



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA

WOSHINGTON DA SILVA BRITO

USO DE RESÍDUO CAULINS DA AMAZÔNIA PARA A
PRODUÇÃO DE PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS
UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

Belém-PA
Abril de 2024



USO DE RESÍDUO CAULINS DA AMAZÔNIA PARA A PRODUÇÃO DE PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

WOSHINGTON DA SILVA BRITO

Defesa da Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, como requisito necessário à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza


Belém-PA
Abril de 2024

“USO DE RESÍDUO CAULINS DA AMAZÔNIA PARA A PRODUÇÃO DE PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL”


Woshington da Silva Brito

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

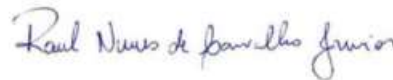
Aprovada por:

 Documento assinado digitalmente
EDUARDO DE MAGALHAES BRAGA
Data: 28/05/2024 11:52:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga
(Orientador – PRODERNA/UFPA)

 Documento assinado digitalmente
JOSE ANTONIO DA SILVA SOUZA
Data: 08/05/2024 12:46:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(Coorientador – PRODERNA/UFPA)




Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(Membro Interno – PRODERNA/UFPA)

 Documento assinado digitalmente
ALCEBIADES NEGRAO MACEDO
Data: 30/05/2024 00:18:56-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macedo
(Membro Externo ao Programa – PPGEC/UFPA)

 Documento assinado digitalmente
DEIBSON SILVA DA COSTA
Data: 28/05/2024 17:14:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Deibson Silva da Costa
(Membro Externo ao Programa – FEMat/Campus Ananindeua/UFPA)

 Documento assinado digitalmente
ALAN CAVALCANTI DA CUNHA
Data: 28/05/2024 14:20:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alan Cavalcanti da Cunha
(Membro Externo à Instituição – PPPGCA/UNIFAP)

Belém, PA - Brasil
Abril de 2024

B862u Brito, Woshington da Silva.
Uso de resísuo caulins da amazônia para produção de
precursores geopoliméricos utilizados na industria da construção
civil / Woshington da Silva Brito. — 2024.
137 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga
Coorientador(a): Prof. Dr. José Antonio da Silva Souza
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.

1. GEOPOLÍMERO. 2. CINETICA DE CONVERSÃO. 3.
CIMENTO. 4. CINZA VOLANTE. 5. PLACAS
GEOPOLIMÉRICAS. I. Título.

CDD 620.11

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a 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. Dr. **José Antônio da Silva Souza** pelos ensinamentos, incentivos, paciência, dedicação, confiança, apoio, colaboração e amizade que foram fundamentais à realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Romulo Simões Angelica** por todas as orientações e incentivo.

Ao Prof. Dr. **Eduardo de Magalhães Braga** por todas as orientações e incentivo.

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

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

Aos amigos da física **Abel Galvão** e **Sanderlei Lima** pelo apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof^o Dra. **Augusta Maria** pelo incentivo e ensinamentos.

Ao Prof^o. 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.

A Grande secretária e amiga do PRODERNA **Syglea Rejane Vieira** por toda ajuda e dedicação nos momentos que mais precisei.

Ao amigo Mestre em engenharia civil **Maurílio Pimentel** pela contribuição nos ensaios de resistência a compressão.

Aos amigos da Engenharia Química **Elizeu Conceição, Cristiano Conceição e Roberval Silva** pelo apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

A minha família em especial a minha mãe **Maria Silva**, meu filho, **Lucas Brito**, minha irmã **Wellen Brito**, minha avó **Francisca Brito**, aos meus tios **Izaias Brito, Marlene Brito e Carlos Brito** e a minha Esposa **Raquel Pacheco** pelo apoio e compreensão nos momentos em que estava desenvolvendo a tese.

A pesquisadora **Rozineide Boca Santa** e ao prof. Dr. **Humberto Riella** da UFSC pelo apoio no desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta no desenvolvimento da tese

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais. (D.Eng.)

USO DE RESÍDUO CAULINS DA AMAZÔNIA PARA A PRODUÇÃO DE PRECURSORES GEOPOLIMÉRICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

Woshington da Silva Brito

April/2024

Orientador: Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Resumo

A região do rio Capim (Nordeste do Estado do Pará), por suas grandes reservas de caulim para a cobertura de papel, destaca-se nacionalmente. A extração do minério ocorre em média a 20 metros de profundidade, recoberto por sedimentos argilo-arenosos da formação barreiras e de um nível de caulim duro, também conhecido como caulim Flint ou semi-Flint (Ferruginoso), considerado resíduo em função do teor elevado de ferro o que inviabiliza sua aplicação para cobertura. A pesquisa tem como objetivo principal abordar o desenvolvimento dos geopolímeros sintetizados a temperatura ambiente partir de resíduos de extração de beneficiamento de caulins, bem como avaliar suas propriedades e aplicações em placas geopoliméricas de alto relevo. Os Geopolímeros são álcalis amorfos, tridimensionais sintetizado por meio de um precursor (aluminossilicato) em meio alcalino. Essa síntese pode ser derivada de argilas calcinadas, caulins calcinados, resíduos industriais, cinza volante e outros aluminossilicatos. A cinza volante gerada nas

caldeiras do processo Bayer em condições de 900 °C e 120KPa foi também utilizada como fonte de aluminossilicato na reação de geopolimerização. Para aumentar a reatividade da reação foi avaliado o uso de caulim Soft e caulim Flint e semi-flint(ferruginoso) calcinados em diferentes temperaturas (450, 550, 650 ,700 e 800 °C).E, também em diferentes tempos de calcinação(15,30,60,90 e 120 minutos) . O Hidróxido de sódio (NaOH, 5-40 M) e silicato de sódio (Na_2SiO_3 , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$) como meio alcalino da reação. Os resíduos foram caracterizados por métodos de análise de fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). E, também foram realizados ensaios de resistência à compressão nas amostras geopoliméricas para avaliar o grau de polimerização, uma vez que quanto mais polimerizada estiver a estrutura, maior será a resistência. Para o geopolímero a base de (caulim soft e cinza volante), o melhor resultado foi obtido para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,65 a 3,04. Para o geopolímero a base de (caulim Flint e cinza volante) o melhor resultado foi para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,95 e 3,57. O melhor resultado em relação a composição da mistura e desempenho mecânico a compressão foi para o geopolímero a base de (metacaulim ferruginoso e cinza volante) obtidos com razão de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em uma proporção de 2,88 e 3,54. A placa cerâmica geopolimérica obtida se mostrou adequada em relação a resistência mecânica a compressão e, também foi sintetizada com matéria prima que contamina o meio ambiente, pