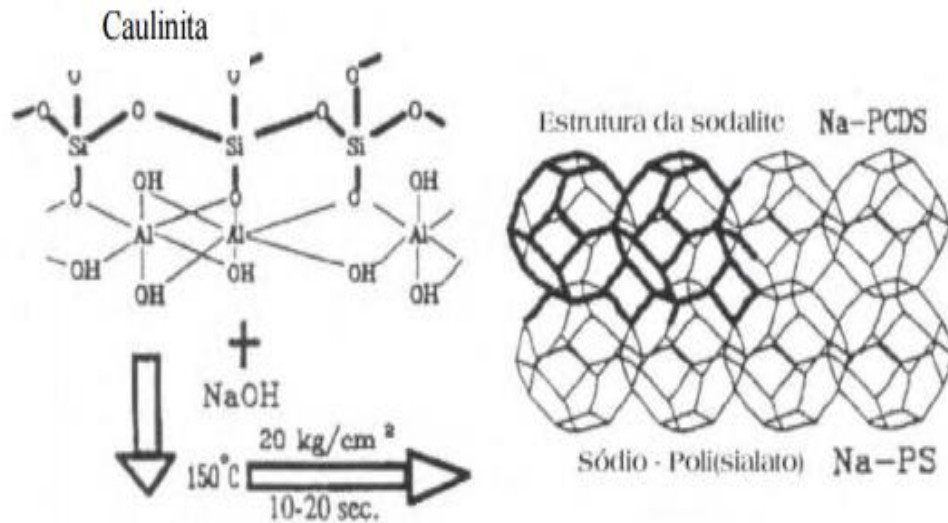
Figura 2.1: Polissialato:PS, PSS, PSDS.



Fonte: (DAVIDOVITS,2002)

Os geopolímeros são polímeros no sentido específico do termo e, portanto, transformam-se, policondensam-se e adotam forma, polymerizando rapidamente a baixa temperatura (algumas horas a 30°C, poucos minutos a 85°C e apenas uns escassos segundos sob a ação das micro-ondas).

Estudos feitos por PALOMO *et al.*, 1999, mostram que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico dos geopolímeros fabricados à base de cinzas volantes, pois com o aumento da temperatura e do tempo de exposição a essa temperatura melhoram as resistências à compressão simples, (HARDJITO, 2005), pesquisadores confirmam o comportamento, mas afirmam que não se verificam ganhos significativos para além dos 60°C, nem das 48 horas de exposição. Como se pode verificar no esquema apresentado na figura 2.2, a ativação da caulinita (precursor geopolimérico) por uma solução alcalina de hidróxido de sódio, em condições específicas de temperatura (100 - 150°C) e de pressão (1 – 2 MPa), produz um sódio-poli-sialato cristalino, com a estrutura da sodalita, em cerca de 20 segundos.

Figura 2.2: Ativação da caulinita

Fonte: (DAVIDOVITS,1999)

Ainda não está suficientemente entendida a forma como um geopolímero ganha consistência e endurece, mas o tipo de estrutura que se obtém é estável e confere durabilidade ao material, o que não acontece com os produtos de hidratação do cimento Portland, que não existindo livremente na natureza, têm um potencial de combinação/alteração relativamente elevado, degradando-se posteriormente.

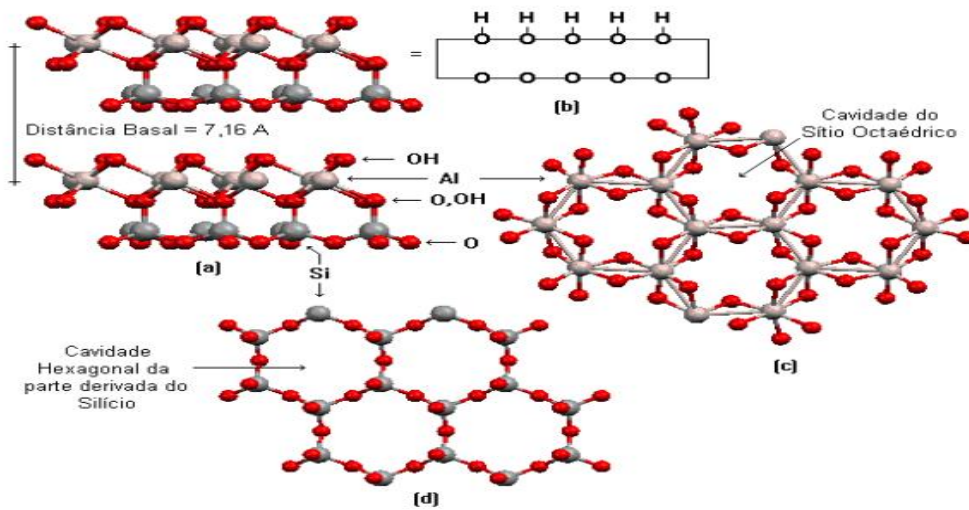
2.2.1 Estrutura e propriedades dos geopolímeros

Sendo um filo-silicato, a caulinita é formada pela associação de folhas tetraédricas de sílica e folhas octaédrica de gibsita (onde o íon coordenado é o alumínio) ou de brucita (onde o íon coordenado é o magnésio).

A associação é feita de tal modo que os vértices livres de cada tetraedro apontam todos na mesma direção, para a folha octaédrica e situam-se num dos planos dos octaedros, com os O e OH desta folha. A Fig. 2.3 mostra de modo esquemático o modelo de camada estrutural do grupo das caulinitas (organização 1:1).

O argilomineral caulinita é formado pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1, em que cada lamela consiste em uma folha de tetraedros de sílica e uma folha de octaedros de gibsita sendo que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura altamente coesa.

Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.

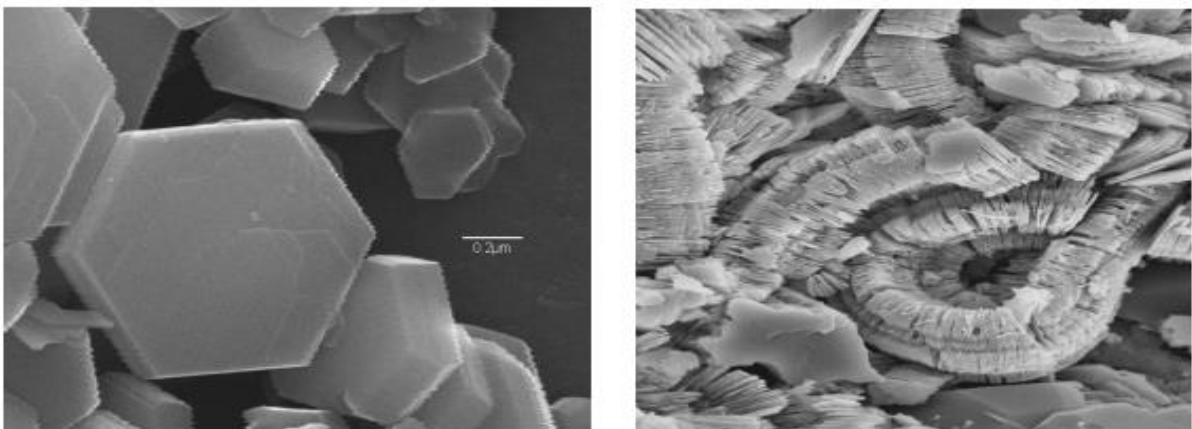


Fonte: (WYPYCH e SATYNARAYANA, 2004)

As unidades básicas de sílica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ unem-se compartilhando entre si três oxigênios e formam planos de malha hexagonal. Por sua vez, as folhas tetraédricas assim formadas ligam-se as folhas de coordenação octaédrica em que o íon coordenado pode ser o alumínio ou o magnésio.

A organização do tipo 2:1 é característica da illita e da montmorilonita. Na illita a ligação entre lâminas é feita por íons de potássio, enquanto que na montmorilonita são moléculas de água que podem (ou não) ocupar esse lugar. A morfologia dos cristais varia de acordo com a sua gênese e grau de cristalinidade, como observado na figura 2.4.

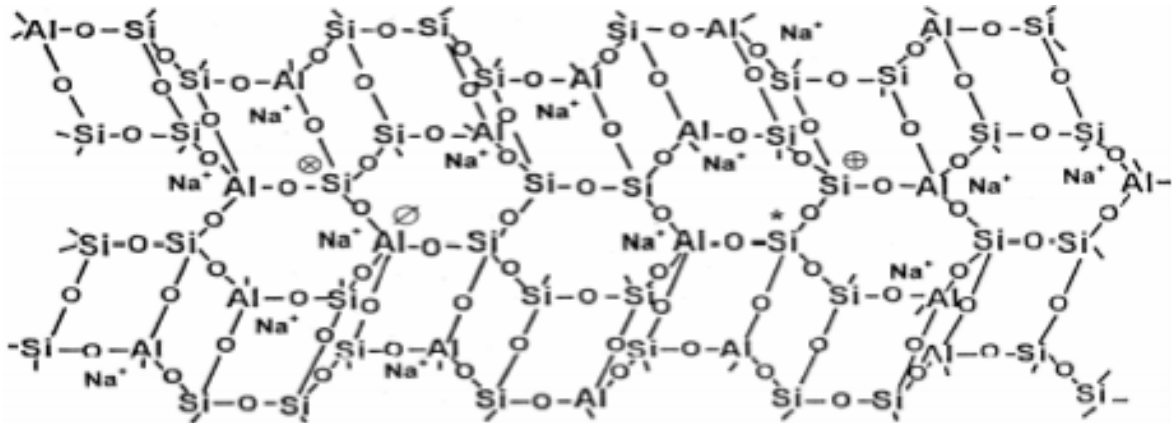
Figura 2.4: Visualização de cristais de caulinita em microscópio eletrônico de Varredura.



Fonte: (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004)

A ativação alcalina promove uma alteração fundamental na estrutura do aluminossilicato, pois num intervalo de tempo muito curto, a estrutura plana hexagonal do filo-silicato vai transformar-se numa estrutura espacial, típica de um tecto-silicato, pois os ânions tetraédricos de SiO_4 e AlO_4 vão ligar-se, alternadamente, compartilhando todos os oxigênios dos vértices.

Figura 2.5: Uma visão da ordenação do geopolímero



Fonte: (BARBOSA, et al.,2000)

A figura 2.5 exemplifica essa estrutura, sendo de notar que estas unidades, ou traços elementares, não se encontram continuamente ligadas em cadeia como seria de esperar numa estrutura reticulada, todavia mostra peças soltas, desligadas, ou interligadas de um modo errático que não obedece a nenhum esquema organizado, o que é próprio das estruturas amorfas.

Esta reação mineral descoberta tem, por conseguinte, um enorme potencial de aplicações.

O trabalho de Davidovits (2008) desenvolveu e refinou esta reação de geossíntese, evidenciando a melhoria das características do produto final por incremento dos fatores de controle da reação.

A cura do geopolímero, quando realizada a altas temperaturas ($60\text{ }^\circ\text{C}$), fornece um produto mais resistente, pois a cura à alta temperatura acelera o processo de geopolimerização. Porém deve-se tomar cuidado com a perda de água já que esta também atua como um catalisador na polimerização. À temperatura ambiente, a cura do geopolímero tem obtido sucesso ao usar matérias-primas calcinadas de origem geológica pura, como o metacaulim (metacaulinita), segundo os pesquisadores Thaumaturgo, Mackenzie, Barbosa e Davidovits (HARDJITO *et al.*, 2004c).

Balaguru *et al.* (1997) relataram os resultados de uma investigação utilizando geopolímeros no lugar de polímeros orgânicos para fixar mantas de carbono à superfície de vigas de concreto. Foi provado que o geopolímero proporcionou excelente adesão entre a superfície de concreto e a manta. Além disso, os pesquisadores observaram que o geopolímero foi resistente ao fogo, não se degradou sob luz ultravioleta e foi quimicamente compatível com o concreto (WALLAH e RANGAN, 2006).

Quanto às aplicações dos geopolímeros, pode-se citar: materiais refratários, materiais para aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos, cimentos para reparos estruturais, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, imobilização de resíduos tóxicos e radioativos, remediação de solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares (LIMA, 2004).

Existem fatores que precisam ser analisados ao escolher a matéria-prima para produção de 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 (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2004).

Várias pesquisas estão envolvendo materiais poliméricos inorgânicos, e os geopolímeros estão assumindo grande destaque quando se trata de avanços na comunidade científica, motivadas pelo interesse em criar novos materiais de forma sempre pensando na preservação do meio ambiente.

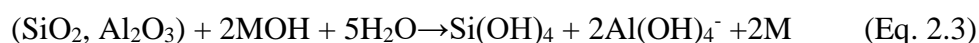
2.3 A GEOPOLIMERIZAÇÃO

É importante notar que o mecanismo exato encarregado pelas reações de dissolução e formação de gel dos sistemas geopoliméricos ainda são desconhecidos. Entretanto, considerar-se que sua formação seja parecida com a zeólita, no qual a formação acontece em três etapas. Primeiramente, ocorre dissolução com formação de precursores móveis. Em seguida, acontece a orientação desses precursores e reestruturação interna parcial dos polissialatos alcalinos. Por fim, a precipitação/solidificação forma uma estrutura inorgânica polimérica.

Nos anos 50, Glukhovsky apresentou uma descrição do mecanismo para a ativação alcalina de materiais contendo sílica e alumina reativa. Este modelo divide o processo em três estágios (a) destruição-coagulação, (b) coagulação-condensação, (c) condensação-cristalização. Mais recentemente diferentes autores desenvolveram a teoria de Glukhovsky

aplicando conhecimento acumulado acerca da síntese de zeólitos para explicarem o mecanismo de geopolimerização como um todo (GLUKHOVSKY, 1959)

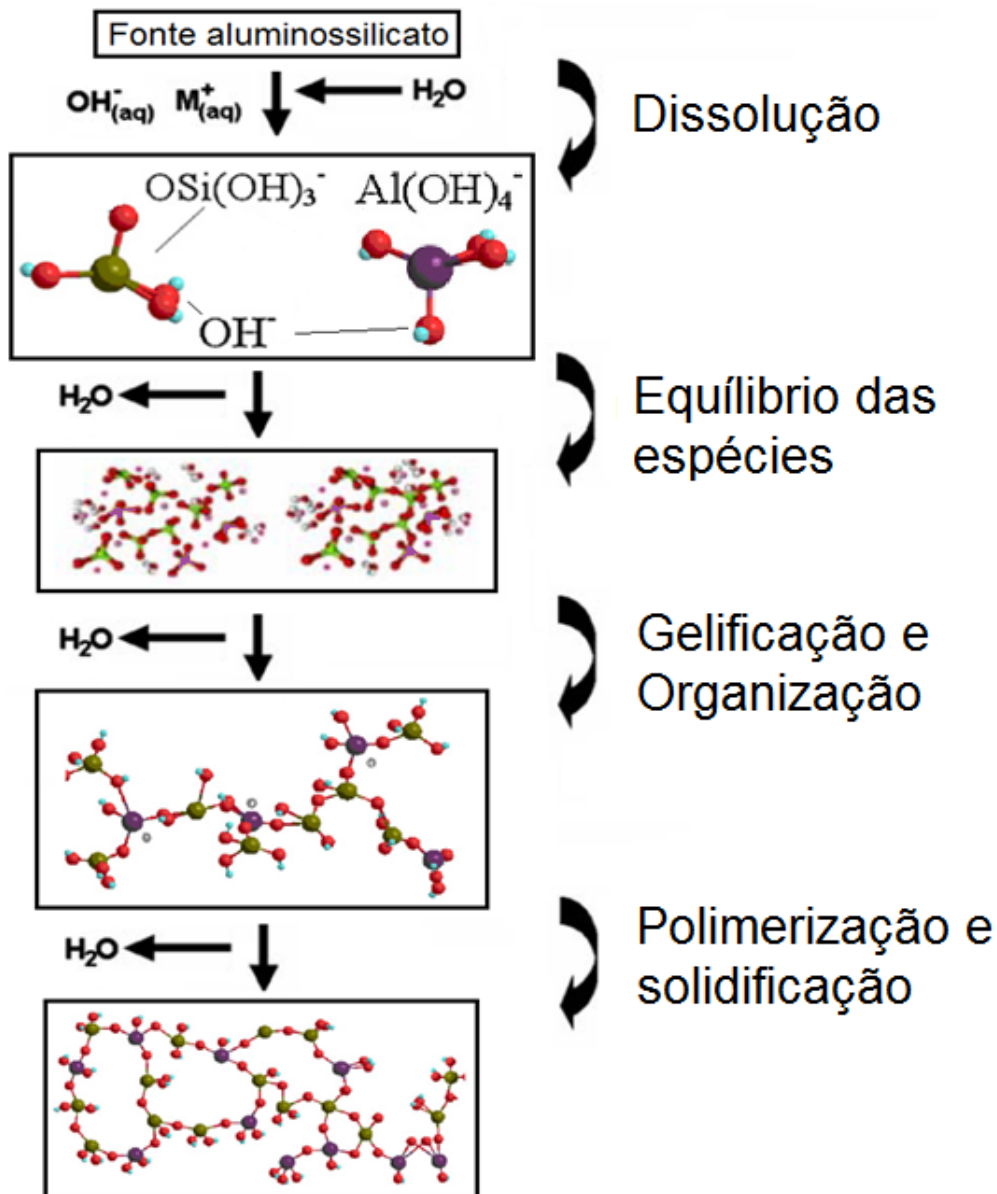
Xu (2002) e Xu *et.al.* (2002a) consideraram que a geopolimerização consiste nas etapas de difusão, lixiviação, condensação e endurecimento. Quando os materiais da fonte Al-Si (aluminossilicato) entram em contato com a solução alcalina, ocorre lixiviação (processo de extração de uma substância sólida através de sua dissolução em um líquido) de ambas as espécies Al e Si da superfície das partículas, liberando-as em solução, como ilustra a fig. 2.6. Posteriormente, as espécies silicato e aluminato começam a se distribuir para a fase aquosa, que por sua vez, pode conter silicato na solução de ativação, e formam espécies aquosas por meio da ação dos íons hidróxidos, completando o processo de dissolução. A proporção com que essa etapa ocorre depende de alguns fatores como a concentração da solução alcalina, cátion metálico usado na solução alcalina, tempo de lixiviação e na estrutura, velocidade de mistura, tamanho das partículas, composição das fontes de Al-Si (aluminossilicato) e área superficial. A dissolução de Si e Al das matérias primas podem ser verificados pela equação química 2.3:



Onde M denota Na ou K (GIANNOPOULOU, 2007). Quanto maior o tempo de lixiviação e mais intensa for a mistura, maior será a dissolução dos complexos de Al e Si da superfície das partículas Al-Si (aluminossilicato). A barreira de energia entre a superfície da partícula Al-Si e a fase gel é rompida, acelerando a difusão dos complexos.

A figura 2.6 exhibe o mecanismo de reação simplificado para a geopolimerização. Ainda que apresentado de forma sequencial, os processos de reação ocorrem de modo associado e em concorrência (simultaneamente), durante a fase de dissolução. A dissolução de aluminossilicato sólido (precursor) por hidrólise alcalina (consumo de água) produz espécies de aluminatos e silicatos. Assume-se (porque ainda não foi comprovado) que ocorre dissolução das partículas à superfície resultando na libertação de aluminatos e silicatos (muito provavelmente na forma de monômero) que entram em solução. Origina-se assim um sistema complexo de silicatos, aluminatos e aluminossilicatos.

Figura 2.6: Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas



Fonte:(modificado a partir de DUXSON et.al., 2007 e YAO, 2009)

A dissolução de aluminatos amorfos é rápida para valores elevados de pH e isto cria uma solução supersaturada, resultando na formação de um gel onde os oligômeros na fase aquosa formam grandes redes por condensação. Este processo liberta a água que foi consumida durante a dissolução. Como tal, a água funciona como meio de reação, mas fica retida nos poros. A estrutura de gel é designada como sendo do tipo bi-fásica, contendo ligante aluminossilicato e água, que constituem as duas fases. O tempo para a solução supersaturada de aluminossilicato

se transformar num gel contínuo varia consideravelmente com os materiais precursores com as condições de síntese (DUXSON, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2007).

A distribuição de água no gel é influenciada pela razão de Si/Al e o tipo de cátion metálico alcalino. Mudanças na distribuição da água afetam a microestrutura do geopolímero. Há melhoria significativa nas propriedades mecânicas quando a água é distribuída em pequenos poros, possível com maiores teores de Si. Ao observar esses poros, foi verificado que eles chegam a ser tão pequenos que fazem parte da rede tridimensional do material, reduzindo sua massa específica real (DUXSON *et.al.*, 2005b; DUXSON *et.al.*, 2007; LLOYD, 2009).

A composição química do geopolímero tem grande influência nas propriedades e consequentemente nas suas aplicações. Variações mínimas nas concentrações de Si e Al afetam drasticamente as propriedades (SILVA, 2007). Baixas razões molares Si/Al geram materiais com estrutura tridimensional rígida com aplicações voltadas para produção de tijolos e cerâmicas. Razões molares altas geram materiais com características poliméricas e são ideais para resistência ao fogo e ao calor, chegando a resistir a temperaturas de até 1200 °C (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1994; BARBOSA, 2003).

Acredita-se que os três maiores fatores que afetam a síntese das zeólitas, temperatura, pH e cátions, também afetam a geopolimerização. Maiores temperaturas, pH e tamanho atômico do cátion metálico alcalino estimulam a etapa de condensação, promovendo assim a geopolimerização ao estágio final. A solidificação do geopolímero difere das etapas de secagem e de endurecimento da zeólita, em que não ocorre reação química, apenas evaporação de água. Por outro lado, no geopolímero, ainda pode ocorrer lixiviação e difusão entre as superfícies das partículas e a fase gel (DUXSON *et.al.*, 2005).

2.4 EMISSÃO DE DIOXIDO DE CARBONO CO₂

Os geopolímeros surgiram como alternativa ao cimento Portland para diminuição de CO₂ por reduzir o consumo de clínquer na produção, mas principalmente por permitir o emprego de resíduos industriais não alocados.

Com o objetivo de fundamentar esta assertiva, há pesquisas voltadas à avaliação ambiental dos materiais precursores geopolimérico e tradicional para comparar emissões de produtos com mesmo nível de resistência (HABERT, LACAILEERIE, ROUSSEL, 2011; TURNER, COLLINS, 2013).

Analogamente, propõe-se um levantamento de dados de literatura nacionais para posteriormente estimar fatores de emissão de gás carbônico para os materiais consumidos e comparar à mistura de cimento Portland com mesmo desempenho mecânico. Sabe-se que uma análise completa do concreto compreende três etapas principais: a produção dos materiais constituintes, a produção do concreto (incluindo transporte dos materiais até a central de produção, a confecção da mistura e o transporte até o local de aplicação) e o comportamento da estrutura moldada (moldagem, tempo de serviço e demolição).

No entanto, é possível uma avaliação parcial contemplando apenas a produção dos materiais, em função da complexidade das atividades seguintes, como por exemplo, gastos com transporte, cujas emissões variam com a distância percorrida, tipo de combustível e tipo de veículo, entre outros (HABERT, LACAILLERIE, ROUSSEL, 2011).

Por este motivo, concentram-se nas atividades que podem ser consideradas equivalentes em todas as matérias-primas envolvidas, ou seja, são levantados dados relacionados apenas ao processo de obtenção do material, tal que o transporte e a demanda energética para promover a cura térmica não são apresentados, conforme se discorre na sequência.

2.5 VANTAGENS E PRINCIPAIS APLICAÇÕES

Foi a necessidade de encontrar um novo material com boa resistência ao calor e que simultaneamente fosse inflamável que levou Davidovits ao encontro dos ligantes ativados alcalinamente (DAVIDOVITS, 1990). Através desta característica intrínseca dos geopolímeros o seu campo de aplicação ganha uma vertente mais ampla na indústria da construção civil, visto que o geopolímero é um aglomerante com boa resistência mecânica e rápida cura. Esta tecnologia tem também a capacidade de atribuir valor acrescentado resíduos industriais (cinzas volantes) que são causadores de problemas ambientais e muitas das vezes esses resíduos tem uma elevada concentração de metais pesados em sua composição.

A seguir uma listagem das principais vantagens neste tipo de ligantes:

- Elevada resistência à compressão (DEVENTER, 2002).
- Boa resistência à abrasão (YAN, 2005).
- Endurecimento e cura rápida e controlável (DEVENTER, 2002).

- Resistência ao fogo (até 1000°C) e ausência de emissões de gases tóxicos quando aquecido (DAVIDOVITS, 1997).
- Elevada resistência a diferentes gamas de soluções ácidas e salinas (PALOMO et al., 1999).
- Não é susceptível à ocorrência de reações álcali-agregado (FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2007).
- Baixa retração e baixa condutividade térmica (DUXSON, 2006)
- Boa adesão a substratos de cimento, aço, vidro e materiais cerâmicos (KRIVEN, 2005).
- Facilidade de moldagem e obtenção diferentes formas superficiais (DAVIDOVITS, 1991).
- Proteção natural dos aços devido ao seu elevado pH e resistência ao ingresso de cloretos (PALOMO, 2005 e MUNTINGH, 2007).

O campo de aplicação dos geopolímeros encontra-se limitado ainda, por ser uma tecnologia recente, no entanto, devido às suas particularidades, pode-se relatar a respeito da sua diversidade nas aplicações industriais. Um aglomerante com propriedades como resistência à compressão, cura rápida, baixa permeabilidade, resistência a ácidos, altas temperaturas e baixo custo, terá obviamente inúmeras possibilidades de aplicações.

Devido à sua boa resistência ao calor, os geopolímeros têm sido estudados como parte integrante de compósitos e pode se aplicar em diferentes áreas, onde a resistência ao calor é fundamental, como são os casos, dos aviões comerciais, das plataformas marinhas, dos barcos e dos transportes terrestres, onde o risco de incêndio é um dos principais fatores em termos de design devido às saídas restritas (DAVIDOVITS, 1997).

Têm sido desenvolvidos como revestimentos à prova de fogo, como uma resina, em materiais compósitos resistentes a altas temperaturas para proteção térmica em estruturas de madeira, como adesivo resistente a altas temperaturas e entre outras aplicações (DEVENTER, 2007).

Jaarsveld et al que estudou a viabilidade dos geopolímeros como imobilizadores de metais pesados e sugere a seguinte lista de aplicações (SIRIVIVATNANON, 2007).

-Superfície de cobertura para lixeiras, que tenha suficiente rigidez e força necessária para prevenir o contato com a chuva e possa simultaneamente servir como abrigo de instalações;

-Superfície impermeável para aterros onde não é desejável infiltrações de poluentes para canais de água subterrâneos ou reservatórios de água que necessitem uma capa impermeável para prevenir fugas de água;

- Construção de barragens bem como estabilização de taludes (um grande problema em países com umidade muito elevada). A estabilização de taludes vai poder também proporcionar a determinadas áreas a segurança necessária para a atividade mineira;

- Construção de superfícies estruturais como lajes e aplicação em estradas;

- Barreiras intermitentes horizontais em grandes massa de resíduos, usadas para dotá-las de estabilidade e prevenir o contato entre diferentes camadas sobrepostas. Neste caso as propriedades requeridas incluem baixa permeabilidade e resistência à compressão mediana;

- Preenchimento de vazios em minas dado que uma rápida cura e elevado ganho de resistências à compressão são propriedades requeridas para este tipo de aplicação, ambas satisfeitas pelos geopolímeros;

- Como cofragens de elementos estruturais simples, dado que as pastas geopoliméricas são altamente moldáveis.

Para além das várias aplicações dos geopolímeros é na substituição do cimento Portland (CP) por este tipo de ligante que surge um maior entusiasmo, pois as limitações do cimento Portland (quantidades de emissão de gases poluentes CO₂ na atmosférica, na sua produção e desempenho mecânicos face às agressões do meio ambiente) parecem ser em grande parte ultrapassadas por estes ligantes que se assemelham na sua síntese aos materiais naturais que constituem uma fatia importante da rocha da crosta terrestre (PINTO,2004).

2.6 MATÉRIAS-PRIMAS QUE PODEM SER UTILIZADAS

2.6.1 Cinzas Volantes

A utilização de cinzas volantes e argilas como materiais de partida na síntese de materiais geopoliméricos têm sido relatadas por vários autores (DAVIDOVITS et.al., 1991). Embora existam opiniões divergentes quanto ao mecanismo exato responsável por estas reacções, é evidente que em muitos casos em que são utilizados materiais tais como cinzas

volantes ou mesmo argilas, a dissolução dos materiais de partida não é completada antes da formação da estrutura endurecida final. E, em muitos casos, uma reação superficial é responsável pela união do material não dissolvido. (DAVIDOVITS, 1979).

O líquido alcalino pode ser utilizado para reagir com o silício (Si) e o alumínio (Al) numa fonte de materiais minerais naturais ou em subprodutos como cinzas volantes (ZHANG et al,2014). Os geopolímeros de cinzas volantes não requerem processamento à alta temperatura. À base de cinzas volantes o geopolímero com concentração de NaOH 12 M mostra excelente resultado com alta resistência à compressão (94,59 MPa) para o 7º dia de ensaio (HAMIDI, 2016). Palomo et al. (1999) relataram que um ativador com uma concentração 12 M de NaOH conduz a melhores resultados do que uma concentração de NaOH de 18 M. Além disso, os pesquisadores usaram uma proporção de cinza volante para ativador alcalino na faixa de 2,5 a 3,3 para parâmetros com melhor resistência (NARAYANAN, 2017).

As amostras curadas a 70 ° C proporcionaram boa resistência ao betão e propriedades de trabalhabilidade (ROMAGNOLI, 2017). Alguns pesquisadores descreveram a ativação alcalina de cinzas volantes como um processo físico-químico no qual o sólido pulverulento é misturado com uma solução alcalina concentrada numa proporção adequada para produzir uma pasta trabalhável e moldável, que é armazenada a temperaturas baixas (<100 ° C) durante um curto período de tempo para produzir um material com boas propriedades de ligação (ZHANG et al, 2014).

O material fundido é rapidamente transportado para zonas de temperatura mais baixa, onde se solidifica em partículas esféricas de vidro. Parte da matéria mineral aglomera formando cinza de grelha, mas a maior parte dela é arrastada pela corrente de exaustão do gás e é chamada de cinza volante (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As propriedades químicas de cinzas volantes são influenciadas pelas propriedades do carvão mineral e das técnicas utilizadas para manuseio e armazenamento. Existem basicamente quatro tipos de carvões minerais, que variam de acordo com o seu poder calorífico, a sua composição química, teor de cinzas geradas e origem geológica. Os quatro tipos de carvão são antracite, betuminoso, sub-betuminoso e linhite. Além de serem classificadas em uma forma seca ou úmidas, as cinzas volantes são classificadas de acordo com o tipo de carvão que foi derivada (AHMARUZZAMAN, 2010).

Ao sofrer a combustão, o carvão mineral gera também cinzas pesadas ou cinzas de fundo, as quais ficam depositadas no fundo das caldeiras e são transportadas até as bacias de

sedimentação. As cinzas pesadas são fontes ricas de sílica e alumina, substratos essenciais para produção de materiais geopoliméricos. No entanto, as mesmas ainda não são bem aceitas para adição no cimento convencional, por serem mais porosas e exigirem mais água na mistura. As cinzas pesadas se diferem das cinzas volantes mesmo sendo geradas pela mesma fonte (queima do carvão mineral), pois em termos de características e propriedades elas possuem grandes fragmentos e poucas partículas finas e também menores fase vítrea (SATHONSAOWAPHAK et al., 2009).

As figuras 2.7 e 2.8 (a, b, c, d, e) exibem as cinzas volantes e as escórias granuladas de alto forno (EGAF) e o produto de suas reações de geopolimerização.

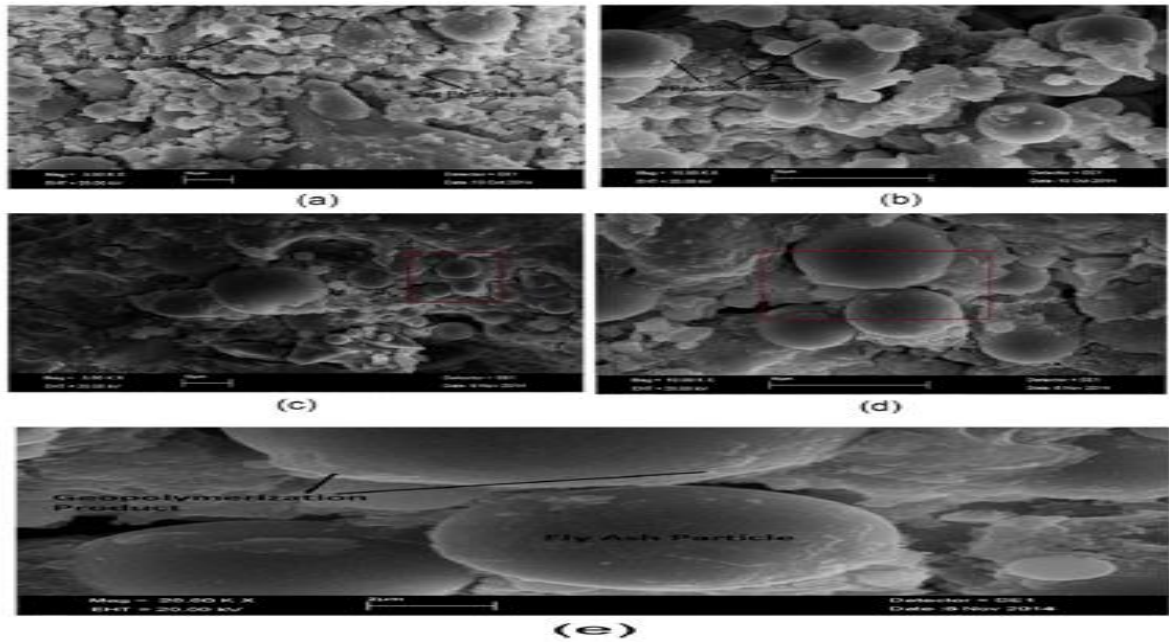
As figuras 2.7 e 2.8 (a, b, c, d, e) mostram um geopolímero com duas diferentes misturas, uma com 10% de escória granulada de alto forno (EGAF) e outra com 40% de (EGAF) as duas porcentagens com adição de cinza volante. A figura exibe ainda a área em uma superfície com 10% de escória granulada de alto forno (EGAF) em idades de cura de 7 e 28 dias, com ampliação de 3.000 x, 10.000 x e 20.000 x. (MAJIDI et al. 2016).

As micrografias exibem uma elevada proporção de esferas pleosferas contendo partículas cenosfera de cinza volante, pelo fato da cinza ser parcialmente amorfa, a microestrutura dos geopolímeros não reagiram totalmente, pois parte da sua estrutura é cristalina, visto que a reação de geopolimerização ocorre em meio amorfo ou vítreo. Contudo, como a EGAF é muito amorfa, ocorre uma maior reação na sua microestrutura. Uma imagem de ampliação maior, manifesta a presença dos geopolímeros com diferentes microestruturas, e com uma crescente no teor de EGAF forma uma matriz mais densa e homogênea. (MAJIDI et al. 2016).

Na reação de geopolimerização, o desenvolvimento da matriz de geopolímero depende do mecanismo da reação em torno da microestrutura das partículas, produzindo produtos de reação que cercam e cimentam as partículas. A presença de cálcio é confirmada pela análise de EDS (em torno de 38% em massa de EGAF), mostrando que aumentando significativamente a quantidade de escória granulada de alto forno, ocorre uma elevação de cálcio na mistura, levando a formação de um hidrato de alumínio-silicatado de cálcio (C-A-S-H). Portanto, a inclusão de 40% de EGAF, introduziu um aumento na quantidade de cálcio, tendo este composto contribuído para produtos mais reativos em que melhorou a resistência a compressão do geopolímero e diminuiu também a sua porosidade. (MAJIDI et al. 2016).

A Figura 2.7: Mostra os resultados com 10% (EGAF) e (CV) aos 7 e 28 dias de cura.

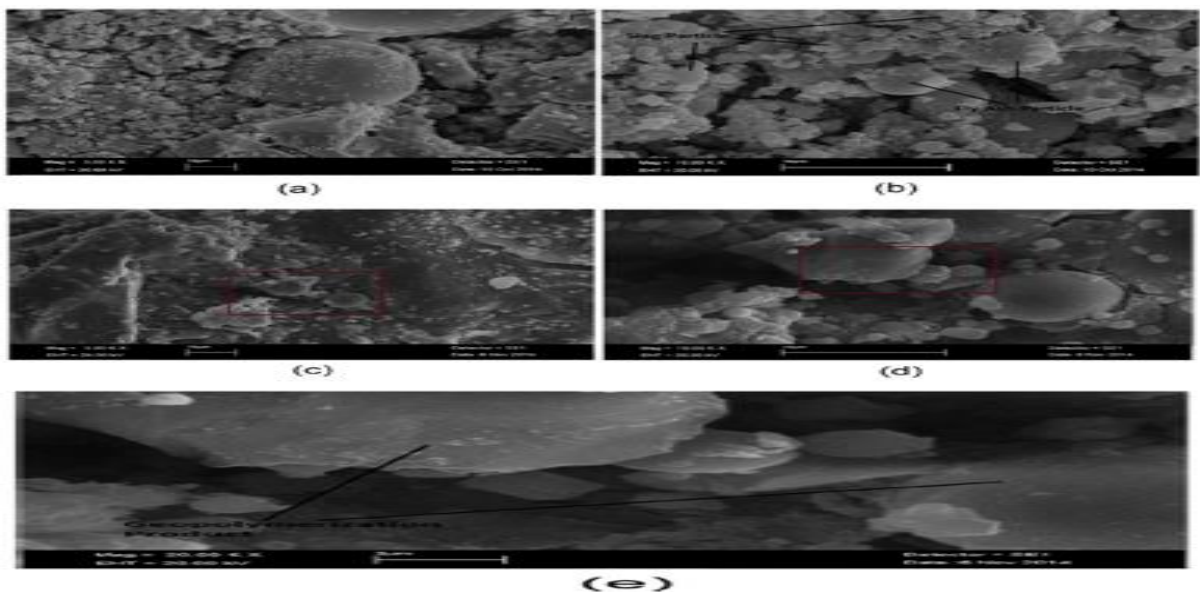
Figura 2.7: Análise de SEM de uma amostra de geopolímero com 10% após (a) 7 dias de cura (3.000x), (b) 7 dias de cura (10.000x) (c) 28 dias de cura (3.000x), (d) 28 dias de cura (10.000x), (e) 28 dias de cura (20.000x).



Fonte: MAJIDI et al (2016).

Figura 2.8: Mostra os resultados com 40% de escória granulada de alto forno (EGAF) e cinza volante; (a, b, c, d, e) aos 7 e 28 dias de cura.

Figura 2.8 Análise de SEM de uma amostra de geopolímero com 40% após (a) 7 dias de cura (3.000x), (b) 7 dias de cura (10.000x) (c) 28 dias de cura (3.000x), (d) 28 dias de cura (10.000x), (e) 28 dias de cura (20.000x)



Fonte: MAJIDI et al (2016)

2.6.2 Metacaulim

O metacaulim é um material pozolânico amorfo (de estrutura cristalina desordenada), obtido por processo industrial de ativação térmica entre 600 °C e 850 °C e moagem de argilas caulinitas e caulins. Essas matérias primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxilas 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).

O termo caulim, originado da palavra chinesa “Kauling” (colina alta), é empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio, incluindo, principalmente, os minerais caulinita e haloisita. Este material foi descoberto na região montanhosa de Jauchau Fu (Província Jingxi), na china e era conhecida como “china clay” (MONTE et al.,2003).

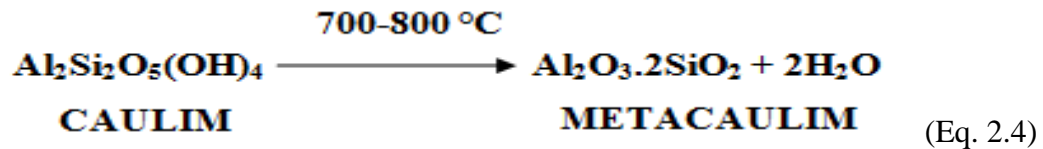
É importante verificar que esse prefixo “meta” é utilizada para evidenciar a última hidratação de uma série. No caso do metacaulim, a mudança que ocorre é a desoxidrilação advinda da “queima” por um período que se define de acordo com o material que se quer obter.

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO_2 , cerca de 52%, e Al_2O_3 com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

O pesquisador Davidovits utilizava principalmente caulinita calcinada (metacaulim) como fonte de aluminossilicato para sintetizar geopolímeros. Muitos outros pesquisadores realizaram seus estudos tendo como foco o metacaulim como fonte principal de aluminossilicato, para esses pesquisadores a metacaulinita forma espécies que definem a estrutura geral dos geopolímeros (KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Para Davidovits (1999) o método para calcinação do caulim é simples, podendo ser realizado em laboratório de médio porte. Ele atribuiu o nome de “kandoxi” para a matéria-prima resultante da calcinação realizada. Em seus estudos calcinou a caulinita a 750 - 800°C por 6 horas, temperatura que considera ideal. Relata ainda, que, temperaturas entre 550-650°C ou maiores que 900°C, provocam um déficit na desidroxilação. Quando calcinadas em temperaturas maiores 1000-1100°C, o material resultante será composto em grande quantidade de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

Já segundo Shvarzman et al. (2003), a obtenção do metacaulim é feita pela calcinação a 700 a 800 °C, o que provoca a desidroxilação da estrutura cristalina da caulinita, formando uma fase de transição com alta atividade (Equação 2.4). A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação corresponde a 13,76% em massa.



Para que haja a reação de polimerização é necessário que se tenha uma quantidade suficiente de íons lixiviados de silício e alumínio na estrutura. Quanto mais íons disponíveis para reagir, maior será a resistência mecânica do polissialato. Já que o metacaulim dispõe de grande quantidade de silicoaluminato amorfo, é de formidável importância sua adição como uma das matérias-primas da pesquisa em questão.

Vários estudos têm sido utilizados com a matéria prima metacaulim envolvendo a ativação alcalina, e provém da desidroxilação da caulinita. O Brasil produz cerca de 0,8 milhões de toneladas/ano de caulim (NITA, 2006). O caulim é um minério e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mas também pode ser formado pela haloisita ($\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{H}_2\text{O}$). Sua composição é geralmente expressa em óxidos, o que não descarta a possibilidade de alguns elementos encontrarem-se em formas mais complexas e muitas vezes não catalogadas. Sua coloração é branca, o ponto de fusão está na faixa de 1650 a 1775°C, comparado com outras argilas o caulim possui baixa resistência e granulometria mais grosseira, em sua estrutura apresenta lamelas hexagonais bem cristalizadas (BRASIL, 2011).

2.6.3 Escórias de alto forno

A escória de alto-forno é um subproduto da produção do ferro gusa que é produzido em grande quantidade. No processamento do minério de ferro o óxido de ferro é reduzido pela reação do carbono do carvão, ao passo que a sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) se fixam com a cal e o óxido de magnésio do fundente, formando uma escória que sobrenada no banho e é extravasada a cada corrida.

As escórias de alto forno são resíduos gerados pela indústria do aço e tem como seus principais constituinte SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO e Fe_2O_3 . São potencialmente reativas no estado

amorfo para sofrer ativação alcalina e produzir geopolímeros, por possuírem 95% de material vítreo em sua microestrutura. A explosão vítrea ocorre quando o ácido argiloso do minério de ferro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos básicos (CaO e MgO). Combinam-se em altas temperaturas, cerca de 1600-1700°C, e é resfriado repentinamente a menos de 800°C (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2009).

O pesquisador Glukhovsky, em 1957, foi o primeiro a produzir um ligante a partir da ativação de escórias. Para o cientista Davidovits (2011), a reatividade da escória a torna apta para sofrer ativação alcalina, segundo ele as escórias são rentáveis e é possível produzir materiais poliméricos a partir de escórias em pequena variação de tempo e em temperatura ambiente.

No uso da escória como aglomerante, sem clínquer, um período de armazenamento longo, afeta menos o comportamento do cimento resultante. Por isso, a possibilidade de armazenamento por um longo período, quando comparado ao cimento Portland, torna-se importante característica dos cimentos elaborados com escória álcali ativadas e os geopolímeros à base de escória bem granulada, pelo fato de ser essencialmente amorfa, a sua perda de reatividade pouco afetará no seu desempenho se comparado com o que ocorre com o CP.

2.6.5 Microsílica em Pó

A sílica ativa é um subproduto oriundo das indústrias de produção de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em fornos elétricos a arco voltaico. Pelo aquecimento das matérias-primas utilizadas na produção desses materiais, ocorrem reações químicas e se tem como uma das consequências a produção de vapor de SiO como uma “fumaça” de sílica.

Essa “fumaça” oxida e condensa, em zonas de baixa temperatura, partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa. Essas partículas são removidas por filtração dos gases de exaustão em filtros manga, com diâmetro médio da ordem de 0,1 μm e superfície específica da ordem de 20.000 m^2/kg a 25.000 m^2/kg (MALHOTRA; MEHTA, 1996; NEVILLE, 1982; SELLEVOLD; NILSEN, 1987).

Os efeitos da sílica ativa, quando adicionada em concretos e argamassas, são observados em função de suas propriedades física e química.

O efeito físico é devido à forma esférica das partículas e sua extrema finura, com um diâmetro médio 100 vezes menor que o do cimento, que atua como um microfíler, com

preenchimento dos espaços vazios deixados durante a hidratação do cimento e diminuição da capilaridade, o que proporciona maior densificação da pasta de cimento e, por sua vez, do concreto, argamassa e geopolímero.

A incorporação de microsílca na formação de geopolímero mantém a razão de Si/Al nas sínteses e também acelera a reação de geopolimerização dos silicoaluminatos com solução alcalina. (WAN, et al. 2017).

A reação da microsílca nas condições de ativação alcalina pode incorporar uma maior concentração de Si nos géis. Isto, pode ser evidenciado devido as propriedades ultrafinas das microsílicas, e por isso, elas vão se apresentar mais reativas, devido ser mais finas em comparação as cinzas volantes e as escórias (YANG,2014).

A mistura com microsílca tende a tornar a razão de Al / Si entre os materiais mais evidentes, isso se deve a uma maior participação de Si na reação de geopolimerização. Estas evidencias sugerem que a natureza hibrida de produtos ativados com a solução alcalina quando misturados com a sua devida composição, seja dependente do local que está sendo sintetizado e processado o geopolímero, pois a temperatura influencia fortemente no produto final (ZHANG, et al.,2016).

A mistura contendo microsílca, cinza volante e escórias requer uma maior quantidade de água na mistura, acarretando por sua vez uma menor resistência, o que também implica a um ligeiro aumento na porosidade (ZHU, 2014).

A análise das literaturas publicadas indica que o geopolímero à base de cinza volante recebe mais atenção e interesse dos pesquisadores, devido ele possuir uma resistência mecânica maior em relação aos demais silicoaluminatos, quanto mais elevada a temperatura que o geopolímero estiver sendo realizada, e seu período de cura, maior vai ser a resistência mecânica do mesmo. Além disso, para a sua resistência se tornar mais eficiente ainda, se incorpora quantidades de microsílicas para melhorar a resistência a compressão (M. NILI, 2015).

2.7 ATIVADORES ALCALINOS

O processo de geopolimerização ocorre em condições altamente alcalinas entre silicoaluminatos que passaram por tratamento térmico e bases fortes como o hidróxido de potássio e de sódio. Aquelas são mais referenciadas na literatura, podendo ser, por sua vez, usada como ativador simples ou compostos com silicato de potássio e de sódio, tornando-se que os ativadores compostos são mais eficientes. Nessa temática serão reveladas os tipos e a

atuação dos ativadores na estrutura geopolimérica, em razão de sua relevância no processo de geopolimerização.

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis) em um compactado material cimentício (PALOMO *et al.*, 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de Al^{3+} e Si^{4+} , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASK *et al.*, 2014).

Em 1940, Purdon ao testar escórias para adicionar ao cimento, em determinado momento de sua pesquisa observou que estas reagiam com substâncias alcalinas e formavam uma liga com rápido endurecimento (DAVIDOVITS, 2008). Esse foi o início para muitas subsequentes pesquisas sobre o poder das bases fortes sobre os materiais aluminossilicatados.

Os geopolímeros são produzidos pela geopolimerização da fonte de aluminossilicatos. No entanto, a geopolimerização é um processo de múltiplas etapas, envolvendo reações de dissolução, reorganização e condensação, tudo isso ocorrendo ao mesmo tempo (SIYAL, *et al.*, 2016).

A geopolimerização se mostra mais consistente quando tratada em dissolução, polimerização e reações de condensação, enquanto (REES *et al.*, 2014) descreveram a gelificação de mecanismos geopoliméricos a base de cinzas volantes constituído por dissolução, polimerização e nucleação e crescimento.

O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo AlO^4 é responsável pelo balanceamento de carga Na^+ e/ou K^+). O excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar (KONMITSAS *et al.*, 2007). O próprio pesquisador acredita que o tamanho do cátion também interfere no sistema; quanto maior o tamanho do cátion maior a formação de oligômeros.

O cátion de Na^+ , é menor que o cátion de K^+ , o que se pode concluir é que o K^+ produz maior grau de condensação. No entanto, nos estudos de DUXSON *et al.*, (2006), o mesmo descreve que não foi observado qualquer mudança ao trocar de cátion e concorda que o K^+ , por ser maior, tem tendência de formar mais oligômeros; em contrapartida, o Na^+ , por ser menor, é capaz de migrar através da rede do gel úmido. O hidróxido de sódio aumenta a concentração de Na_2O , o que corresponde a um crescimento na resistência mecânica, isso porque a razão entre

o $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ é um parâmetro importante para que ocorra a reação satisfatória, a baixa do Na_2O diminui o pH e afeta a cinética da reação (OLIVIA *et al.*, 2014).

2.7.1 SILICATO DE SÓDIO (Na_2SiO_3)

Os silicatos de sódio são os silicatos solúveis mais comuns. Em 1640 van Helmont observou que vidros com excesso de álcalis apresentavam elevada solubilidade em água e, no final da segunda década do século 19 von Fuchs iniciou estudos experimentais sistemáticos com estes produtos, que chamou de “wasserglass” ou “vidros líquidos” (VAIL, 1952 p.6).

Fuchs observou que estes produtos poderiam ser usados como adesivos, cimentos e pinturas à prova de fogo (ILER, 1979 p. 116). Em 1841 Kuhlman, professor da Universidade de Lille, implantou uma fábrica para produzi-lo (VAIL, 1952 p.6). KLEINLOGEL (1941) cita a prática de pintar repetidamente as superfícies de concreto utilizando silicatos de sódio, diluídos frios ou quentes.

Esta prática, que denomina “silicatação do concreto”, diminui a permeabilidade do concreto à água, melhorando levemente sua resistência a ácidos. Por esta razão, pode ser usada para proteção de tanques destinados à armazenagem de vinhos.

Atualmente, os silicatos de sódio são utilizados na produção de moldes perdidos na indústria de fundição, na produção de detergentes e sabões, como defloculantes, colas, produção de sílica precipitada, gel e sois (ILER, 1979 p. 121-122).

2.7.1.1 Produção de silicatos de sódio

Vários são os processos para a produção dos silicatos de sódio. O primeiro é a fusão a aproximadamente $1300\text{ }^\circ\text{C}$ de misturas de sílica e carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou, 68 menos frequentemente, de sulfato de sódio (Na_2SO_4). O segundo processo envolve a dissolução de mineral silicoso (areia, calcedônia, opala, diatomita, etc.), em solução de hidróxido de sódio (NaOH) a alta temperatura e pressão (ILER, 1979 p.118).

2.7.1.2 Composição química

A composição química dos silicatos solúveis varia em faixa ampla. Para o caso dos silicatos de sódio a razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, denominada módulo de sílica, varia entre 1,6 e 3,75, em massa (ILER, 1979 p.119). Embora seja possível produzir silicatos com módulo de sílica superior a 4, eles na prática apresentam solubilidade muito baixa (WELDES, LANGE, 1969).

Podem ser comercializados em forma de soluções aquosas ou de sólidos parcialmente hidratados. A concentração máxima de silicato de sódio em solução é limitada pela viscosidade, uma vez que não existe limite de saturação (VAIL, 1952 p.25).

Com aumento da concentração a solução vai aumentando sua viscosidade até tornar-se um sólido. À medida que cresce a relação $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$, cresce a viscosidade (WELDES & LANGE, 1969). Por esta razão, soluções comerciais com maior módulo de sílica são fornecidas com menor concentração de sólidos totais.

O pH das soluções cresce com o aumento do teor de Na_2O e diminui com o crescimento do módulo de sílica. WELDES , LANGE (1969) e VAIL (1952 p. 106) apresentam os mesmos gráficos relacionando o pH com diferentes variáveis. Uma solução de meta-silicato de sódio com 10% de Na_2O possui um pH superior a 13,5. Já um silicato com o mesmo teor de sódio e 33% de SiO_2 possui um pH de aproximadamente 11,2. Comparativamente, o pH de uma solução de NaOH com o mesmo teor de Na_2O produziria um pH superior a 14 e uma solução saturada de hidróxido de cálcio com um pH em torno de 12,6 (DRON, 1984).

Além de possuírem um pH relativamente elevado, os silicatos também são poderosos tampões (WELDES , LANGE, 1969). De acordo com WELDES , LANGE (1969), as soluções de silicato de sódio podem ser identificadas completamente a partir de duas das seguintes variáveis: densidade, concentração de álcalis, viscosidade e o módulo de sílica. VAIL (1952 p.79) apresenta um gráfico que relaciona as concentrações de Na_2O e SiO_2 com a densidade Baumé. VAIL (1952) apresenta nas páginas 33 e subsequentes metodologias de ensaio para caracterização. Uma discussão mais atual é apresentada por ILER (1979) nas páginas 94 a 104

2.8 EFEITO DA ÁGUA NO PROCESSO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO.

Durante a síntese dos geopolímeros, a água desempenha importante papel, participando da dissolução, da hidrólise e nas reações de policondensação, fornecendo o meio adequado para a dissolução de aluminossilicatos e transferência de vários íons, além da hidrólise do Al^{3+} e de compostos de Si^{4+} . A alta proporção de líquido / sólido poderia acelerar a etapa da dissolução das matérias-primas e a hidrólise de Si^{4+} e Al^{3+} , mas pode dificultar a etapa da policondensação (ZHIHUA *et al.*, 2013). No processo de geopolimerização, a água confere plasticidade à mistura e é essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação. No entanto, o excesso de água interfere na reação de geopolimerização, dificultando o seu processo de cura, e também na resistência mecânica.

Por outro lado, quando o teor de água é elevado, existe a tendência de formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA *et al.*, 2008). A resistência à compressão é um dos fatores mais afetados pela variação da água no sistema.

Outra ocorrência que necessita de cuidados na produção de geopolímeros é a secagem muito rápida em temperaturas mais elevadas, pois a água é liberada muito rapidamente, não permitindo a cimentação completa, fator este que provoca rachaduras na estrutura (FORSGREN *et al.*, 2011).

2.9 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, TEMPERATURA E TEMPO DE CURA.

A influência da granulometria é de fundamental importância para extensão da dissolução de aluminossilicato (KONMITSAS *et al.*, 2007). Se as partículas forem grandes, como a reação de geopolimerização é um processo relativamente rápido, ao receberem a solução ativadora imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, em seguida o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, participando da reação apenas como um “*filler*”. Dentro desse contexto o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação. Se a matéria-prima estiver com partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material (SANTA, *et al.*, 2013)

A distribuição granulométrica influenciará principalmente no empacotamento e na distribuição das partículas que irão reagir com o hidróxido de cálcio livre ou servirão de material particulado que preencherá vazios intersticiais. Mesmo o material pozolânico que não reagiu pode ter a função de *filler* (NITA, 2007).

Os estudos de Sathonsaowaphak e Chindaprasirt (2009), realizados com cinza pesada relatam que maior polimerização ocorreu quando apenas 3% do material ficaram retidos na peneira de 325 mesh (45 μ m), o que corresponde a tamanhos médios das partículas em torno de 15,7 μ m; quando partículas com tamanho médio entre 24,5 e 32,2 foram ativadas houve menor resistência mecânica no material sintetizado (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2004)

para realização de sua pesquisa sobre geopolimerização de ligantes com cinzas, utilizou 90% das partículas com tamanhos inferiores a 45µm e 50% menores que 10 µm. Partículas com tamanho médio de 29,21 µm foram ativadas para realização dos trabalhos de (VARGAS *et al.*, 2006).

A temperatura de cura é outro fator importante para ser analisado no processo de geopolimerização. Para Hardjito *et al.* (2007), a cura acelerada aumenta a resistência mecânica, isso porque a energia necessária para dissolução de cinzas é um processo endotérmico. O aumento da temperatura pode acelerar a velocidade da reação, resultando em maior resistência à compressão (HARDJITO *et al.*, 2006). No entanto, uma elevada concentração de hidróxido de sódio, faz com que ocorra um aumento elevado na temperatura, ocorrendo uma maior polimerização, mas por sua vez, as amostras perdem rápida umidade, interferindo diretamente na resistência mecânica dos geopolímeros.

Ghasan *et al.*(2016) estudou diferentes temperaturas de cura para produção de geopolímeros, os autores notaram que com um aumento de temperatura, ocorre um aumento na resistência mecânica.

Práticas de cura adequada são importantes para alcançar desempenho mecânico e durabilidade por longo período de tempo. A temperatura ideal de cura para o máximo de resistência à compressão obtida, é de 85°C, por um período de 4 a 72 horas (THAKUR *et al.*, 2009). Para Hardjito *et al.* (2004) a temperatura preferencial deve estar entre 30 e 90 °C de 6 - 96 horas. PALOMO *et al.* (1999) obteve 40 Mpa com cinzas volantes ativadas por 2 horas a 85 °C. O tempo de cura é de importância fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios (PINTO, 2004).

Durante um maior tempo de cura, vai ocorrer uma maior reação de geopolimerização entre os silicoaluminatos (SiO_2 e Al_2O_3) e conseqüentemente vai conter uma maior resistência mecânica dos geopolímeros.

2.10 INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CÁLCIO

A presença do óxido de cálcio na matéria-prima ou no ativador alcalino como solução de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou em conjunto com outros ativadores tem sido objeto de muitos estudos. É importante notar que os materiais alcalinamente ativados seguem duas linhas de pesquisas, uma com a presença de cálcio iniciada pelo pesquisador Vítor Glukhovsky na Ucrânia, e outra sem a presença de cálcio estudada e patenteada pelo pesquisador J. Davidovits

na Europa e nos Estados Unidos. Atualmente alguns autores relatam que a presença de óxidos de cálcio na síntese de geopolímeros a temperatura ambiente, aumenta a resistência mecânica, outros autores mencionam que a presença do cálcio interfere na resistência mecânica e no processo de cura dos geopolímeros (LEMOUGNA, et al.,2016).

O óxido de cálcio proveniente da cinza volante se encontra na fase vítrea, ou seja, apto a reagir e de outras maneiras na forma cristalina. A cinza volante está disponível de duas formas, uma com grande quantidade de óxido de cálcio (tipo classe C) e outra com baixa quantidade de cálcio (tipo F). Para alguns autores a mais reativa se encontra com uma quantidade de óxido de cálcio a baixo de 10% e geralmente é vítrea. (NARAYANAN e SHANMUGASUNDARAM, 2017).

Para (MAJIDI, et al. 2016) a presença de cálcio na escória de alto forno granulada EGAF é confirmado pela análise de EDS em torno de 38% em peso, mostrando que aumentando significativamente a quantidade de GGBS, ocorre um aumento do teor de cálcio na mistura, levando a formação de um gel de hidrato de cálcio e silicato de alumínio (C-A-S-H). Portanto a inclusão de EGAF introduziu cálcio, contribuindo para ligações adicionais, o que melhorou a resistência à compressão, reduziu a porosidade e modificou o comportamento da configuração de géis geopoliméricos em idades iniciais no processo de cura. Isso permitiu a formação de uma estrutura de gel mais compacta e conseqüentemente melhorou as propriedades mecânicas (NATH, 2014).

Após estudar os cimentos antigos, Davidovits, (2008) formulou uma espécie de material cimentício isento de cálcio, tendo em vista as limitações dos cimentos do tipo Portland, procurou enfatizar em seus materiais um comportamento mais estável e neutro em que o cálcio foi dispensado. Para isso utilizou materiais ricos em aluminossilicatos, cuja presença se encontra em abundantes quantidades na crosta terrestre, em relação aos materiais utilizados para produzir os cimentos convencionais (PINTO, 2004).

Para Skaf (2008), é possível que os íons de cálcio interajam na estrutura de Si-O-Al-O para compensar a carga nos átomos de alumínio, compensação esta que é feita pelo íon de Na^+ ou de K^+ , dependendo do ativador utilizado. O mesmo autor cita estudos de GOLLEY (2003), WALLAT e RANGAN (2006), onde os pesquisadores sugerem que a presença de cálcio nas cinzas volantes pode interferir na taxa de polimerização e alterar a microestrutura dos materiais geopoliméricos formados.

Alguns autores defendem que a presença do cálcio aumenta a resistência à compressão devido à formação de uma estrutura compacta, com menor porosidade, se for praticada a baixas temperaturas. A concentração de cálcio na reação de geopolimerização é de grande importância, sua presença pode complicar muito a análise desses sistemas (PROVIS *et al.*, 2006). A alta concentração de cálcio pode melhorar a resistência inicial, no entanto, pequenas quantidades levam a um aumento da força em fases posteriores. Uma troca de 10% de cálcio com as fontes de aluminossilicato parece ser favorável. (KUMMAR *et al.* 2005; VAN JAARVELD *et al.* 2003; KOMNITSAS *et al.*, 2007).

Para Vargas *et al.*, (2006), quando em seus estudos, utilizou matéria-prima com 43% de CaO, ocorreram reações deletérias na estrutura dos materiais provocando decréscimo da resistência à compressão. Ainda segundo os autores, combinações entre NaOH e Ca(OH)₂, quando utilizadas como ativadores, podem ocorrer reações prejudiciais na estrutura dos materiais. Essas afirmações foram registradas quando as relações molares utilizadas entre cálcio e alumínio eram de 0,22 e, entre sódio e alumínio, de 2,47. Nos estudos de Fernández-Jiménez *et al.*, (2003) *apud* Vargas *et al.*, (2006), também foi detectado enfraquecimento na estrutura quando geopolímeros foram ativados com 8 mols de NaOH e 9,6% de cálcio na matéria-prima.

2.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança do comprimento de onda (dispersão de Bragg).

Um elétron de um átomo é influenciado pelos raios X e excitado em campo flutuante, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e comprimento de onda que os raios incidentes. Desta forma, o elétron do átomo dispersa o feixe incidente, combinando-se para difratar a radiação X (CARVALHO FILHO, 2000).

A técnica de difração dos raios-X detecta as repetições ordenadas regulares das hélices, refletindo a ordem tridimensional dos cristais do amido. Através desta classificação pode-se agrupar a maioria dos amidos de acordo com as suas propriedades físicas (DONNALD *et al.*, 2004).

Esta técnica é o melhor método para estimar a cristalinidade, entretanto é um procedimento lento porque todas as amostras precisam conter a mesma quantidade de água para

efeito de comparação. A hidratação interfere na análise uma vez que, aumenta a ordem estrutural e a resolução dos resultados (LELOUP et al., 1992).

2.12 REOLOGIA

Etimologicamente, o termo reologia vem do grego “rheos” (fluxo, corrente) e “logos” (ciência), ou seja, a reologia pode ser definida como o estudo da deformação e fluxo de material (BRETAS e D’ÁVILA, 2000). A reologia analisa a resposta de um material provocada pela aplicação de uma tensão ou de uma deformação, é o ramo da física que estuda a mecânica dos corpos deformáveis os quais podem se encontrar no estado sólido, líquido e gasoso (TATTERSAL e BANFILL,1983).

Como ciência, a reologia tem importância para o entendimento da relação estrutura propriedade dos materiais, tendo em vista que a variação das propriedades reológicas está intimamente relacionada às mudanças na estrutura, caso sejam mantidas as condições de teste. Já na indústria, o conhecimento do comportamento reológico de matérias-primas e produtos é importante para o projeto de equipamentos e controle dos processos (NASCIMENTO, 2008).

Segundo Van Wazer *et al.* (1966), em materiais que apresentam um comportamento multifásico é difícil relacionar as curvas de escoamento, pois elas sempre são usadas para medidas envolvendo escoamento laminar, condições em que a velocidade de escoamento varia só na direção da altura da lamina líquida considerada e não nas duas direções perpendiculares a altura, sempre considerando um meio contínuo, o que se torna complicado para sistemas particulados no qual são compostos por partículas grandes na fase dispersa. No caso a solução encontrada em relação a descontinuidade foi o uso de instrumentos de maiores dimensões, para caracterizar seus escoamentos.

2.12.1 Tensão limite de escoamento

A tensão limite de escoamento de escoamento pode ser definida como a tensão mínima com base na qual o material efetivamente flui, ou seja, o material assume valores de τ inferiores a τ_0 . Cremes, pastas, géis e uma infinidade de produtos são exemplos de fluidos que possuem τ_0 . Sabe-se que, no caso das suspensões, a existência de τ_0 está relacionada à presença de interações entre as partículas que propiciam a formação de uma rede contínua, cuja resistência está relacionada com força dessas interações (UHLHERR *et al.*,2005).

2.12.2 Viscosidade

De acordo com Schramm (2006), a viscosidade é a resistência de um fluido a qualquer mudança irreversível ao seu elemento de volume, e conclui que para que ocorra a conservação do escoamento, deve ser adicionada energia continuamente ao fluido.

A viscosidade tem por definição a propriedade que mede a resistência do material quando este é submetido ao escoamento. Logo quando maior for a viscosidade do material, maior será a sua resistência ao escoamento e vice-versa (BRETAS E D'ÁVILA 2000).

A viscosidade representa a resistência do material ao fluxo, ou seja, quanto maior for a viscosidade de um fluido, maior será a energia necessária para o seu deslocamento através de dutos. A viscosidade de uma suspensão é função de fatores tais como a sua composição, distribuição do tamanho, carga superficial e formato das partículas, concentração, temperatura, pH e a presença de sais e outros aditivos. Portanto a variação destes parâmetros pode servir para a modificação da viscosidade (NASCIMENTO, 2007). Segundo Baldo (2005), o material particulado em suspensão afeta a viscosidade pelo formato das partículas e pela concentração. No primeiro é devido o impedimento fluidodinâmico do fluxo e no segundo devido ao aumento do atrito interno.

2.12.3 Modelos reológicos

A viscosidade de um fluido é uma função da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento, sendo a relação entre elas estabelecida através de dados experimentais. O comportamento reológico é visualizado em um gráfico de tensão versus taxa de cisalhamento e a curva resultante (curva de escoamento ou reograma) é modelada matematicamente utilizando-se várias relações funcionais. O tipo mais simples de fluido é o newtoniano, em que a tensão (τ) é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a relação entre elas é denominada viscosidade absoluta ou dinâmica de acordo com a Eq. (2.4), ou seja, a viscosidade absoluta mede a resistência de um fluido newtoniano ao escoamento. Ela é constante e independente da taxa de cisalhamento.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Todos os fluidos que não apresentam este comportamento são denominados não-newtonianos. Uma relação geral que descreve o comportamento de fluidos não-newtonianos é o modelo de Herschel-Bulkley, representado na Eq. (2.5).

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Onde:

K é o coeficiente de consistência,

n é o índice de comportamento do escoamento e

τ_0 a tensão limite de escoamento.

Os modelos Reológicos são apropriado para vários fluidos, pois descreve diferentes comportamentos: newtoniano, pseudoplástico, dilatante e de Bingham. A tabela 2.1 mostra como estes comportamentos podem ser considerados casos especiais descritos pelo modelo de Herschel-Bulkley (BRAGANÇA, 2008).

A Tabela 2.1 abaixo mostra os fluidos com comportamento newtoniano, pseudoplásticos, dilatante e Bingham e o modelo de Herschel-Bulkley.

Tabela 2.1: Fluidos de comportamento newtoniano, pseudoplástico, dilatante e bingham como casos especiais de Herschel-Bulkley.

Modelo	K	N	τ_0
Heschel-Bulkley	> 0	$0 < n < \infty$	> 0
Newtoniano	> 0	1	0
Pseudoplástico	> 0	$0 < n < \infty$	0
Dilatante	> 0	$1 < n < \infty$	0
Bingham	> 0	1	> 0

Para os modelos newtoniano e plástico de Bingham, o coeficiente K é normalmente denominado viscosidade (η) e viscosidade plástica (η_p), respectivamente. Uma característica importante dos fluidos que apresentam comportamento de acordo com os modelos de Herschel-

Bulkley e plástico de Bingham é a presença da tensão limite de escoamento (τ_0), que representa uma tensão finita requerida para que haja escoamento.

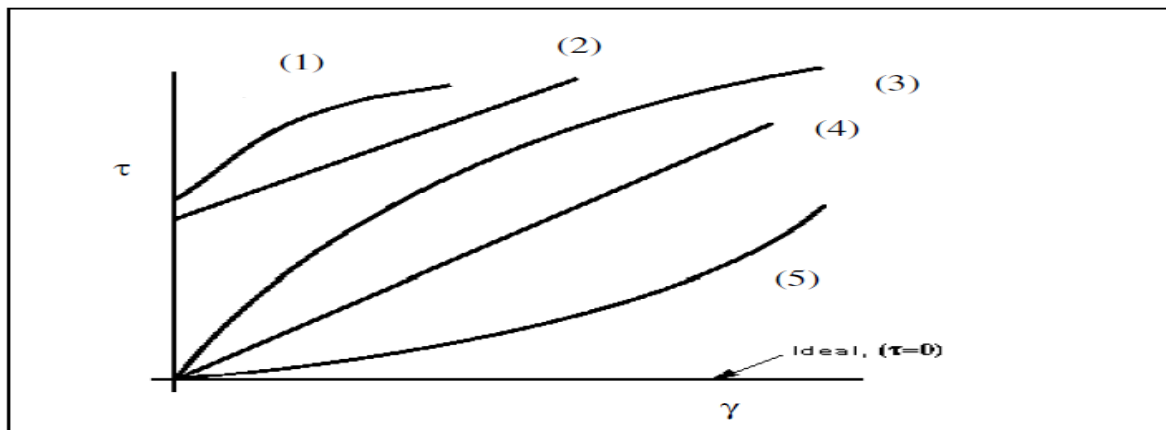
A Tabela 2.2 mostra os modelos reológicos com os principais modelos reológicos descritos na literatura com suas respectivas equações e parâmetros.

Tabela 2.2: Modelos reológicos

MODELO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS
Newtoniano	$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$	Viscosidade dinâmica absoluta
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma}$	Viscosidade plástica e limite de escoamento
Herschel-bulkley	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$	Limite de escoamento, índice de consistência e de fluxo
Ostwald de Waele ou Lei da Potência	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	Índice de consistência e de fluxo
Casson	$\tau = \sqrt[n]{\tau_0^n + (\eta_p \dot{\gamma})^n}$	Viscosidade plástica, limite de escoamento e índice de fluxo

A Figura 2.9 apresenta os modelos reológicos apresentados na tabela 2.1 de forma gráfica.

Figura 2.9: Modelos reológicos: (1) Herschel-Bulkley; (2) Plástico de Bingham; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano; (5) Dilatante



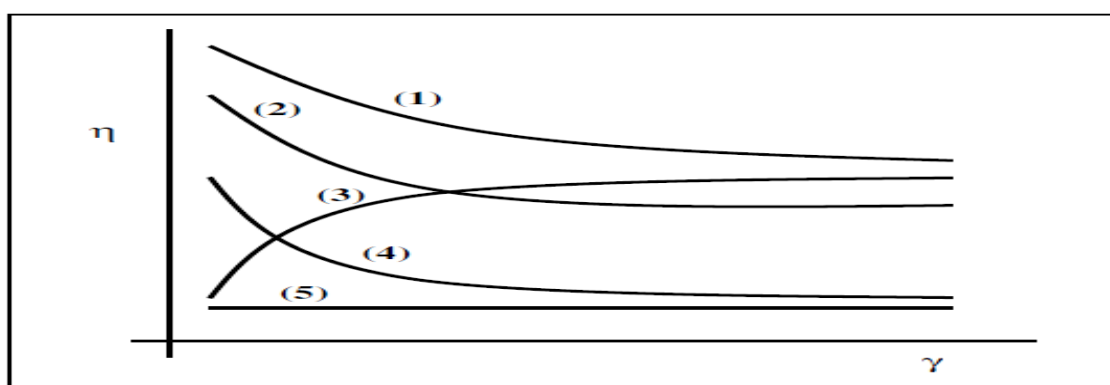
Fonte: (STEFFE,1992)

Para os modelos newtoniano e plástico de Bingham, o coeficiente K' é normalmente denominado viscosidade (μ) e viscosidade plástica (η_p), respectivamente. Uma característica importante dos fluidos que apresentam comportamento de acordo com os modelos de Herschel-Bulkley e plástico de Bingham é a presença da tensão limite de escoamento (τ_0), que representa uma tensão finita requerida para que haja escoamento. A existência de tal característica foi

questionada com o argumento de que tudo escoar contanto que o tempo seja suficiente ou que o instrumento de medição seja suficientemente sensível (BARNES; WALTERS, 1988). Na prática, a tensão limite de escoamento é uma realidade e exerce forte influência nos cálculos de engenharia. A viscosidade aparente mede a resistência ao escoamento para os fluidos não newtonianos.

A figura 2.10 mostra as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os diferentes modelos de escoamento.

Figura 2.10: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os modelos reológicos (1) Herschel-Bulkley ($0 < n < 1$), (2) Plástico de Bingham, (3) Dilatante, (4) Pseudoplástico e (5) Newtoniano



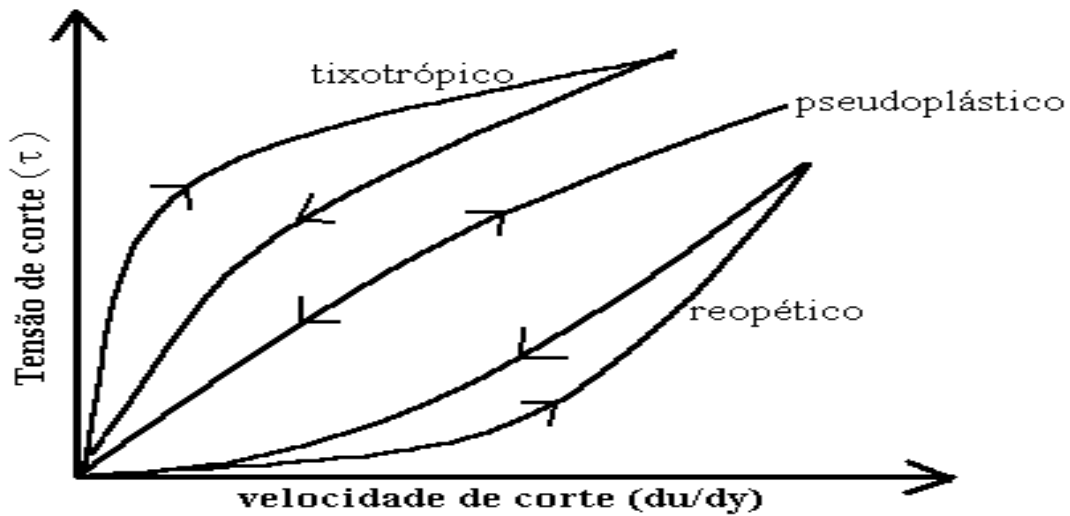
Fonte: (STEFFE, 1992).

A viscosidade aparente decresce com a taxa de cisalhamento para fluidos com comportamentos representados pelos modelos pseudoplástico e plástico de Bingham. Para fluidos descritos pelo modelo Herschel-Bulkley, a viscosidade aparente decresce com taxas de cisalhamento mais altas quando $0 < n < 1$, mas comporta-se de maneira oposta quando $n > 1$. A viscosidade aparente é constante para fluidos newtonianos e aumenta com a taxa de cisalhamento para fluidos descritos pelo modelo dilatante (BORGE, 2002).

Há fluidos cujo escoamento é dependente do tempo de aplicação de uma taxa de cisalhamento. Estes são classificados como tixotrópico ou reopético. Os fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo até alcançar um equilíbrio. Já os reopéticos apresentam comportamento oposto: um aumento da viscosidade aparente com o tempo (BORGE, 2002).

Quando estes fluidos são sujeitos a velocidades de corte crescentes e posteriormente decrescentes, os respectivos reogramas apresentam ciclos de histerese ao contrário dos fluidos em que a viscosidade não depende do tempo como pode ser visto na Figura 2.11. (BORGE, 2002).

Figura 2.11: Ciclos de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos



Fonte:(BORGE,2002)

2.13 REOLOGIA DOS GEOPOLIMEROS

Algumas propriedades intrínsecas dos ligantes ativados alcalinamente que impedem a sua aplicação prática, tais como, alta taxa de retração e baixa trabalhabilidade, foram objeto de estudo por Bakharev *et al.* que através da adição de adjuvantes usados no cimento Portland reportou o efeito dos mesmos num determinado betão ativado alcalinamente. (PALACIOS e PUERTAS, 2005).

No que a resistência à compressão diz respeito Bakharev *et al.* constatou que o tipo de ativador alcalino usado influencia significativamente os valores obtidos, sendo que, os melhores resultados foram obtidos para as misturas ativadas com silicato de sódio. (PALACIOS e PUERTAS, 2005).

O estudo desenvolvido por Bakharev *et al.* permitiu-lhe concluir que foram obtidas melhorias na trabalhabilidade com o lignosulfonatos para todos os tipos de ativadores usados, com o superplastificante naftaleno e formaldeído obteve melhorias na trabalhabilidade mas só numa fase inicial, ocorrendo então uma presa rápida que considerou ter sido acelerada pelo próprio adjuvante, finalmente, os lignosulfonatos podem retardar o desenvolvimento da resistência neste tipo de betões ativados alcalinamente. (PALACIOS e PUERTAS, 2005).

Palacios *et al.* conclui que a natureza do ativador alcalino usado em pastas tem um impacto significativo nas propriedades reológicas destes materiais. Quando a ativação da solução foi feita com Na_2SiO_3 , estas pastas assentaram no modelo Herschel-Bulkley, com

diferentes repartições estruturais, quando o ativador usado foi o NaOH, as pastas comportaram-se como um fluido Bingham. Os mesmos autores observaram que a presença de adjuvantes à base de naftaleno fez baixar dramaticamente a tensão de corte, quando adicionado ao NaOH na ativação das pastas. (ZIVICA,2007).

Romagnoli et al.(2014). Estudou a reologia dos geopolímeros, ele avaliou a influência da carga sólida, temperatura e dispersante sobre a viscosidade aparente e o estresse de produção de geopolímeros a base de cinzas volantes. O mesmo autor verificou que um aumento da carga sólida levou a um aumento na viscosidade aparente, e também um estresse de rendimento.

Uma vez que as propriedades finais dos geopolímeros são fortemente influenciadas por características de matéria-prima é lógico esperar diferenças também no comportamento reológico. Por isso Romagnoli et al.(2014) verificou que em seu trabalho de pesquisa é difícil o estudo de cimentos geopoliméricos no estado fresco, tendo que contribuir para uma compreensão completa da reologia de geopolímeros, focando em geopolímeros à base de cinzas volantes e metacaulim. Primeiramente o trabalho teve uma abordagem metódica, à medida que o projeto de experimento foi usado para estudar a reologia de pastas de geopolímeros à base de cinzas nos estado fresco. A Influência da carga sólida, na temperatura de cura e o aditivo dispersante na concentração em parâmetros reológicos básicos foi investigada. O mesmo autor, concluiu que a influência da temperatura na concentração de sólido dispersante, sobre o comportamento reológico dos geopolímeros à base de cinzas volantes no estado fresco, de todas as amostras analisadas podem ser descritas com o modelo Herschel-Bulkley.

Cyr et al. (2010), investigou o efeito de espessamento de cisalhamento de superplastificantes sobre o comportamento reológico de pastas de cimento contendo ou não aditivos minerais. Eles comparam o efeito de: metacaulim (MK), Quartzo (Qtz), cinzas volantes (CV) ou microsílca (MS). Os mesmos, concluíram que em termos de efeito de espessamento de cisalhamento " pode ser amplificado (metacaulim), inalterado (quartzo, cinzas volantes) ou reduzido (microsílca) ", visto que o metacaulim se encontra no estado amorfo, pronto para reagir com o ativador alcalino e formar os geopolímeros.

A compreensão do comportamento reológico de produtos à base de Cimento Portland Ordinário (OPC) tem sido amplamente estudada, pois é essencial para determinar e prever as características e propriedades frescas e endurecidas das pastas, argamassas, concretos e geopolímeros. A reologia dos sistemas de materiais alcalinos ativados com silicoaluminatos tem sido muito menor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos tópicos a seguir serão expostos os materiais para o desenvolvimento da pesquisa, metodologias e equipamentos utilizados para a síntese dos geopolímeros, assim como as técnicas empregadas para o procedimento e caracterização das matérias-primas e das amostras geopoliméricas.

3.1 MATERIAIS, VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS

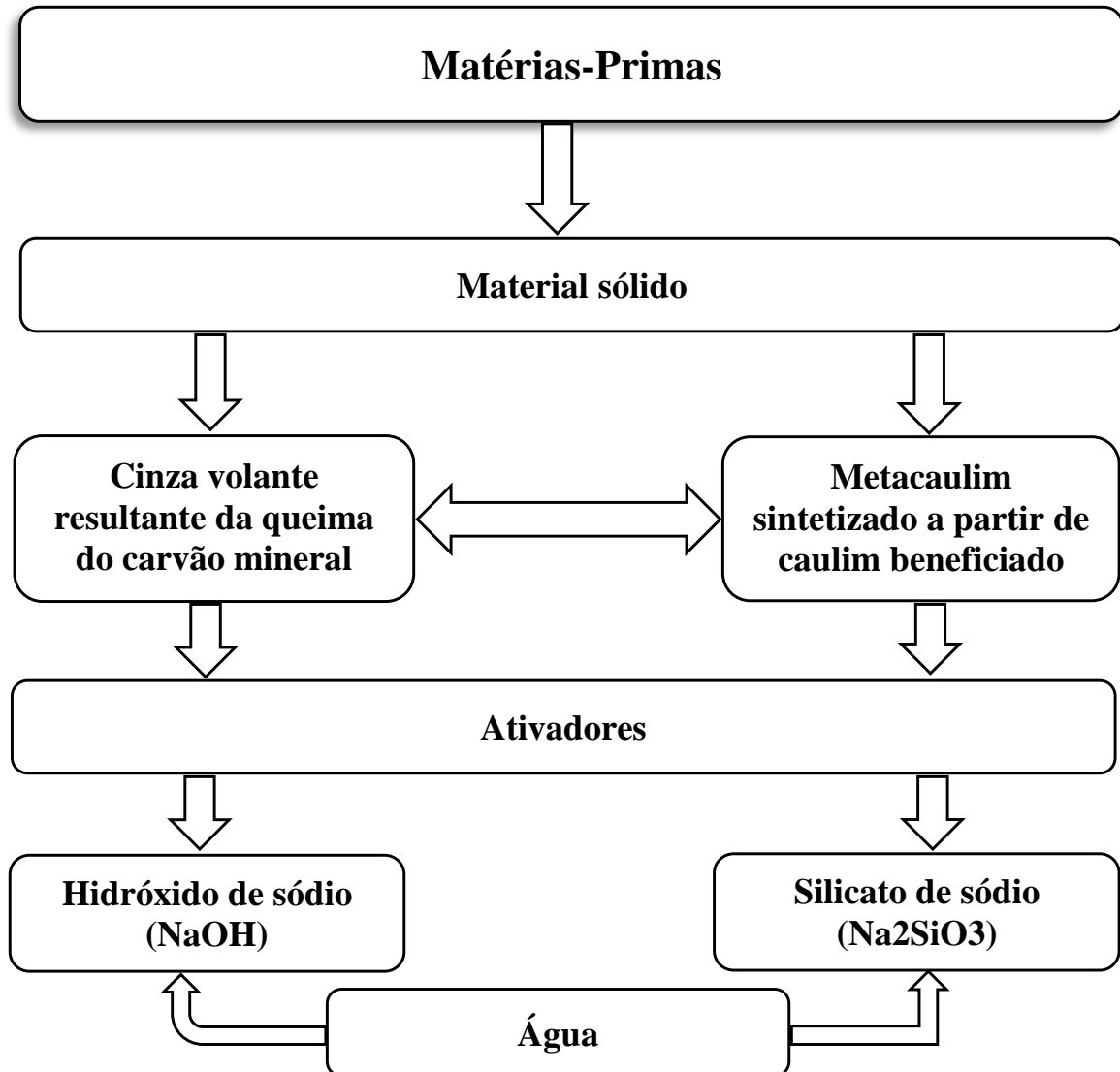
Nos subcapítulos a seguir serão relatados as descrições dos equipamentos nos processos de produção dos geopolímeros.

3.1.1 Matérias primas que se concentram os silicoaluminatos.

As matérias primas ricas em silicoaluminatos para a síntese dos geopolímeros foram selecionadas priorizando os resíduos da região norte do Brasil. Uma das fontes de silicoaluminatos utilizada foi a cinza volante, proveniente da queima de carvão mineral das caldeiras das refinarias de alumínio, localizada no município de Barcarena no estado do Pará. As cinzas volantes são classificadas em duas categoriais: cinzas volantes classe C e Classe F. A cinza volante utilizada nessa pesquisa foi a de Classe C.

Pelo fato da cinza apresentar materiais cristalinos em sua estrutura, foi necessário a presença de um material mais reativo, nesse caso o material utilizado foi o metacaulim obtido pelo tratamento térmico do caulim fornecido pelas refinarias de alumínio com sede no município de Barcarena-PÁ, o caulim utilizado já passou pelo processo de beneficiamento. Os ativadores alcalinos utilizados foram hidróxido de sódio e silicato de sódio. Conforme se pode visualizar no fluxograma da Figura 3.1

Figura 3.1: Matérias-primas utilizadas para produção dos geopolímeros



3.1.2 Ativadores: hidróxido de sódio e silicato de sódio.

Como ativadores das reações de síntese dos geopolímeros foram utilizadas as bases hidróxido de sódio micropérolas (NaOH), com 97% P.A. e aproximadamente, 3% de cloreto, ferro e potássio, da marca Neon e silicato de sódio (Na₂SiO₃) C-325 (alcalino), da marca Manchester.

Especificações do silicato de sódio, fornecidas pelo fabricante:

- densidade: 1,368 – 1,380 g/l

- óxido de sódio (%): 8,4 – 8,7
- óxido de silício (%): 26,45 – 28,70
- relação SiO₂ /Na₂O: 3,15 – 3,3
- sólidos (%): 34,85 – 37,40

3.1.3 Equipamentos e Vidrarias

Os Principais equipamentos utilizados para a produção das amostras geopoliméricas.

- Forno da marca Quimis
- Estufa da marca Deleo
- Balança da marca Gehaka
- Agitador mecânico da marca Quimis
- Misturador mecânico da marca SOLDTEST
- Peneiras granulométricas; bequers; erlenmeyers; fita adesiva; cadinhos; almofariz; pistilo; bastão de vidro; papel alumínio; espátulas e cilindros plásticos.

A figura 3.2 mostra a prensa Emic SSH300 usado nos ensaios de resistência à compressão dos geopolímeros do presente trabalho de pesquisa.

Figura 3.2:Prensa Emic SSH300



A figura 3.3 mostra o viscosímetro rotacional modelo Haake VT 550, acoplado ao sistema de configuração de cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV₁ ver Figura 3.4

Figura 3.3:Viscosímetro rotacional Modelo Haake VT 550



Figura 3.4:Cilindros coaxiais copo SV e cilindros SV1



3.2 MÉTODOS

A metodologia adotada para a produção dos geopolímeros segue sempre o mesmo princípio. Em todas as formulações os materiais geopoliméricos são produzidos por silicoaluminatos amorfos que são sintetizados pelo reaproveitamento de resíduos industriais, com ativador alcalino.

3.2.1 Processamento da cinza volante e do caulim calcinado

Em seguida serão descritos os procedimentos para a preparação da matéria prima sólida, fonte de silicoaluminatos.

3.2.1.1 Cinza volante

A cinza volante (CV) utilizada neste trabalho foi proveniente da refinaria de alumina, localizada no município de Barcarena-Pa. Devido a mesma possuir um diâmetro médio (d_{50}) de

24 μ m, não necessitou de um tratamento prévio para o seu uso. A figura 3.5 demonstra a cinza utilizada na elaboração dos geopolímeros

Figura 3.5: Cinza volante



3.2.1.2 Método de processamento e obtenção do metacaulim.

O caulim já passou pelo beneficiamento nas refinarias de alumínio do interior do Pará e foi verificado pela difração de raios X (DRX) que o mesmo apresenta quase que 100% de caulinita em sua estrutura. Para que esse material fique reativo é preciso realizar o tratamento térmico do caulim, conforme segue abaixo.

Tratamento térmico: neste processo o caulim é apenas calcinado na temperatura de 800 °C por duas horas, porém a cada variação de temperatura praticada pode-se adquirir um produto diferenciado. A partir de 650 °C inicia-se o processo de desidroxilação da caulinita, passando para metacaulim. Em 800 °C caulim se transforma em um material amorfo como veremos na difração de raios X (DRX) e se a temperatura for elevada a partir de 950-1000 °C, algumas estruturas cristalinas começam a se formar, modificando novamente as características do material, ficando inapropriado para a reação de geopolimerização.

Em seguida o metacaulim foi cominuído para diminuir ainda mais o tamanho das partículas e, utilizou-se o passante da peneira de #60 Tyler.

A figura 3.6 exibiu o metacaulim utilizado para o processo de sintetização dos geopolímeros.

Figura 3.6: Metacaulim



3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO GEOPOLÍMERO.

As cinzas volantes e o metacaulim empregados neste estudo foram aplicadas e caracterizadas pelas técnicas apresentadas a seguir. Apesar dos geopolímeros serem de difícil caracterização por tratar-se de materiais com propriedades amorfas e cristalinas, essas caracterizações facilitaram na definição das formulações onde é possível encontrar informações próprias dos materiais geopoliméricos.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Raios-X são formados quando um átomo é bombeado por um feixe de elétrons ou por raios-X primários, sendo estes capazes de expulsar um elétron da camada mais interna deste átomo. Assim, outro elétron de uma camada mais externa ocupa esta vacância e assim sucessivamente. Esta emissão de luz na região do espectro eletromagnético corresponde aos raios-X (0,1-100nm).

As radiações produzidas são usadas para fins de identificação (DRX) e estimativa de concentração de elementos (FRX).

A DRX é usada na análise de materiais cristalinos, onde os átomos estão ordenados segundo planos e com espaçamentos característicos bem definidos.

3.3.1.2 preparação das amostras pelo método pó

Para cada análise foi utilizado um porta amostra. Este tipo de porta amostra recebe aproximadamente 1g de amostra. A amostra é prensada com um almofariz com pistilo em ágata manualmente até que sua superfície fique lisa e plana, depois as amostras da matéria prima e a dos geopolímeros são analisadas em um difratômetro: D8 Advance da Bruker com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye tubo de Cu, Radiação Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$) Faixa angular (2θ) = 5-75°, Voltagem do tubo = 40 kV , Corrente do tubo = 40 mA com fenda divergente = 0,6mm, Fenda Soller = 2,5° e Filtro $K\beta$ de Ni. A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de 0,02° e o tempo por passo 0.2s. tempo total de coleta = 714,4s. Esse equipamento pertence ao laboratório de física pesquisa da UFPA. A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software X-pert high Score Plus.

3.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X (FRX)

A excitação obtida por fluorescência (FRX) e por irradiação com raios - X de comprimento de onda mais curtos, onde apenas estarão presentes as linhas características. Nesta técnica a amostra sofre irradiação de um feixe primário emanado de um tubo de raios-X.

3.3.2.1 condições de análise

As análises foram realizadas no aparelho de fluorescencia philips pw 1390 com tensão aplicada de 60 kV e 30 mA.

O tubo de Molibdênio, que apresenta grande sensibilidade para as linhas K dos elementos Zr, Y, Rb, Sr e as linhas L dos elementos U e Pb, baixa sensibilidade para os elementos leves, foi o utilizado. O cristal utilizado para a determinação e quantificação dos metais pesados foi o LiF(200), $d = 2,014 \text{ nm}$, usado para registro de rotina dos elementos pesados no laboratório de DRX.

3.3.2.2 preparação da amostra

Pesou-se cerca de 2 gramas de parafina e foram transferidos para um Becker de 10 cm³ para homogeneização. Depois a mistura foi prensada por 8 segundos.

Para a análise quantitativa foi usado diafragma de Tungstênio que é necessário para detectar os picos de alumínio (pequena lâmina em forma de disco introduzida no porta amostra).

Para análise quantitativa dos elementos menores foi necessário utilizar pastilhas feitas por fusão alcalina da amostra, onde foram pesados 0,5g de amostra, 1,5 gramas do fundente

metaborato de lítio e 1,5 grama do fundente tetraborato de lítio, a mistura foi homogeneizada e transferida para o cadinho feito de uma liga de platina (necessário para que haja desprendimento rápido da amostra das paredes do cadinho sem que haja rachaduras na pastilha) e levado a mufla a 1000°C por 15 minutos. A análise foi feita sob atmosfera gasosa (mistura de 90% de Argônio e 10% de metano).

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento versátil utilizado para analisar a microestrutura de materiais sólidos. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons.

Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 nm) – atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10nm) – enquanto que no ótico é de 0,5 nm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras.

3.3.3.1 descrição das análises

As análises foram realizadas com as amostras pulverizadas e com os fragmentos secos de geopolímeros. As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e foram metalizadas

com ouro sob auxílio do metalizador EMITEC mod. K550X, sob vácuo de 3×10^{-1} bar e corrente de 25 mA. Para a amostra F-Esmec, foi realizada a seguinte preparação: sobre o suporte de alumínio foram colocados fragmentos de geopolímeros e em seguida passou-se esmalte no mesmo para facilitar a fixação, e este ficou secando a temperatura ambiente por 24 h para posterior metalização. Após metalização as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) LEO 1430, voltagem de 10 ES e 20 RE kV, distância de trabalho igual a 15 mm e corrente do feixe de elétrons igual a 90 mA, controlado via software, para obtenção das imagens e análises químicas semi-quantitativas com o auxílio de um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP).

3.3.4 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os parâmetros utilizados para os ensaios de resistências à compressão dos geopolímeros estão de acordo com Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)- NBR 7215/1996. Entretanto, a NBR foi elaborada para ser aplicada em argamassas de cimento; no entanto, as amostras que receberam a ativação alcalina foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão para esta pesquisa, visto que nos geopolímeros não se utilizou areia e foram moldados apenas com a pasta geopolimérica sem a utilização de qualquer agregado.

Os corpos de provas dos geopolímeros passaram por ensaio de resistência a compressão e serviram de formulação de parâmetro para novos ensaios. Algumas amostras foram sintetizadas com diferentes razões de Davidovits, e a partir dos melhores resultados, com razões de Davidovits 2,65 e 2,52, elaborou-se novas amostras para serem então caracterizadas. Os ensaios de resistência a compressão foram realizados em aparelho de máquina universal Emic SSH300 de acordo com a norma ABNT NBR 13279, no laboratório de resistência dos materiais pertencente a Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará. Na figura 3.7 é mostrado o equipamento utilizado e o ensaio de resistência a compressão dos geopolímeros.

Figura 3.7: Ensaio de resistência à compressão dos geopolímeros

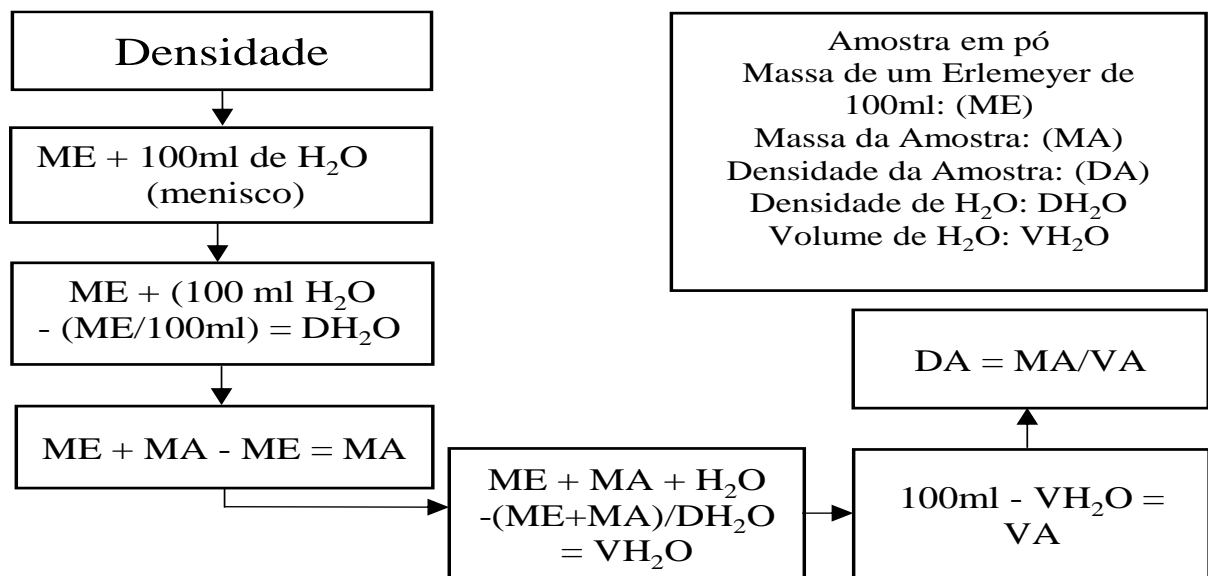


3.3.5 DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS

A densidade dos geopolímeros 2,7 e 9 sintetizados com cinza volante e metacaulim com razões de Davidovits de 4,11, 3,04 e 2,65 foi determinado pelo método de Arquimedes. Esse método foi adaptado, utilizando um erlemeyer de 100 ml e a amostra em pó. A densidade da amostra foi encontrada dividindo a massa da amostra pelo volume da amostra.

O Fluxograma da figura 3.8 descreve as etapas do método para esta pesquisa.

Figura 3.8: Etapas para determinação da densidade



3.3.6 FORMULAÇÕES UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DOS GEOPOLÍMEROS

Os procedimentos experimentais elaborados para o preparo e produção dos materiais geopoliméricos não tem a intenção de considerar todas as variáveis que estão envolvidas na produção dos ligantes geopoliméricos, contudo procurou utilizar os materiais de maneira consciente sempre focado para o meio ambiente e para possível reprodução pelas indústrias. O estudo foi desenvolvido para a síntese dos geopolímeros com enfoque para diferentes proporções de misturas, sempre dando preferência as matérias primas com maior disponibilidade e menor custo de produção, sem com isso prejudicar o desempenho do produto final.

Após a caracterização da cinza volante e do metacaulim foram desenvolvidas algumas amostras para testar o desempenho dos materiais. Na primeira etapa procurou-se avaliar o desempenho de 100% de cinza volante com o ativador alcalino, e em outro momento avaliou o desempenho das amostras com 100% de metacaulim. E em seguida foram testadas as misturas entre cinza volante e metacaulim. Pelo fato de ocorrer diferenças nas composições das misturas se fez necessário um ajuste nas concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 , que foram utilizadas para sofrer ativação alcalina. De acordo com Davidovits, os melhores resultados são conseguidos quando as razões entre $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ dos ativadores são iguais a 1,85 e, em seus estudos os melhores resultados foram obtidos entre as razões molares de $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ para sólidos estão compreendidos entre 3.3-4.5. Outros pesquisadores relatam que as proporções devem ser ajustadas de acordo com as características de cada matéria prima envolvida no processo.

Algumas amostras testes foram desenvolvidas para comprovar alguns parâmetros como textura do material, tempo de pega, trabalhabilidade, secagem, carbonatação, aspectos de poro e rachadura do material.

A quantidade de água utilizado na mistura entre o ativador e a matéria prima é outro fator que tem que levar em consideração, visto que as misturas com uma maior quantidade de finos absorveu mais água.

A razão de Davidovits ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) em massa é um parâmetro importante para nortear a melhores composições para síntese do geopolímero (SANTA et al., 2013). Foi formulado 10 composições de geopolímeros a base de cinza e metacaulim com diferentes razões de Davidovits.

A tabela 3.1 apresenta os geopolímeros estudados com suas respectivas razões de Davidovits.

Tabela 3.1: % Em massa dos geopolímeros

Geopolímero	Cinza (%)	Meta-Caulim (%)	SiO₂/Al₂O₃
1	100	0	4,40
2	94,24	5,76	4,11
3	90,39	9,61	3,94
4	84,62	15,38	3,72
5	75	25	3,40
6	69,20	30,80	3,23
7	61,54	38,46	3,04
8	53,85	46,15	2,87
9	42,31	57,69	2,65
10	34,62	65,38	2,52

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de solução de hidróxido de sódio (NaOH) micro perola de 97% de pureza. Também usou-se solução de silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃). A tabela 3.2 apresenta os valores das concentrações de hidróxido de sódio e silicato de sódio com proporção de 1:3 em massa de solução.

Tabela 3.2: Hidróxido e silicato

Ativador:	NaOH	Na ₂ SiO ₃
Molaridade:	15	10
Proporção (NaOH: Na₂SiO₃):	1:3 em massa de solução	

As composições foram preparadas em misturador mecânico e conformadas em moldes cilíndricos de 100 mm de altura e diâmetro de 50 mm. Após a moldagem os moldes foram submetidos a cura a temperatura ambiente de 30°C. Os geopolímeros com 12 horas, 24 horas, 7 dias, 28 dias e 60 dias de cura foram submetidos a ensaio de resistência a compressão. Os geopolímeros antes e depois da síntese foram submetidos a análise de DRX para avaliar o seu grau de geopolimerização. Ensaios de MEV e EDS foram realizados após a síntese dos geopolímeros.

A figura 3.9 mostra os geopolímeros sintetizados no tempo de cura de 12h, 24 h, 7, 28 e 60 dias de cura, tanto com a alteração na razão de Davidovits, como para a variação na concentração de hidróxido de sódio.

A figura 3.9 mostra os geopolímeros formulados com cinza volante e metacaulim

Figura 3.9: Geopolímeros

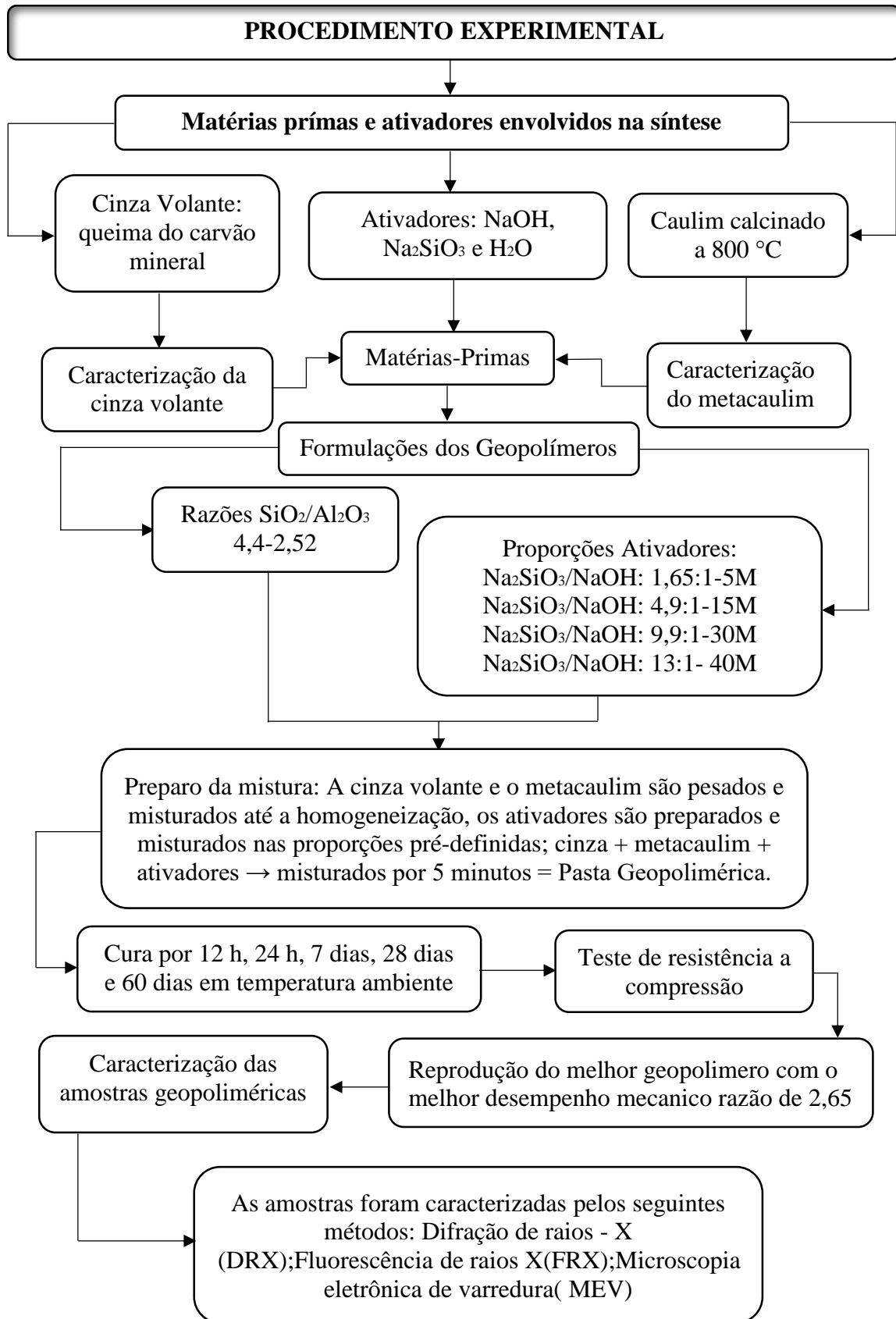


Os geopolímeros da figura 3.9 foram formulados em cilindros plásticos com volume de 62,83 cm³ e deixados para curar por 12 h, 24 h, 7, 28 e 60 dias, em todo intervalo de tempo foram realizados testes de resistência a compressão. Após 24 h de cura foi retirado os moldes plásticos dos mesmos, para facilitar o processo de cura. Também foram feitos geopolímeros com 100% de cinza volante para 24 h, 7, 28 e 60 dias de cura, para servir como parâmetro, visto que os geopolímeros reagem em meio amorfo, e o caulim utilizado nessa pesquisa foi calcinado a 800 °C por um período de 2 h e se transformou em 100% amorfo como podemos verificar no DRX da figura 4.1.

Foram formulados também corpos de prova com 100% de cinza volante, visto que a cinza volante (Classe C) é semicristalina e por conta disso não atingiu uma resistência tão alta, mais em termos ambientais e custo benefício pode ser levado em consideração, visto que em sua composição incorpora 100% de resíduos industriais e estes estão sendo realizados para formulação de novos materiais com resistência aproximadamente 14 MPa aos 28 dias de cura.

A figura 3.10 apresenta um resumo do procedimento experimental apresentando as matérias primas utilizadas e as caracterizações das mesmas.

Figura 3.10: Procedimento Experimental



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da cinza volante e do metacaulim

Foi possível analisar através dos resultados da caracterização da cinzas volantes e do metacaulim as propriedades mineralógicas destes subprodutos, os resultados os quais as cinzas volantes e o metacaulim foram submetidos serão apresentados a seguir.

4.1.1 Análise Química da cinza volante e metacaulim

A tabela 4.1 apresenta os resultados da análise de FRX do material usado na síntese do geopolímero. Pela tabela 4.1 observa-se teor de 42,53% SiO₂ e 16,39% de Al₂O₃ na cinza volante usada, o que indica que a cinza é fonte de Al e fonte de Si. Pela tabela 4.1 teores de 43,58% Al₂O₃ e 53,36% SiO₂ no metacaulim o que caracteriza como fonte predominante de alumínio em proporção (TCHAKOUTE., 2015; ZHANG., 2014; DUAN., 2016; ARDANUY., 2015). A utilização da cinza volante, resíduo da queima de carvão mineral como fonte de Si e Al vem se mostrando favorável a reação de geopolimerização e garantindo boa durabilidade ao geopolímero (SOUTSOS, 2016; MA, 2016; ATIS, 2015; OKOYE, 2016).

Tabela 4.1: Apresenta a composição química em % da cinza e do metacaulim

Tabela 4.1: Fluorescência de raios -X (FRX)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Loi
CINZA	42,53	16,39	19,05	7,08	0,94	0,26	0,89	0	12,86
METACAU LIM	53,36	43,58	0	0,60	0,33	0	1,51	0,13	0,49

Pela fluorescência de raios X (FRX) na tabela 4.1, verifica que a cinza volante tem uma soma de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ inferior a 70%, o que comprova que a mesma não pertence a (Classe F), sendo que a cinza volante sintetizada no estudo para a formulação de geopolímeros foi pertencente a classe C, visto que, essa cinza volante tem uma baixa quantidade de óxido de ferro e uma elevada quantidade de óxido de cálcio. Para alguns autores a presença de óxido de cálcio interfere na reação de geopolimerização, isso pode ser comprovado pelos resultados de resistência a compressão a temperatura ambiente aos 28 dias de cura, pois comparando com outros autores que utilizaram cinza volante (classe F), obtiveram resultados de resistência a compressão melhores.

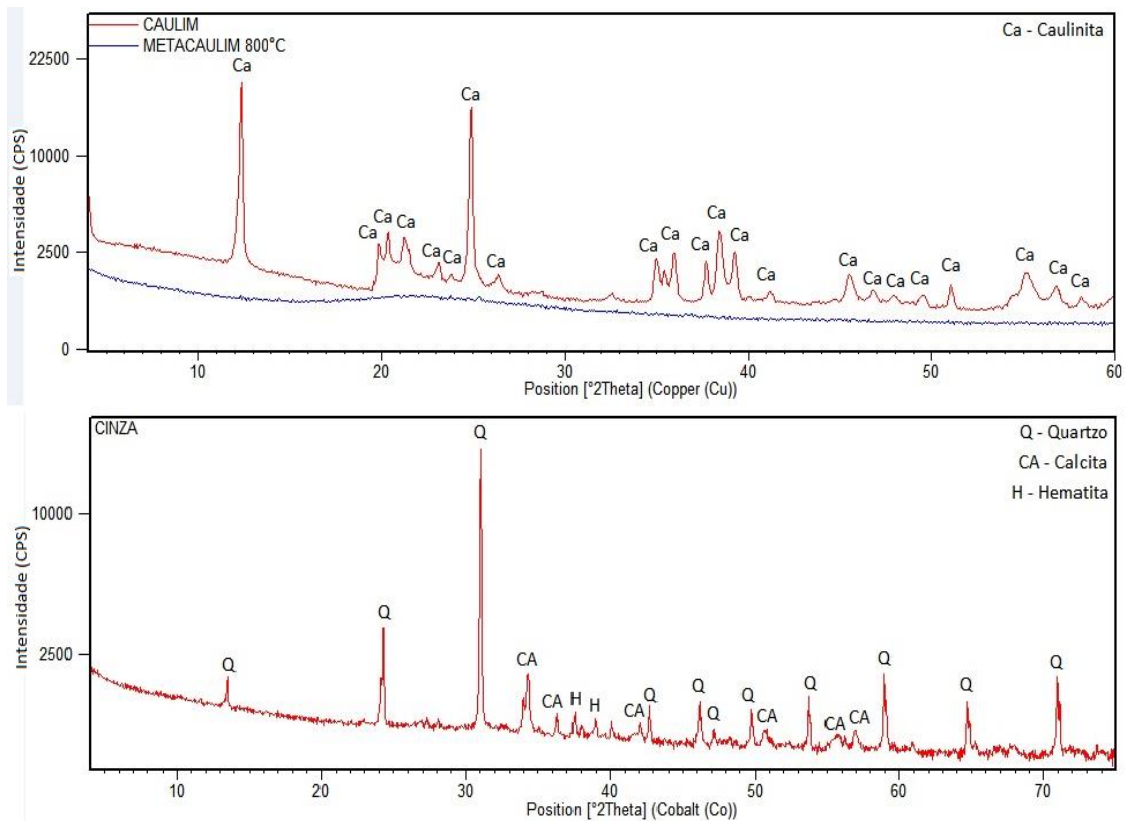
O metacaulim utilizado tem em sua composição 53,36% de SiO_2 e 43,58 % Al_2O_3 como se verifica na tabela 4.1 de FRX. Essa grande quantidade de silicoaluminatos é de grande importância para formação da reação de geopolimerização, visto que o metacaulim tem 96,94% de material reativo (amorfo ou vítreo), pois auxilia na formação de mais pontos de nucleação, o que favorece a reação, formando uma estrutura mais densa, homogênea e resistente.

4.1.2 Caracterização da cinza volante e do metacaulim por difração de raios

Pelo difratograma da figura 4.1 pode-se verificar que o caulim se transformou em metacaulim a uma temperatura de 800 °C. Para a produção de geopolímeros, a fase amorfa presente na matéria-prima é de extrema importância, pois é essa fase amorfa que se apresenta com energia armazenada e pronta para reagir em contato com o ativador alcalino.

A figura 4.1 apresenta o resultado do ensaio do DRX da Cinza Volante, do caulim e do metacaulim calcinado a 800 °C por 2 horas.

Figura 4.1: Resultado do DRX do caulim, metacaulim e cinza volante



Pela figura 4.1 a calcinação do caulim a 800°C por duas horas se mostrou satisfatória por gerar uma mudança de fase cristalina para fase amorfa caracterizando o metacaulim e com

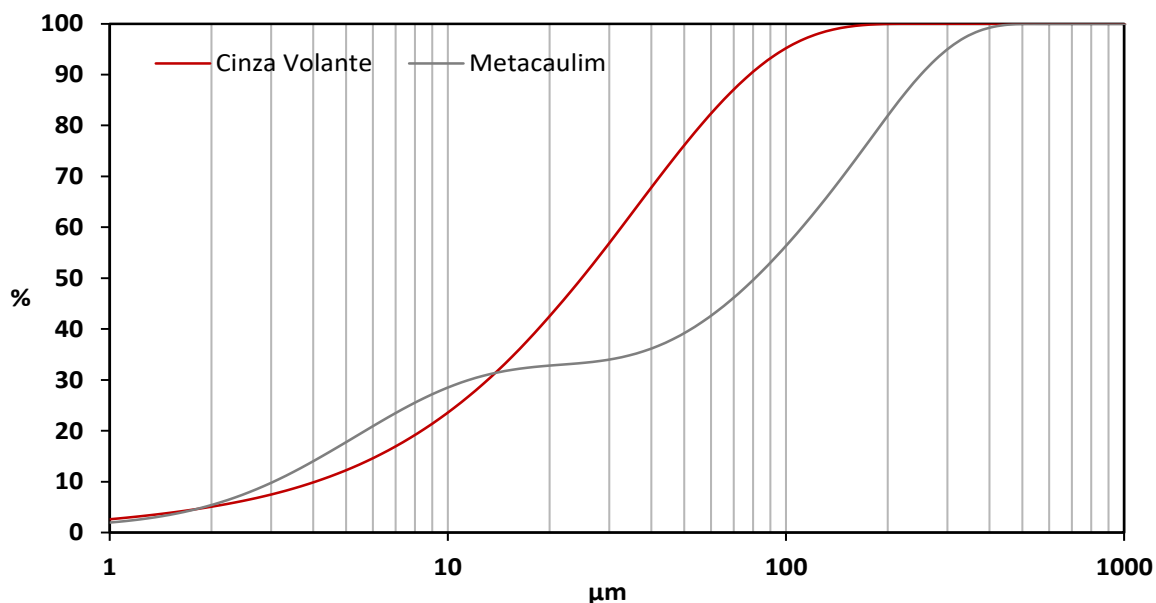
isso liberando o Al e o Si da fase cristalina para reação de geopolimerização. O caulim calcinado numa faixa entre 600°C e 800°C por um intervalo de tempo entre 2 e 4 horas, vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (DAVIDOVITS., 2015; MEDRI., 2010).

A cinza volante gerada nas caldeiras das refinarias de alumínio da região norte do Brasil, apresenta quartzo, calcita e hematita em sua constituição como evidenciado no difratograma da cinza classe C na figura 4.1.

4.1.2 Distribuição do tamanho de partícula de cinza e metacaulim

A distribuição de tamanho de partícula das materiais primas usadas na síntese do geopolímero resultou em um diâmetro médio (d_{50}) de 24 μm para a cinza volante e de 88 μm para o metacaulim. A figura 4.2 apresenta o resultado da análise granulométrica a laser da cinza e do metacaulim.

Figura 4.2: Análise granulométrica a laser



Nath et al. (2016) trabalhou e sintetizou geopolímeros com cinza em granulometria 4,7 μm . Kenne et al. (2015) estudou a reação de geopolimerização usando metacaulim com diâmetro médio 18 μm .

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS GEOPOLIMÉRICOS

4.2.1 Análise por difração de Raios X dos geopolímeros

Através do espectro é possível observar características da reação de polimerização, porém a quantidade de informações que pode ser obtida é limitada, devido à natureza amorfa dos geopolímeros. Apesar das vantagens da técnica, o resultado da análise obtida através da DRX não fornece informações sobre a medida que as matérias-primas cristalinas reagiram durante a geopolimerização (VAN JAARSVELD, 2000 apud KOMNITSAS *et al.*, 2007).

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica frequentemente utilizada pelos pesquisadores que estudam aluminossilicatos ativados, por se tratar de uma análise útil para identificar novas fases formadas na microestrutura dos materiais. A análise de DRX também é utilizada para definir o grau de reação que ocorre a partir dos materiais de origem para formar novos materiais, sendo ainda possível através dessa técnica avaliar o nível de amorficidade em determinada região do espectro através do halo formado na matéria-prima e nos produtos finais (ZAHARAKI *et al.*, 2009).

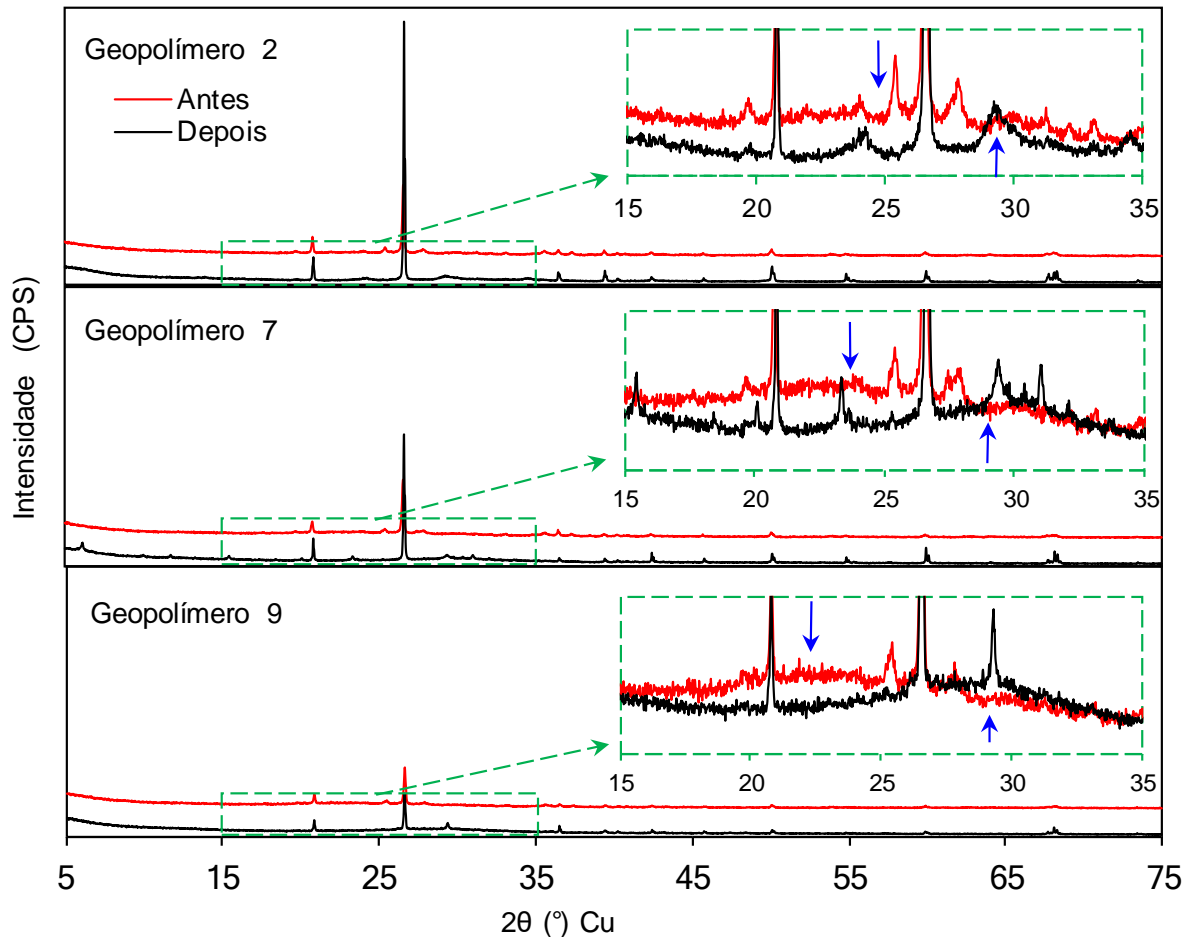
Para Davidovits (2008), quando a fonte de silicoaluminatos sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não se apresentou presente na matéria-prima. Quando comparados os difratogramas do material de origem com os difratogramas dos geopolímeros já endurecidos, é possível observar que as fases onde se encontravam os cristais permanecem, pois a geopolimerização não dissolve os cristais, entretanto as bandas aparecem mais baixas e espalhadas.

As mudanças no halo (corcova) foram promovidas pelos cátions alcalinos que dissolveram o material e posteriormente destruíram a estrutura do aluminossilicato da matéria-prima e as transformaram em géis de aluminossilicatos de sódio (MENDONÇA, 2007).

A figura 4.3 apresenta o resultado da análise de DRX para os geopolímeros 2, 7 e 9 evidenciando o halo antes e depois da síntese. De acordo com Salih (2014) o geopolímero com halo mais bem formado e definido indica maiores zonas amorfas e com isso maiores regiões de ocorrência de reação. Salih (2014) mostrou em seus estudos que o maior deslocamento do halo após a síntese indica geopolímeros com maior grau de geopolimerização e conseqüentemente maior resistência mecânica.

Figura 4.3 mostra os geopolímeros 2, 7 e 9 antes e depois da reação de geopolimerização.

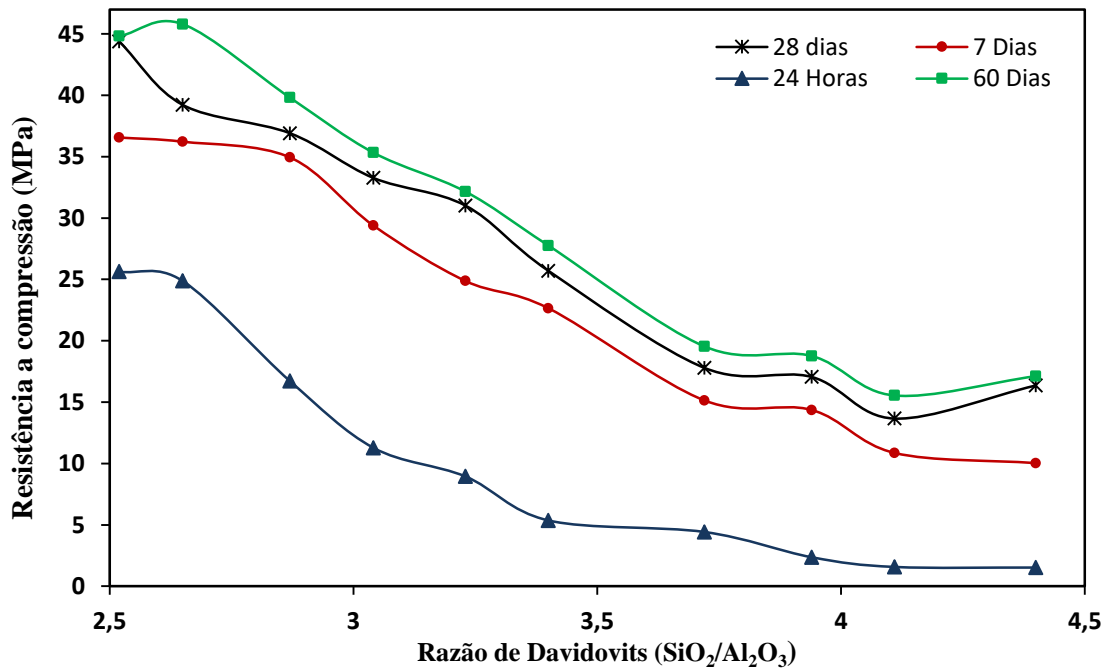
Figura 4. 3: DRX dos geopolímeros 2, 7 e 9



Pela figura 4.3 o geopolímero 2 apresenta baixa formação do halo, indicando menor grau de geopolimerização em relação ao geopolímero 7. O geopolímero 9 pela difração de raios X (DRX) apresentou uma boa definição e deslocamento do halo antes e depois da síntese, indicando que o geopolímero 9 possui maior resistência mecânica em relação aos geopolímeros com razão de Davidovits superior a 2,65. O que confere com a figura 4.3 que apresenta os resultados de resistência mecânica a compressão em MPa.

4.2.2 Resistência à Compressão dos Geopolímeros Sintetizados com diferentes tempos de cura

A figura 4.4 mostra os resultados dos geopolímeros com razão de Davidovits na faixa de 2,52 a 4,4 a 24 h, 7, 28 e 60 dias de cura.

Figura 4.4: Resistência mecânica a compressão

Os geopolímeros com razão de Davidovits na faixa de 2,5 a 3,23 apresentaram resistência mecânica superior aos geopolímeros de maior razão. O geopolímero 9 com razão de Davidovits de 2,65 apresentou alta resistência a compressão atingindo valores de 25 MPa, 36,22 Mpa, 40 Mpa e 45,36 Mpa em 24 horas, 7 dias 28 dias e 60 dias de cura respectivamente a temperatura ambiente. Pelos resultados da figura 4.4 os geopolímeros 8, 9 e 10 atingiu em 24 horas a resistência de concreto Portland convencional com 28 dias de cura.

A tabela 4.2 mostra diferentes concentrações de hidróxido de sódio na síntese de diferentes geopolímeros para 7 dias de cura.

Tabela 4.2: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 7 dias

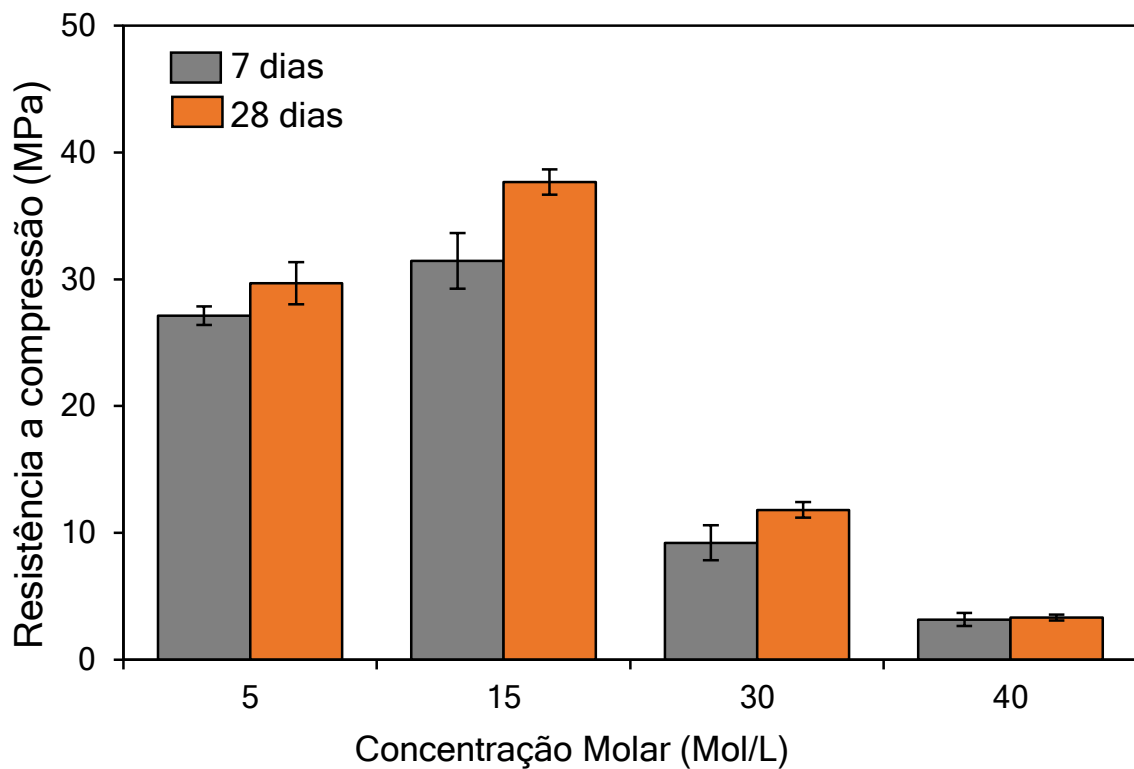
	5 Molar	15 Molar	30 Molar	40 Molar
	27,96	30,96	7,72	3,29
	26,54	29,58	9,44	3,59
	26,88	33,86	10,47	2,6
Média	27,12	31,45	9,21	3,16
\bar{S}	0,7414	2,1905	1,3893	0,5076

A tabela 4.3 mostra diferentes concentrações de hidróxido de sódio na síntese de geopolímeros curados a temperatura ambiente aos 28 dias.

Tabela 4.3: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 28 dias

	5 Molar	15 Molar	30 Molar	40 Molar
	31,5	36,81	11,7	3,34
	29,34	38,77	12,48	3,54
	28,21	37,45	11,25	3,05
Média	29,68	37,67	11,81	3,31
\bar{s}	1,6716	0,9994	0,6223	0,2463

A figura 4.5 exibe a o gráfico referente a concentração molar aos 7 e 28 dias de cura dos geopolímeros sintetizados a temperatura ambiente.

Figura 4.5: Concentração molar aos 7 e 28 dias de cura

A figura 4.5 mostra o geopolímero 9 em diferentes concentrações de hidróxido de sódio, em termos de custo benefício, o geopolímero com a concentração de 5 molar é o que se apresenta com o melhor desempenho, visto que atinge uma resistência semelhante ao geopolímero com 15 M. O excesso de hidróxido de sódio, além de causar carbonatação, diminui

a resistência mecânica, aumenta a porosidade e também ocorre uma imediata reação de geopolimerização, ocasionando em uma rápida cura. (NARAYANAN, 2017).

Os melhores resultados foram obtidos com amostras ativadas com 15 mols /L de hidróxido de sódio na mistura com silicato de sódio e razão de 2,65 entre óxido de silício e óxido de alumínio.

O ativador ideal é aquele que está na concentração suficiente para que ocorra balanceamento das cargas de Si^{4+} e Al^{3+} nos tetraedros (a carga negativa sobre o grupo AlO_4^- é responsável pelo balanceamento de carga Na^+). O excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar. A concentração de hidróxido de sódio também afeta a propriedade de resistência mecânica (KONMITSAS et al., 2013 e NARAYANAM,2017).

RASHIDAH, 2016 estudou a variação de hidróxido de sódio de 4 M e 18M e ele mostra em seus resultados um padrão crescente de 4M para 12M. No entanto, um aumento de concentração molar de 14M, 16M e 18M o mesmo identificou uma redução da resistência a compressão. Ele ainda obteve os melhores resultados com geopolímeros com concentrações de NaOH de 12M, pois proporcionou alta resistência mecânica. O aumento da molaridade, faz com que ocorra uma elevação da dissociação das espécies ativas da matéria prima. Contudo uma concentração muito elevada de NaOH pode interromper o processo de geopolimerização devido a quantidade excessiva de íons hidroxilas (OH) o que leva uma reação ineficiente, por isso, verifica-se que tanto aos 7 dias de cura quanto aos 28 dias, os geopolímeros com concentração de 40 M se apresentaram com resistências parecidas.

A tabela 4.4 exibe o geopolímero 4 com diferentes dias e suas resistências mecânicas

Tabela 4.4:Geopolímero 4 com suas resistências mecânicas

	12 h	24 h	7 dias	28 dias	60 dias
	2,31	3,78	9,29	17,79	18,60
	1,92	3,93	9,78	18,01	19,02
	2,65	4,13	13,42	17,29	18,78
Média	2,29	3,94	10,83	17,29	18,80
\bar{S}	0,3652	0,1755	2,2563	0,3689	0,2115

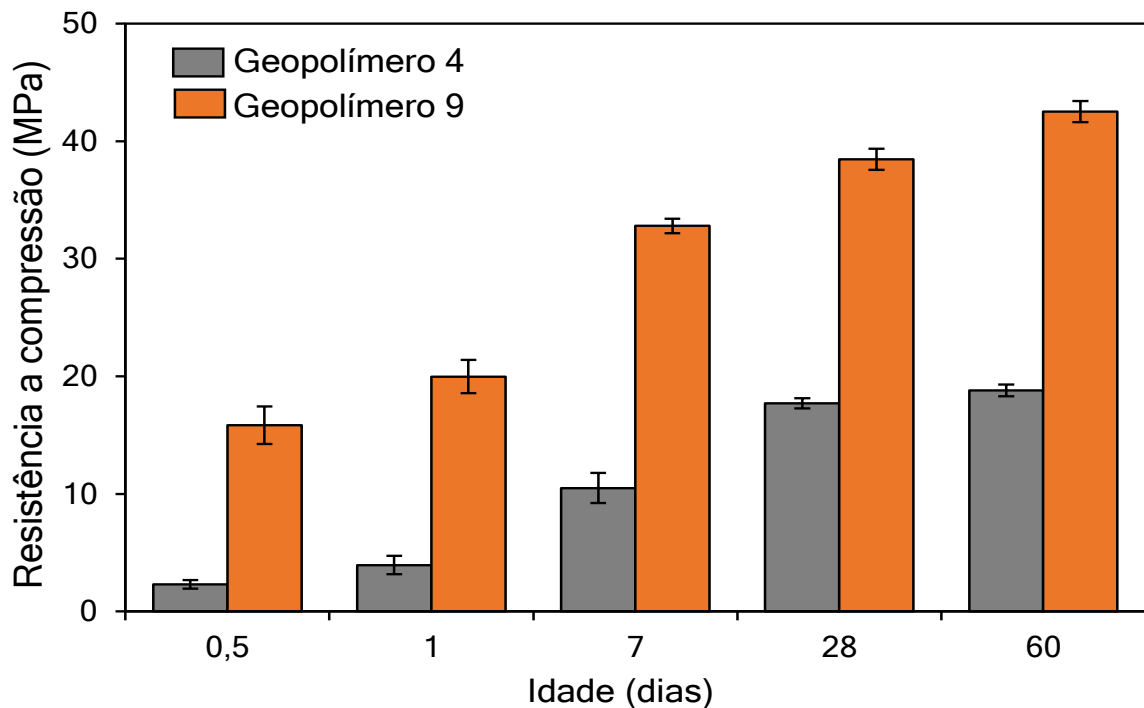
A tabela 4.5 exibe diferentes resultados ao geopolímero 9 com diferentes dias de cura e suas resistências mecânicas

Tabela 4.5: Geopolímero 9 com suas resistências mecânicas

	12 h	24 h	7 dias	28 dias	60 dias
	15,58	21,48	32,88	39,22	44,31
	17,54	19,8	32,14	38,68	42,52
	14,4	18,67	33,37	37,45	43,95
Média	15,84	19,98	32,79	38,45	43,58
\bar{s}	1,5860	1,4139	0,6192	0,9071	0,3122

A figura 4.6 mostra os geopolímeros 4 e 9 com diferentes dias de cura com duas razões de Davidovits.

Figura 4.6: Geopolímero 4 e 9



A figura 4.6 exibe dois geopolímeros o 4 e 9, ou seja duas razões de Davidovits distintas, a primeira com uma maior quantidade de cinza volante, resíduo proveniente da

queima do carvão mineral das caldeiras das refinarias do interior do Pará. A quantidade desse resíduo chega a mais de 80% no geopolímero 4 e no geopolímero 9 chega a 42,31% de cinza volante. De acordo com a figura 4.6, percebe-se que a resistência do geopolímero 4 é semelhante a do concreto de cimento Portland. Esse resultado é muito bom, pois mais de 80% de resíduos estão sendo incorporados nos traços de geopolímeros de maior razão.

Segundo Davidovits (2008), a tecnologia geopolimérica resulta em um produto que pode ser facilmente manuseado, armazenado e monitorado, pois a sua produção se faz com tecnologia simples. Para produzir uma tonelada de cimento geopolimérico a partir do caulim, a emissão de CO₂ é de 0,180 toneladas; e para produzir uma tonelada de cimento Portland, a emissão é de uma tonelada de CO₂. Assim, a produção de geopolímero emite aproximadamente seis vezes menos CO₂ (DAVIDOVITS, 2002). E se for produzido a partir de cinzas volantes a emissão é nove vezes menor (DAVIDOVITS, 2008).

Diante dessa discussão, fica evidente que a produção de geopolímeros é favorável ao meio ambiente, pois necessita de energia moderada para ser produzido. Esses cimentos geopoliméricos são diferentes dos cimentos Portland, pois são obtidos em um meio fortemente alcalino não sendo necessário a presença do clínquer (VARGAS et al., 2006).

De acordo com os relatos de DAVIDOVITS (2008), pode-se perceber a importância da questão ambiental, por trás da produção em larga escala do cimento Portland e do dano causado ao meio ambiente, sendo liberado milhões de toneladas de gases CO₂ que é um dos principais vilões do efeito estufa. Partindo desse ponto de vista, mesmo o geopolímero 9 ter atingido uma resistência superior ao 4, e também superior ao concreto de cimento Portland, em termos ambientais e em custo benefício, o geopolímero 4 é melhor, visto que incorpora mais de 80% de cinza volante em sua composição.

4.3 MODELO REOLÓGICO

4.3.1 Curvas de fluxos em que os modelos reológicos foram ajustado

Tabela: 4.6 Mostra os modelos reológicos, com seus respectivos parâmetros e equações, que representam o comportamento do escoamento do geopolímero 2.

Tabela 4.6: Modelo reológico para o geopolímero 2

Geopolimero-2	τ_0	K	N	R ²
Herschel-Bulkley				
$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \kappa\gamma^{n-1}$	1,91	20,85	0,4802	0,9926
Geopolimero-2	-	K	N	R ²
Ostwald de Waele	-	21,58	0,4751	0,9873
$\eta = k.\gamma^{n-1}$	-			
Geopolimero-2	τ_0	η_p	-	R ²
Bingham				
$\eta = \eta_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}$	90,34	0,7545		0,9771

Tabela 4.7: Mostra os modelos reológicos, com seus respectivos parâmetros e equações, que representam o comportamento do escoamento do geopolímero 7

Tabela 4.7: Modelo reológico para o geopolímero 7

Geopolimero-7	τ_0	K	N	R ²
Herschel-Bulkley				
$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \kappa\gamma^{n-1}$	0,68	8,42	0,5347	0,9942
Geopolimero-7	-	K	N	R ²
Ostwald de Waele	-	8,63	0,5309	0,9919
$\eta = k.\gamma^{n-1}$	-			
Geopolimero-7	τ_0	η_p	-	R ²
Bingham				
$\eta = \eta_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}$	41,55	0,4428		0,9751

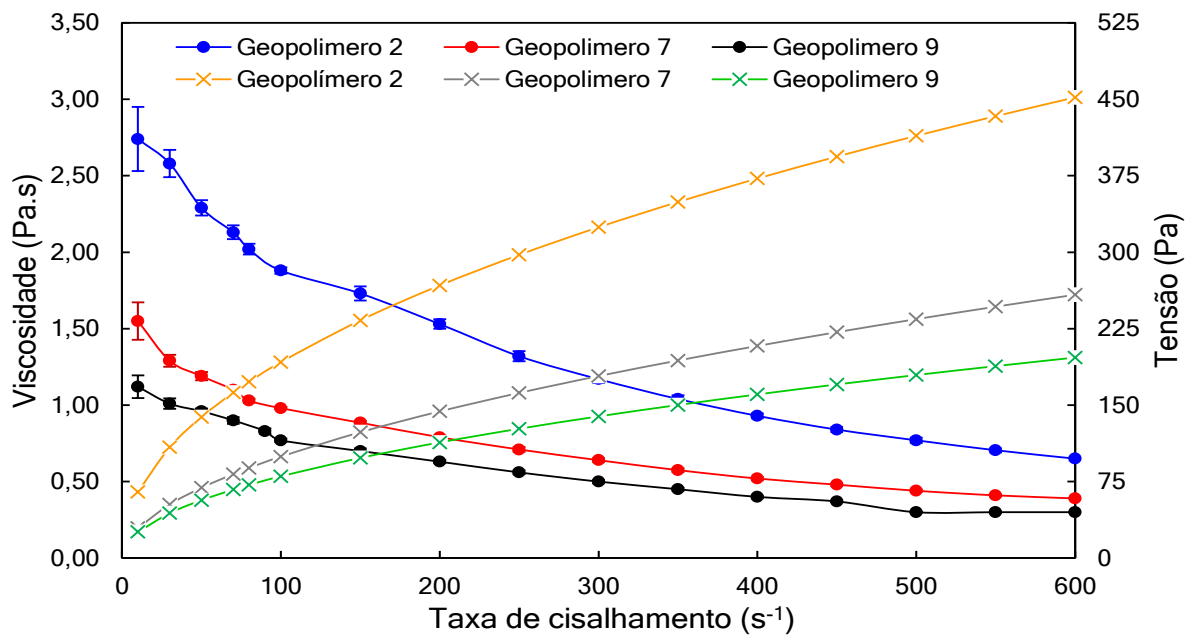
Tabela 4.8: Mostra os modelos reológicos, com seus respectivos parâmetros e equações, que representam o comportamento do escoamento do geopolímero 9

Tabela 4.8: Modelo reológico para o geopolímero 9

Geopolímero-9	τ_o	K	N	R ²
Herschel-Bulkley				
$\eta = \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}} + \kappa\dot{\gamma}^{n-1}$	0,52	7,86	0,5028	0,9949
Geopolímero-9	-	K	N	R ²
Ostwald de Waele				
$\eta = k.\dot{\gamma}^{n-1}$	-	8,05	0,4994	0,9937
Geopolímero-9	τ_o	η_p	-	R ²
Bingham				
$\eta = \eta_p + \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}}$	35,84	0,3330	-	0,9780

Em que: η = Viscosidade Aparente (Pa.s); K= Índice de consistência (Pa.sⁿ); N=Índice de comportamento (adimensional); $\dot{\gamma}$ = Taxa de deformação (s⁻¹); η_p = Viscosidade plástica; τ_o = Tensão limite de escoamento.

A figura 4.7 apresenta as curvas de viscosidade aparente e de tensão versus taxa de cisalhamento em que os modelos reológicos foram ajustados, para os geopolímeros 2, 7 e 9.

Figura 4.7: Curva de fluxo para os geopolímeros 2,7 e 9

Pela figura 4.7 e pelos resultados das tabelas acima, verificamos que o comportamento dos fluidos se enquadram em três modelos reológicos são eles: Herschel-Bulkley, Ostwald de

Waele e Bingham. No entanto, ambos os modelos Herschel-Bulkley como Oswald-de-Waele possuem um coeficiente de determinação R^2 superior a 0,99. Sendo que o modelo de Herschel – Bulkley é o que melhor se adequa quando os geopolímeros no estado fresco escoam sujeitos a valores baixos ou altos de cisalhamento.

O geopolímero 2, apresenta-se com uma viscosidade aparente e tensão maior, devido sua razão ser de 4,11 e apresenta 94,24% de cinza volante tendo a mistura uma grande quantidade de finos, e também apresenta uma maior tensão de cisalhamento, o que confirma sua menor resistência mecânica. Já o geopolímero 9, apresenta-se com uma pequena viscosidade em função da taxa de deformação de acordo com o gráfico da figura 4.7 e possui uma menor tensão, ou seja, mais trabalhável e se mostra com uma elevada resistência.

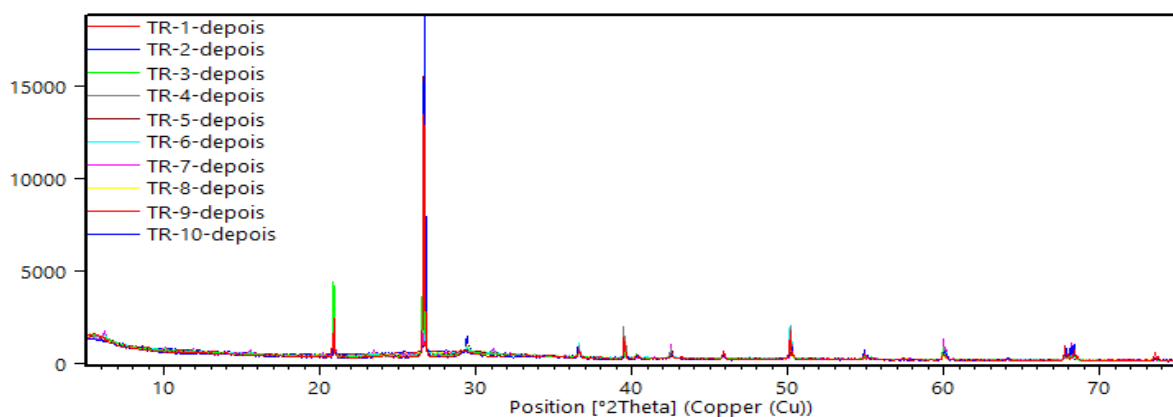
De acordo com a figura 4.7 o aumento da quantidade de resíduo cinza volante na composição do geopolímero, contribui com o aumento da viscosidade aparente, conferindo ao geopolímero uma diminuição na trabalhabilidade da pasta.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DOS 10 GEOPOLÍMEROS DEPOIS DA REAÇÃO DE GEOPOLIMERIZAÇÃO E O MÉTODO DE CLUSTER

4.4.1 Difração de raios X (DRX) depois da geopolimerização

A figura 4.8 apresenta o difratograma dos 10 geopolímeros depois da reação de geopolimerização.

Figura 4.8: Difratograma dos geopolímeros depois da reação de geopolimerização.



O resultado do difratograma na figura 4.8, mostra 10 geopolímeros depois da reação de geopolimerização. Pelo fato de ocorrer uma sobreposição entre os picos, pois foi verificado que o mesmo apresenta apenas a mudança no halo amorfo (corcova). O geopolímeros com 100% de cinza volante não estão na mesma escala que os outros misturados com cinza e metacaulim,

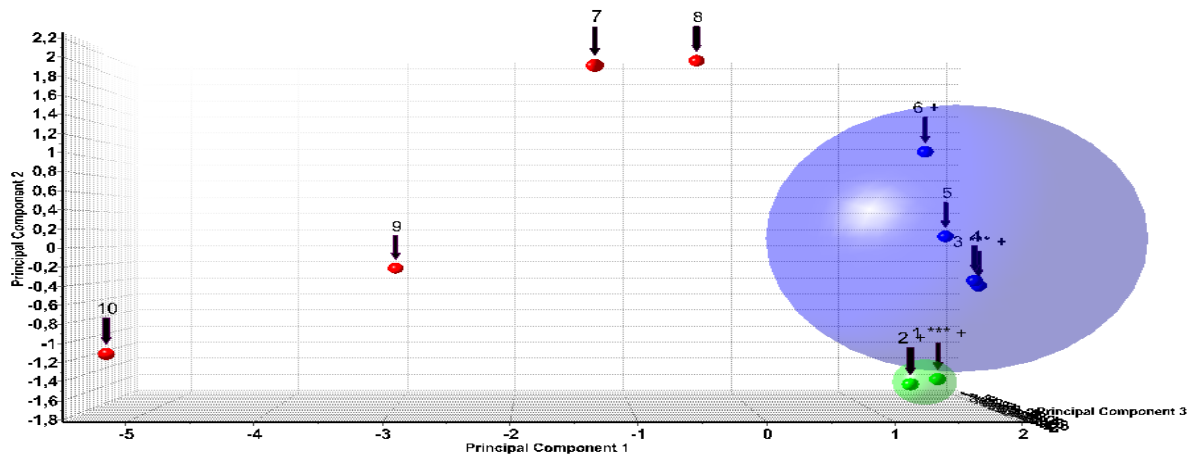
a cinza volante do tipo (classe C) tem capacidade de polimerizar-se e formar um novo material com ativador alcalino, como é verificado no difratograma acima, no entanto, o tempo de secagem em temperatura ambiente dos geopolímeros com 100% de cinza volante é bem maior. Essa demora na secagem pode ser devido ao fato da cinza possuir em sua microestrutura material cristalino, o que caracteriza impurezas na cinza volante (como pode ser visto pelos picos no difratograma da cinza).

Em pesquisas na literatura existem tempos de cura muito menores, porém em temperaturas de 65- 100 °C, o que conforme já foi relatado acelera a reação de geopolimerização. No entanto, nesta pesquisa os geopolímeros foram feitos a temperatura ambiente em que o tempo de reação é mais lento, por isso, os geopolímeros são curados até os 60 dias, para que o destino do material durante o intervalo de tempo para a secagem possa ser avaliado. De acordo com o difratograma o pico de maior intensidade representa o quartzo em todos os geopolímeros depois da reação de geopolimerização.

4.4.2 Método de Cluster (semelhança ou diferença)

A figura 4.9 mostra a semelhança e diferença dos 10 geopolímeros depois da reação de geopolimerização.

Figura 4.9: Semelhança e diferença dos geopolímeros



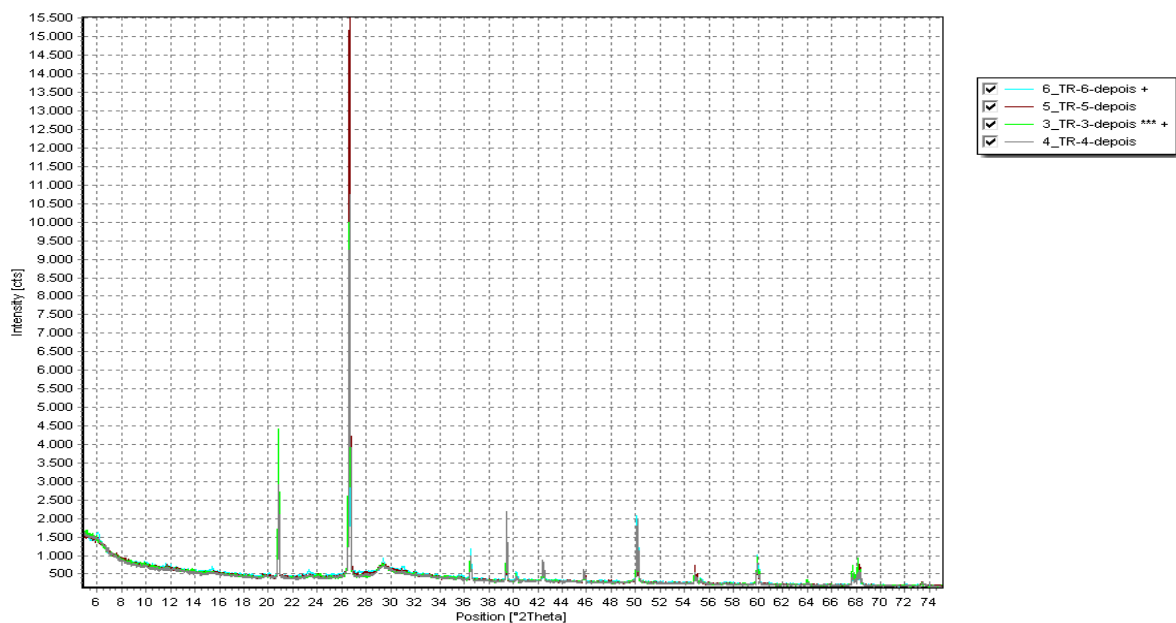
Pelo fato de ter sido caracterizado 10 geopolímeros depois da reação de geopolimerização, e para ter uma noção de semelhança ou diferença dos geopolímeros que estamos estudando, foi necessário a utilização do método de Cluster, esse método consiste em analisar uma determinada série de informações com um determinado grupo de características.

De acordo com a figura 4.9 percebe-se uma semelhança nos geopolímeros 3, 4, 5 e 6 sendo os mesmos ficando em grupos, este fato está relacionado com a quantidade de cinza volante que foi colocada na sua composição, visto que, nestes geopolímeros a quantidade de cinza volante foi superior a 69,2%, e em termos de custo benefício esses geopolímeros com razões de Davidovits maiores são melhores, pois incorporam uma maior quantidade de resíduo, contribuindo também para o meio ambiente se for produzido em larga escala. Já os geopolímeros 7, 8, 9 e 10 são diferentes, pois eles possuem uma quantidade de material amorfo maior, ou seja, eles são bem mais reativos, e por sua vez mais resistentes. Os geopolímeros 7 e 8 se aproximam mais, pelo fato de apresentarem composições de metacaulim parecidas.

O geopolímeros 1 e 2 também estão em um mesmo grupo pelo fato de ter em sua maioria materiais cristalino.

A figura 4.10 mostra o difratograma dos geopolímeros 3,4,5 e 6 depois da reação de geopolimerização

Figura 4.10: Geopolímero 3,4,5 e 6 depois da reação de geopolimerização

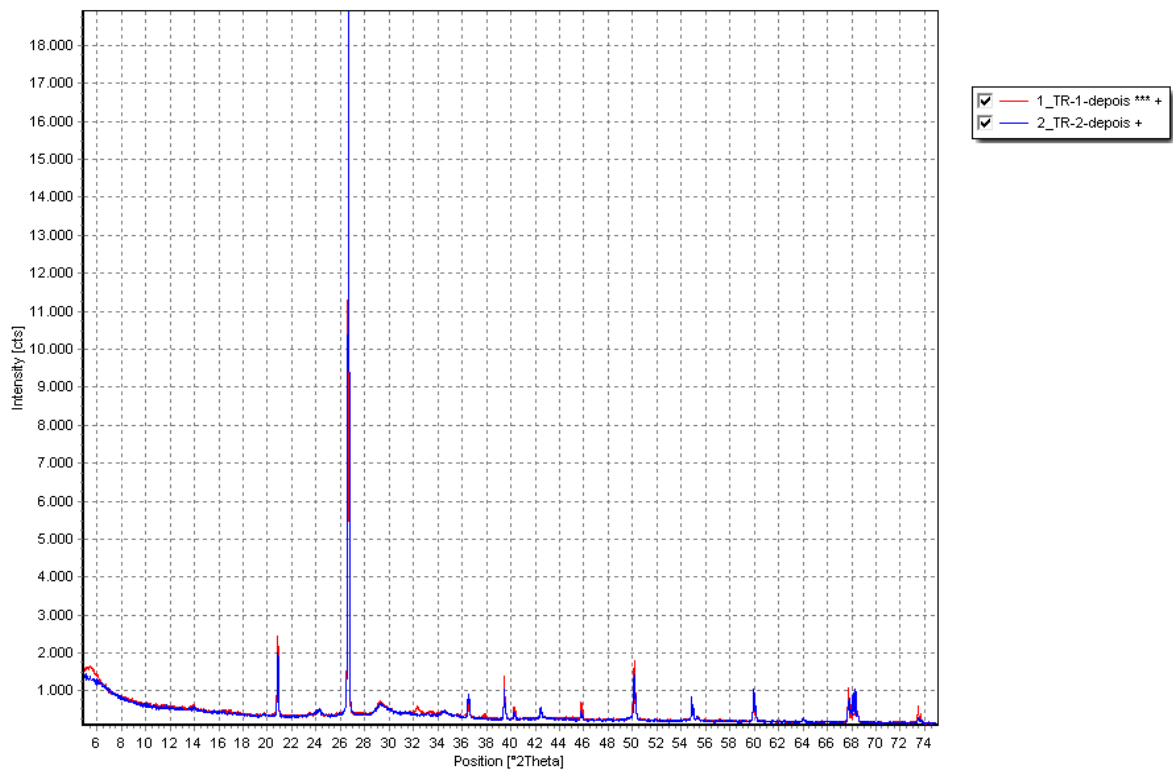


Os geopolímeros 3,4,5 e 6 estão apresentando a mesma intensidade dos picos de quartzo e também eles representam baixa formação de halo amorfo, pelo fato de possuírem mais cinza volante em sua composição, e a mesma não é tão reativa. Os dados obtidos com o material geopolimérico sintetizado para esta pesquisa estão de acordo com as experiências de PANIAS *et al.* (2006), FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.* (2005), que relatam os resultados de seus estudos ao submeterem suas amostras (sintetizadas com cinzas leves) a difração de raios x. Segundo os autores foi possível identificar uma mudança no halo (corcova) registrada entre o grau $2\theta = 20^\circ$

e $2\theta = 30^\circ$, os quais aparecem ligeiramente deslocados em direção a valores mais elevados $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, nos difratogramas de seus materiais

A figura 4.11 mostra o difratograma dos geopolímeros 1 e 2 depois da reação de geopolimerização

Figura 4.11: Geopolímeros 1 e 2 depois da reação de geopolimerização



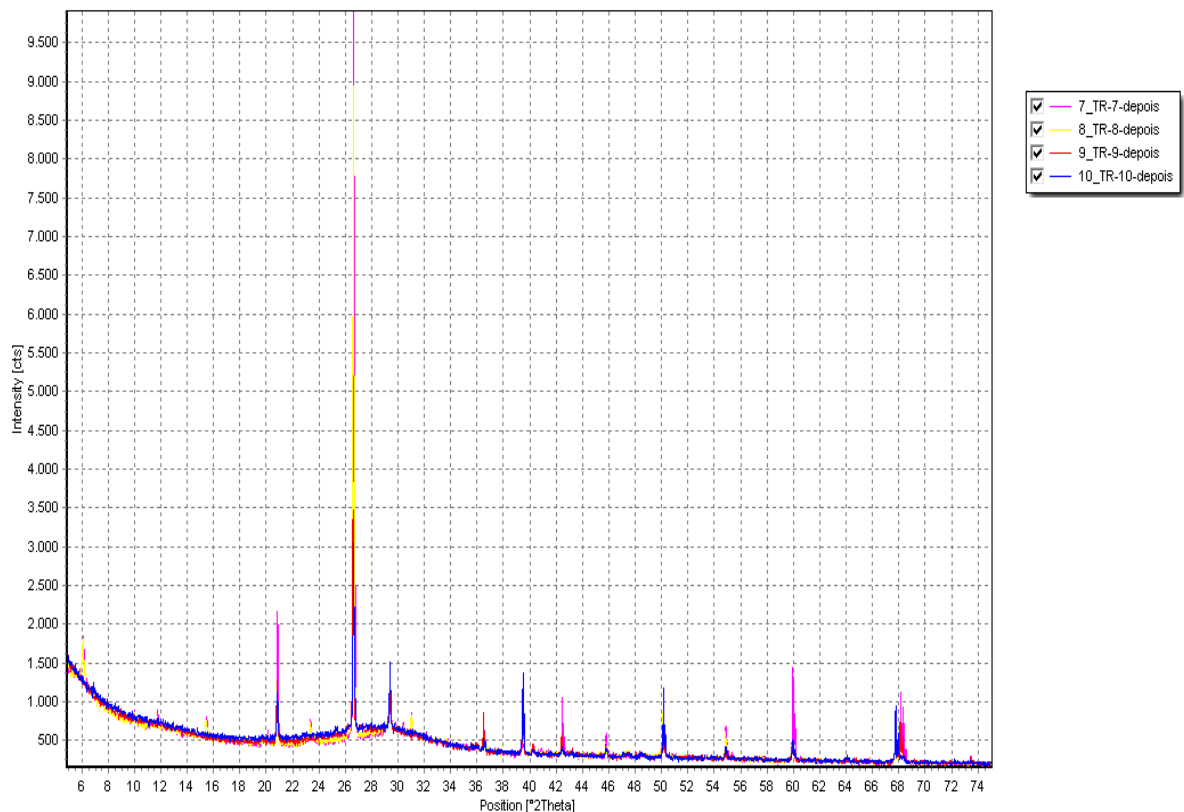
A figura 4.11 exhibe os geopolímeros 1 e 2, pois já foi visto que os mesmos apresentam uma semelhança em termos de cristalinidade, pois a composição do geopolímero 2 é mais de 94% de cinza volante, tornando essa mistura menos reativa, visto que a reação de geopolimerização ocorre em meio amorfo ou vítreo, e apresenta ainda uma menor formação de halo amorfo, como se verifica na figura 4.11, e por sua vez, baixa resistência mecânica.

Para Fernández-Jiménez *et al.*, (2005) quando a fonte de aluminossilicato sofre ativação alcalina, o principal componente resultante da reação é um gel de aluminossilicato com baixa ordem de estrutura cristalina que não as presentes na matéria-prima. Quando comparados os difratogramas do material de origem com os difratogramas dos geopolímeros já endurecidos, é possível observar que as fases onde se encontravam os cristais permanecem, pois a geopolimerização não dissolve os cristais, no entanto as bandas aparecem mais baixas e espalhadas.

As mudanças no halo (corcova) dos materiais geopoliméricos foram promovidas pelos cátions alcalinos que dissolveram o material e posteriormente destruíram a estrutura do aluminossilicato da matéria-prima original e as transformaram em géis de aluminossilicatos de sódio (MENDONÇA, 2007).

A figura 4.12 exhibe o geopolímeros 7, 8, 9 e 10 com diferença depois da reação de geopolymerização

Figura 4.12: Geopolímeros 7,8, 9 e 10 diferentes



A figura 4.12 apresenta o difratograma das diferenças dos geopolímeros 7,8,9 e 10 depois da reação de geopolymerização. Esses geopolímeros apresentam maiores resistência mecânica, ou seja, menor razão de Davidovits, isso se deve ao fato da quantidade de material amorfo presente na matéria prima (metacaulim) é de suma importância, pois é a fase amorfa que está com energia armazenada e pronta para reagir em sua composição, pois a reação de geopolymerização ocorre em meio amorfo. Pela Difração de Raios X, é possível visualizar no difratograma da figura 4.12, o halo (corcunda) saliente entre $2\theta = 22$ e $2\theta = 34$, aproximadamente. O que caracteriza material não cristalino. Os picos de maior intensidade não

estão se sobrepondo, apresentando uma pequena distância entre as posições $^{\circ}2\theta$, por isso ocorre essa pequena diferença nesses geopolímeros.

4.4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GEOPOLÍMEROS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite analisar o material em micrômetros. Esse equipamento é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. Com isso as imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. É possível também adquirir informações topográficas, bem como descrições físicas e mecânicas da microestrutura de materiais cristalinos e amorfos (KOMNITSAS et al., 2007).

Os materiais sintetizados com diferentes tipos de matérias-primas são estruturalmente semelhantes, porém é possível identificar as mudanças. A estrutura de geopolímeros produzidos com cinza, na maioria das vezes são mais fortes e duros que os geopolímeros sintetizados apenas com metacaulim, no entanto em ambos os materiais é possível identificar a fase gel que se forma mudando a estrutura do material de origem (BAN, 2015).

Ao pesquisar geopolímeros a base de cinzas e metacaulim, Zhang et al.(2014) constatou que a estrutura dos materiais sintetizados com cinza continham maior número de partículas que não haviam reagido e também esses materiais apresentavam mais poros em sua estrutura. No entanto, os materiais sintetizados com metacaulim possuíam uma estrutura mais densa e homogênea com raras partículas de matéria-prima que não reagiram.

As diferentes características acima citadas entre as microestruturas da síntese dos materiais geopoliméricas de diferentes matérias primas, tornou-se favorável fazer a mistura entre cinza volante (classe C) e metacaulim. A cinza volante, apesar de ter poros em suas estruturas, é aceita por alguns autores por possuir algumas propriedades benéficas para auxiliar na força e na dureza dos materiais, enquanto o metacaulim produz matriz mais densa e homogênea com uma menor quantidade de poros em sua estrutura. Dessa maneira, pode-se concluir que os dois materiais juntos, com uma proporção maior de metacaulim, pode produzir uma matriz com menor número de imperfeições na matriz geopoliméricas.

Pela figura 4.13 observa-se que o geopolímero 9 apresenta uma morfologia mais densa e homogênea que o geopolímero 4. Devido a morfologia mais uniforme do geopolímero 9, este apresenta maior resistência o que indica maior grau de geopolimerização após a reação. Salehi (2017) constatou em estudo que o aspecto morfológico mais denso e uniforme confere maior

desempenho mecânico aos geopolímeros caracterizando maior avanço de reação de geopolimerização.

Os poros que aparecem nas amostras são típicos de geopolímeros sintetizados com cinzas volantes, pois as cinzas possuem em sua microestrutura algumas partículas ocas que reagem parcialmente ao serem ativadas formando poros na matriz geopolimérica. Os poros precisam ser controlados, pois, é através deles que a água penetra na estrutura, e a entrada da água seja por capilaridade, absorção ou sorvidade é deletéria para a durabilidade do material (OLIVIA *et al.*, 2008).

A figura 4.14 apresenta micrografias do geopolímero 9, com um aumento de 500x em 5 pontos e a análise quantitativa por EDS obtida da região demarcada, e verifica-se que o geopolímero 9 é denso e homogêneo com poucos poros, típico de um geopolímero com alta resistência mecânica. A análise de EDS da amostra sintetizada com cinza volante e metacaulim apresenta os principais componentes químicos, entre eles, Si e Al com picos em uma maior intensidade, e os demais são: (Na, O, K, Ti, Fe, Mg, Ca e Mn).

Através da análise de EDS é possível identificar os principais componentes existentes nos geopolímeros: Si e Al, em maiores proporções e, pequenas quantidades de (Na, Fe e Ca) (RATTANASAK *et al.*, 2009).

A figura 4.13 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação 500 X do geopolímero 9 em A) e do geopolímero 4 em B).

Figura 4.13:Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero 9 aumento 500x; B) Geopolímero 4 aumento 500x

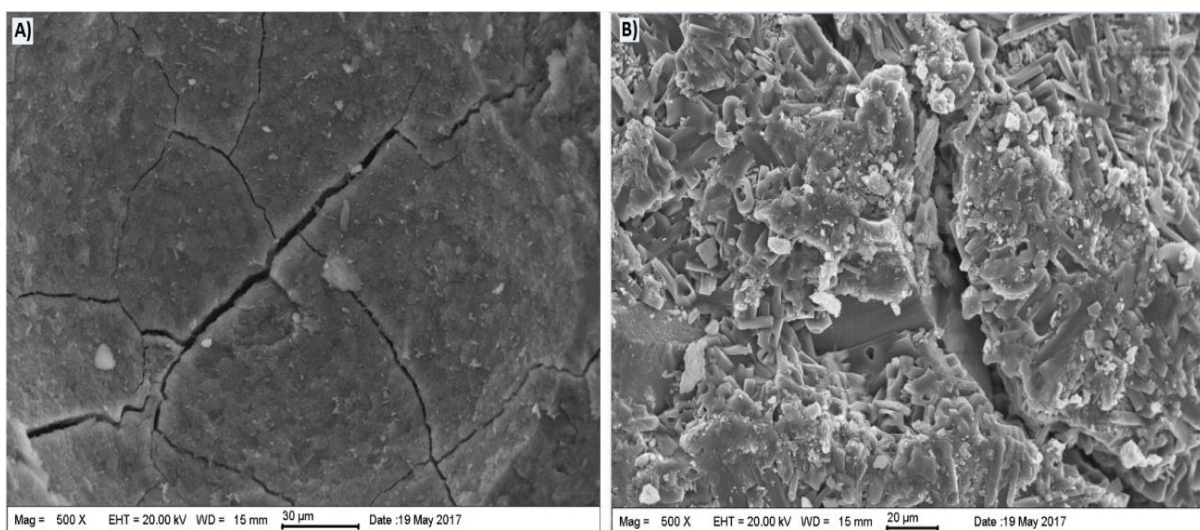
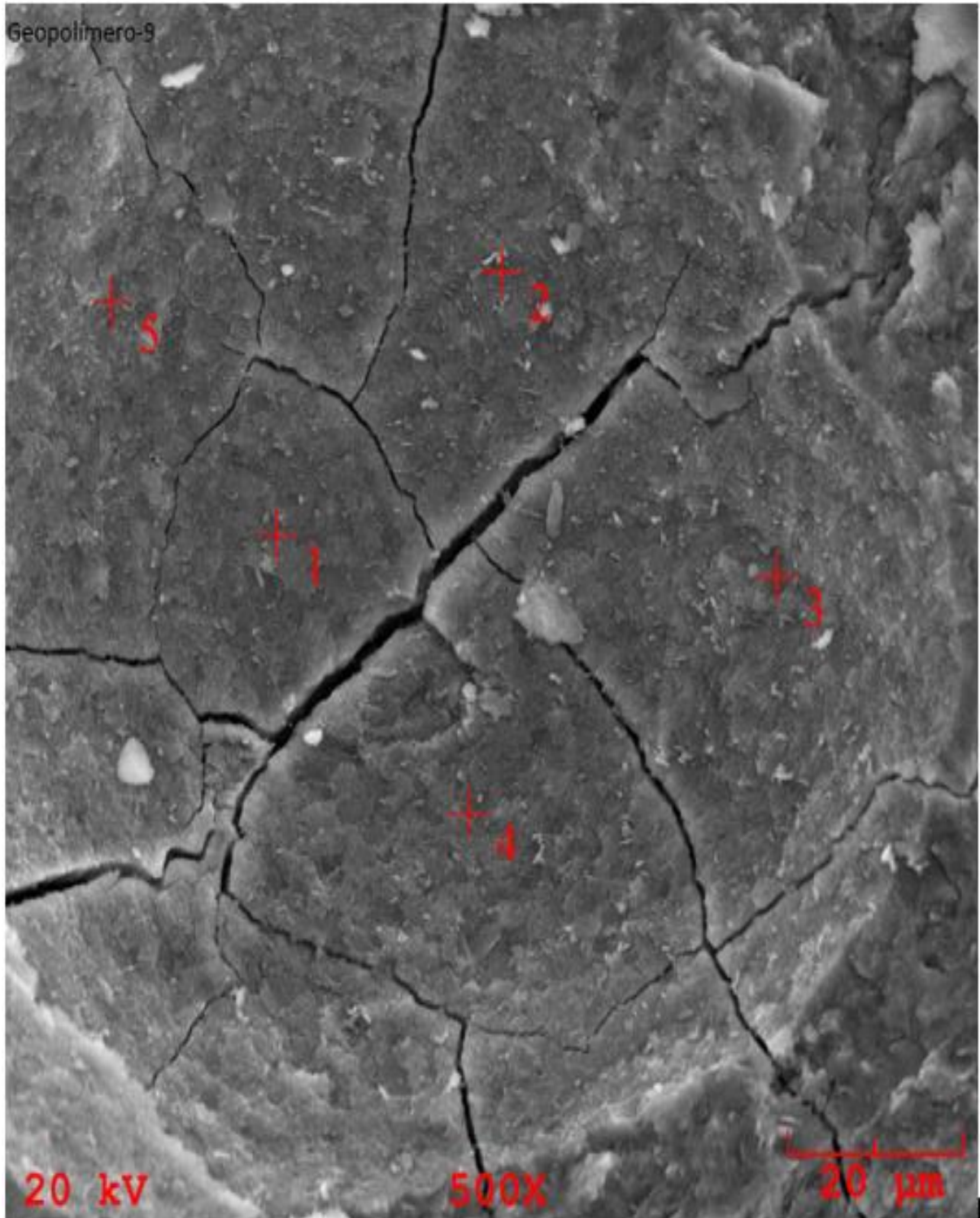


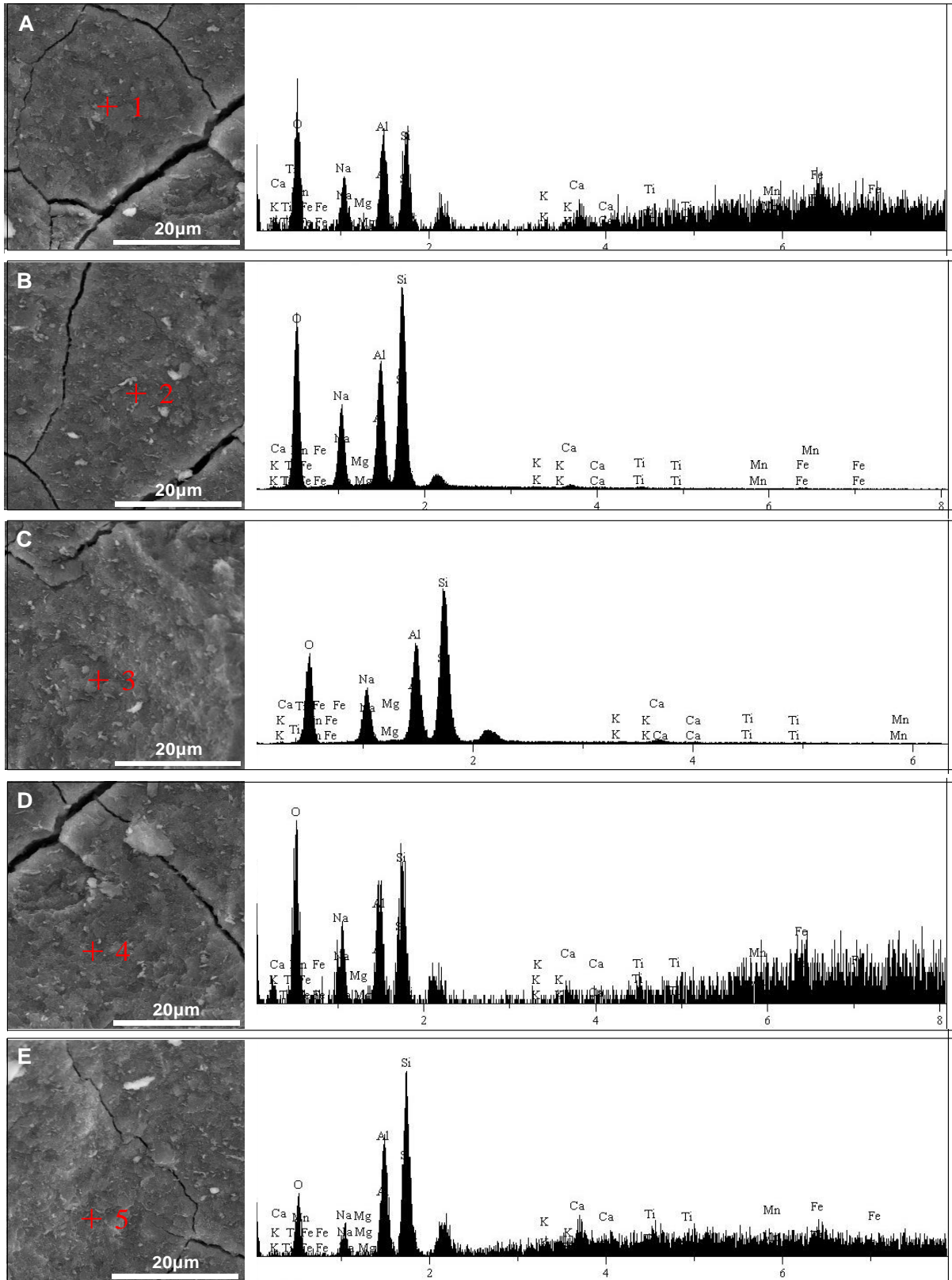
Figura 4.14 apresenta micrografias obtidas em MEV, após a ativação da mistura do geopolímero 9, com suas respectivas regiões demarcadas.

Figura 4.14: Geopolímero 9, após a ativação da mistura com 5 fraturas demarcadas, com aumento de 500x



A figura 4.15 mostra a análise quantitativa por EDS (obtida por 5 regiões demarcadas com diferentes fraturas e em todas uma ampliação de 500x).

Figura 4.15: Análise quantitativa por EDS, com regiões demarcadas



4.5 DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros apresentam diferentes valores de densidade, indicando que ocorreram graus de geopolimerização diferentes.

Skaf (2008) em seus estudos em desenvolvimento de geopolímeros a base de metacaulim curado com tratamento térmico, encontrou valores de densidade na faixa de 1,3 a 1,7 g/cm³. Já por sua vez Wang e Cheng (2003) encontraram valores de densidade no intervalo de 1,4 a 1,7 g/cm³.

A densidade do geopolímero está ligada ao seu grau de geopolimerização. Quanto maior o grau de geopolimerização maior será a densidade.

Os materiais sintetizados nessa pesquisa estão de acordo com os dados obtidos na literatura, apresentando valores de densidade semelhantes.

A tabela 4.9 apresenta o resultado de densidade para os geopolímeros 2, 7 e 9 Sintetizados a 10 molar de silicato de sódio e 15 molar de hidróxido de sódio.

Tabela 4.9: Densidade dos Geopolímeros

Geopolímeros	Densidade (g/cm ³)	Desvio Padrão	R. Compressão(Mpa)
2	1,36	0,038	17,82
7	1,69	0,045	34,26
9	1,71	0,063	40

Os valores altos de densidade para os geopolímeros 9 indicam um alto grau de geopolimerização comparado ao 2 e 7, o que confere com os valores de resistência a compressão curados a temperatura ambiente aos 28 dias.

5 CONCLUSÕES

A pesquisa possibilitou o desenvolvimento do geopolímero a base de metacaulim e resíduo industrial que continha aluminossilicatos amorfos em sua composição. O resíduo utilizado foi cinza volante proveniente da queima de carvão mineral. Pela pesquisa a síntese de geopolímero em faixa da razão de Davidovits de 2,5 a 3,23 produziu geopolímeros com maior resistência mecânica à compressão. Os geopolímeros sintetizados a temperatura ambiente com ativador em composição de 15 molar de hidróxido de sódio e 10 molar de silicato de sódio alcalino apresentaram-se como uma possível alternativa para suprir a demanda na área cimentícia, atingindo resistência superior a resistência de concretos convencionais a base de cimento Portland.

Além disso os geopolímeros foram produzidos com baixa emissão de CO₂, quando comparado com cimentos convencionais, o que faz com que contribua com o meio ambiente. Com a caracterização dos geopolímeros sintetizados, foi verificado que a incorporação de cinza volante não prejudica a síntese de geopolímero, podendo esse resíduo ser utilizado na produção.

As pesquisas realizadas com cinza volante e metacaulim, com razão de Davidovits de 2,65, ao serem ativados com soluções compostas de hidróxido de sódio de 5, 15, 30 e 40 mols / l e silicato de sódio 10 Molar, apresentam resultados satisfatórios. No entanto, os melhores resultados foram conseguidos nas amostras elaboradas com 5 e 15 mols/l na mistura alcalina, pois ao ativar a matéria prima com essa solução, a reação foi rápida e as características dos geopolímeros estão de acordo com os parâmetros encontrados na literatura.

Nos ensaios de resistência a compressão dos geopolímeros, foi possível observar que em todas as amostras, quanto maior o tempo de cura, maior a resistência mecânica dos materiais. Os ensaios foram analisados em triplicata com 12 horas, 7 dias e 28 dias de cura, todos os resultados foram curados a temperatura ambiente.

Através das micrografias no MEV foi possível notar que, nas amostras do geopolímero 9 sintetizadas com 15 mols / l na mistura dos ativadores, a matriz ficou mais densa e homogênea, com menos rachaduras e porosidades.

Pelos resultados dos ensaios reológicos o melhor modelo que representou os geopolímeros 2, 7 e 9 foi o de Herschel-Bulkley.

A pesquisa conclui que os materiais sintetizados com cinza volante classe C e metacaulim estão aptos para sofrer ativação alcalina e possuem grande potencial para a produção de materiais geopoliméricos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Avaliar o comportamento de geopolímero com outros resíduos silicoaluminatos; entre eles: Lama vermelha, escória de alto forno.

- Realizar estudo de argamassa geopoliméricas com mistura chamota (resíduo de cerâmica vermelha) e resíduo da construção civil.

-Realizar estudos com outras bases alcalinas e também com diferentes temperaturas de cura.

-Realizar estudo com diferentes argilas da região, com diferentes temperaturas de calcinação + cinza pesada ou escória de alto forno.

REFERÊNCIAS

- ARDANUY, M.; CLARAMUNT, J.; T. FILHO, R. D. T. Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research, **Constr. Build. Mater.** n. 79, p.115–128, 2015.
- ATIS, C. D.; GORUR, E. B.; KARAHAN, O.; BILIM, C.; LIKENTAPAR, S.; LUGA, E. Very high strength (120 MPa) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount, heat curing temperature and heat curing duration, **Constr. Build. Mater.** v.96, p.673–678, 2015.
- AL-MAJIDI, L.; MOHAMMED H.; ANDREAS, L.; ANDREW C.E.; STEVE M. Development of geopolymer mortar under ambient temperature. **Construction and Building Materials**, p.198-211, may. 2016.
- BAN, C.C.; PART, W.K.E.; MAHYUDDIN, R. The hybridizations of coal fly ash and wood ash for the fabrication of low alkalinity geopolymer load bearing block cured at ambient temperature. **Construction and Building Materials**, p. 41-55. 2015.
- BELL, J.L.; GORDON, M.; KRIVEN, W.M. use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins. **Ceram. Eng. Sci. Proc**, v. 26 p. 407–413. 2005.
- BOBICKI, E.R. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302-320, 2012.
- BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. Proceedings of the 2nd Int. Synposiun of Non-tradition **Cement and Concrete**, ed. by Bilek and Kersner, p. 25-35. 2005.
- CHINDAPRASIRT, P.; CHAREERAT T.; SIRIVIVATNANON V. workability and strenght of coarse high calcium fly ash geopolymer. **Cement e Concrete Composites**, v. 29 p 224-229. 2007.
- COSTA, R. C. C. Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr VI. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, n. 9, p. 1116-1120, Sept. 2010.
- CYR, M. C.; LEGRAND, M. Mouret, Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, **Cem. Concr. Res.** v. 30. p. 1477-1483. 2010.
- CASTRO-GOMES, J.P.; SILVA, A.P.; CANO, R.P.; DURÁN SUAREZ, J.; ALBUQUERQUE, A. Potential for reuse of tungsten mining waste-rock in technical-artistic value added products. **J. Clean. Prod**, v. 25 p. 34 - 41. 2012.
- CIOFFI, R.; MAFFUCCI, L.; SANTORO, L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. **Resour Conserv Recy**, v. 40, p. 27–38. 2003

DASSEKPO, J. B. M.; ZHA, X.; ZHAN, J. Synthesis reaction and compressive strength behavior of loess-fly ash based geopolymers for the development of sustainable green materials. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 491-500. 2017.

DAVIDOVITS, J. Application of Ca-based Geopolymer With Blast Furnace Slag, a Review. Geopolymer Institute. In.: **Proceedings**. INTERNATIONAL SLAG VALORISATION SYMPOSIUM, 2. Saint-Quentin, França, 2011.

DAVIDOVITS, J. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications**. Geopolymer Conference, 2002a.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Chemistry and Sustainable Development. The Poly(sialate) Terminology : a Very Useful and Simple Model for the Promotion and Understanding of Green-Chemistry. In: Davidovits, J. (Ed.), **Proceedings** of the World Congress Geopolymer, 28 June–1 July, p. 9–15, Saint Quentin, France, 2005.

DAVIDOVITS, J. properties of geopolymer cements. P.V. Krivenko (Ed.), Proceedings of the First International Conference on Alkaline **Cements and Concretes**, Ukraine, p. 131–149. 1994.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer Chemistry e Application**. 2nd. ed. Saint-Quentin, France: Institut Geopolymere, 2008. cap. 1, p. 9

DAVIDOVITS, J. 2011. **Geopolymer Chemistry and Applications**. 3rd ed. , Saint-Quentin, France : Institut Geopolymere. 2011.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer: Chemistry and Applications, second ed., **Institut Geopolymere**, St-Quentin. 2008.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin – A critical review, Elsevier-Geopolymer **Institute Virtual Special Issues**. 2015

DIFFOA, B.B. K., B, ELIMBI, A., MANGAC, J. D., KOUAMO., H. T. Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers, **Journal of Asian Ceramic Societies**. v. 3, p. 130-138. 2015.

DUAN, P.; YAN, C.J.; LUO, W.J.; ZHOU, W. A novel surface waterproof geopolymer derived from metakaolin by hydrophobic modification, **Mater. Lett**, v. 164, p. 172–175. 2016.

DUXSON, P. et al., Geopolymer technology: the current state of the art, **J. Mater. Sci**. p. 2917–2933. 2007.

DUXSON, P.; FERNANDEZ, J.A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J.S.J. ‘The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete’. **Mater. Sci**. 42 2917–2933. 2007.

DUXSON, P.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; MALLICOAT, S.W.; KRIVEN, W.M.; DEVENTER, J.S.J. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 269, p. 47–58. 2005.

DUXSON, P. G.C.; LUKEY, J.S.J.; VAN DEVENTER, thermal conductivity of metakaolin geopolymers used as a first approximation for determining gel interconnectivity . *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45 p. 7781–7788. 2006.

DUXSON, P. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. advances in geopolymer science e technology. **Springer Science Business**. 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Composition and Microstructure of Alkali Activated Fly Ash Binder: Effect of the Activator. **Cement And Concrete Research**, Madrid, v.29. p.1204-1209, May. 2005.

FRÍAS, M. Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: influence of the activation process, **Appl. Clay Sci**, v. 56 p. 48-52. 2012.

GARCÍA-LODEIRO, A.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems. **Cem. Concr. Res.** v. 37 p. 175–183. 2007
J. DAVIDOVITS, geopolymers-inorganic new materials, *j. therm. anal.* 37 (8) (1991) p 1633–1656.

GAVRONSKI, J.D. **Mineral Coal and Renewable Energies in Brazil**. Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 2007.

GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Structure, design and applications of geopolymeric materials. In: 3rd International Conference. **Deformation Processing and Structure of Materials**. p. 1-8. Serbia. 2007.

GRÄFE, M.; POWER, G.; KLAUBER, C. Bauxite residue issues: III., alkalinity and associated chemistry. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, n. 1/2, p. 60-79, 2011.

HUSEIEN, G.F.; JAHANGIR, M.; MOHMMED, I.; MOHD, W.H. “Influence of different curing temperatures and alkali activators on properties of GBFS geopolymer mortars containing fly ash and palm-oil fuel ash. **Construction and Building Materials**, p. 1229-1240, 2016.

KAI-TUOWANG, Y. H.; XIAO-LING, S.; XUE-MIN, C. Effects of the metakaolin-based geopolymer on high-temperature performances of geopolymer/PVC composite materials. **Applied Clay Science**, p. 586-592. 2015.

KOMMITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. **Minerals Engineering**. p. 20. 2007.

MARK, J.E.; ALLCOCK, H.R.; WEST, R. **Inorganic polymers**. 2a ed. Nova York: Oxford University Press, p. 2005. 2005.

LYON, R.E.; BALAGURU, P.N.; FODEN, A.; SORATHIA, U.; J. DAVIDOVITS, M. DAVIDOVICS, (1997). fire-resistant aluminosilicate composites. **fire mater**. v.21, n.2 1997. p. 67–73.

MICHAL, X.; ZHANG, Z.H.; WANG, A.G. The transition of fly ash-based geopolymer gels into ordered structures and the effect on the compressive strength. **Constr. Build. Mater**. v. 104, p. 25–33. 2016.

MARCIN, M.; SISOL, M.; BREZANI, I. 2016. Effect of slag addition on mechanical properties of fly ash based geopolymers. **Procedia Engineering**, v. 151, p. 191–197. 2016.

MEDRI, V.; FABBRIO, S.; DEDECEK, J.; SOBALIK, Z.; TVARUZKOVA, Z.; VACCARI, A. Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization. **Appl. Clay Sci**, v. 50, p. 538–545. 2010.

MIRANDA, J.M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; GONZÁLEZ, J.A.; PALOMO, A. corrosion resistance in activated fly ash mortars. **Cem. Concr. Res**, v. 35 p. 1210–1217. 2005.

MUNTINGH, Y. et al. **durability and diffusive behaviour evaluation of geopolymeric material**, M.Sc. Thesis, University of Stellenbosch, South Africa, 2007.

NARAYANAN, A.; SHANMUGASUNDARAM, P. An Experimental Investigation on Flyash-based Geopolymer Mortar under different curing regime for Thermal Analysis. **Energy and Buildings**. v. 138, p. 539-545. 2017.

NATH, S.K.; MAITRA, S.; MUKHERJEE, S.; SANJAY, K. Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 111 p. 758-765. 2016.

NILI, M.; EHSANI, A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and sílica fume, **Mater. Des**. v. 75. p. 174-183. 2015.

NATH, P.; SARKER, K. Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition, **Constr. Build. Mater**. v. 66 p. 163–171. 2014.

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H. Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete. Conference on **Constitution and Building Technol International**. p. 15. 2014.

OKOYE, F.N.; DURGAPRASAD, J.; SINGH, N.B. Effect of silica fume on the mechanical properties of fly ash based-geopolymer concrete, **Ceram. Int**, v. 42, p. 3000–3006. 2016.

PALACIOS M.; PUERTAS F. “effect of superplasticizer and shrinkage-reducing admixtures on alkali-activated slag pastes and mortars”. **Cement and Concrete Research**. v. 35 p. 1358–1367. 2005.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.W.; BLANCO, M.T. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. **Cement and Concreto**, Elsevier A ciencia Ltda, p. 1323-1329. 1999.

PATRICKN, L.; KAI, T.; QINGTANG, U.C.; XUE, M. Recent development soninorganic polymers synthesisand applications. **Ceramics International**, p. 15142-15159. 2016

PALOMO, M.T.; BLANCO-VARELA, M.L.; GRANIZO, F.; PUERTAS, T.; VAZQUEZ, M.W.(1999). Chemical stability of cementitious materials on metakaolin. **Cem. Concr. Res.** v.29, n.7, p. 997–1004, 1999.

PINTO T. A., **Novos Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina**. Construção Magazine. 2004. Tese (Doutorado) da Universidade de Minho, Portugal 2004.

PONTIKES, Y. Effect of firing temperature and atmosphere on sintering of ceramics made from Bayer process bauxite residue. **Ceramics International**, Faenza, v. 35, n. 1, p. 401-407, 2009.

POWER, G.; GRAFE, M.; KLAUBER,C. Bauxite residue issues: I., current management, disposal and storage practices. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v.108, n. 1/2, p. 33-45, 2011.

RATTANASAK U.; CHINDAPRASIR, P.T. Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. **Minerals Engineering**. v .22, n. 12. 2014.

REES, C.A.; PROVIS, J.L.; LUKEY, G.C.; VAN, D.J.S. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.318 p. 97-105. 2014

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras**. Fundamentos. São Paulo: Editora Edgard Blücher , 1975. v. 1. p. 340.

SANTA, R.A.B.; BERNARDIN, A.M.; RIELLA, H.G.; KUHNEN, N.C. Geopolymer synthetized from bottom coal ash and calcined paper. **Journal of Cleaner Production**, p. 302-307, 2013.

SALEHI, S.; KHATTAK, M. J.; BWALA, A. H.; KARBALAEI, F. S. Characterization, morphology and shear bond strength analysis of geopolymers: Implications for oil and gas well cementing applications. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 38, p. 323-332. 2017.

SALIH, M. A.; ABANG, A. A. A.; FARZADNIA, N. Characterization of mechanical and microstructural properties of palm oil fuel ash geopolymer cement paste. **Constr Build Mater**. v.65, p. 592–603. 2014.

SOUTSOS, M., BOYLE, A.P., VINAI, R., HADJIERAKLEOUS, A., BARNETT, S.J. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Constr. Build. Mater**, v. 110, p. 355–368. 2016.

SILVA, F. J.; THOMAZ, E. C.; DIAS, D. P.; OLIVEIRA, M.C.; THAUMATURGO, C. **Cimento Polimérico Inorgânico para Aplicações Cívicas**. Instituto Militar de Engenharia, 2010

SHVARZMANA, A.; KOVLER, K.; GRADER, G.S.; SHTER, G.E. The effect of dehydroxylation/ amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. **Cem. Concr. Res.**, v. 33. p. 405–416. 2003.

SIYAL, A. A.; KHAIRUN, A.A.; ZAKARIA, M.E.; LUKMAN, I. Geopolymerization Kinetics of Fly Ash Based Geopolymers Using JMAK Model. **ceramics international**. p. 120-160, July. 2016.

TEMUJIN, J.; WILLIAMS, R.P.; RIESSEN, A. Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. **J. Mater. Process. Technol**, v. 12. p. 5276–5280. 2009.

TORGAL, F.P.; JALALI, S. Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Durabilidade e Desempenho Ambiental. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.15, p.1-9, 2010.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. C.; JALALI, S. Alkali-Activated Binders: A Review Part 1. Historical Background, Terminology, Reaction Mechanisms and Hydration Products. **Construction and Building Materials**, p. 1305–1314. 2008.

TCHAKOUTE, H. K.; RÜSCHER, C. H.; DJOBO, J.N.Y.; KENNE, B.B.D.; NJOPWOUO, D. Influence of gibbsite and quartz in kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymer cements, **Appl. Clay Sci**, v. 107, p. 188–194. 2015.

VAN JAARSVELD, J.G.S.; VAN DEVENTER, J.S.J. The potential use of geopolymer materials to immobilise toxic metals. **Theory and applications**, 2005

XIE, J.; KAYALI, O. Effect of initial water content and curing moisture conditions on the development of fly ash-based geopolymers in heat and ambiente temperature, **Constr. Build. Mater**, 2014

WANG, M.R., JIA D.C, HE, P.G., ZHOU, Y., LETT, M., LETT. Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer. **Materials Letters**, v. 64, p. 2551–2554. 2010.

WAN, Q.; FENG, R.; SHAOXIAN, S.; DIANA, F.; CHOLICO-GONZALEZ, E.; NOEMÍ, L. O. Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand. **Cement and Concrete Composites**, v. 80 p. 115-122 mar. 2017.

WANG, S. et al. Chemosphere Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Oxford ,v. 72, n. 11, p. 1621-1635, Aug. 2008.

WANG, H.L.I.; YAN, F. reduction in wear of metakaolinite-based geopolymer **composite through filling**, v. 258. p.1562–1566. 2005.

YANG, T. X.; YAO, Z. Z. Geopolymer prepared with high-magnesium nickel slag: characterization of properties and microstructure, **Constr. Build. Mater.** v. 59 p. 188-194. 2014.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K. Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers. AMIREG International Conference, 3rd: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 2009.

ZHANG, H.Y.; KODUR, V.Q.I.; CAO, L.; WU, B. 2014. Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications, **Constr. Build. Mater.** v. 55, p. 38–45. 2014.

ZHANG, J.H.E.; YAN, W.; YI-PING, M.; JIN, C.; XUE-MIN. Synthesis of a selfsupporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture. **Mater. Lett** ,v.116, p 167–170. 2014.

ZHANG, Z.; LIANGFENG L.; XUE M.; HAO W. Compositional, microstructural and mechanical properties of ambient condition cured alkali-activated cement. **Construction and Building Materials**, v. 113. p. 151-165. 2016.

ZHANG, Z.; LIANGFENG, L.; XUE M.; HAO, W. Compositional, microstructural and mechanical properties of ambient condition cured alkali-activated cement. **Construction and Building Materials**, v 113. 2016.

ZHIHUA, P.; DONGXU, L.; JIAN, Y.; NANRU, L. Properties and microstructure of the hardened alkali-activated red mud–slag cementitious material, **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 1437-1441, 2013.

ZIVICA, V. effects of type and dosage ofalkaline activator and temperature on the properties of alkali-activated slag admixtures, **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 1463–1469. 2007

ZHU, H. Z.; ZHANG, Y.; ZHU, L. T. Durability of alkali-activated fly ash concrete: chloride penetrationin pastes andmortars. **Constr. Build.Mater.** v. 65, p. 51–59. 2014.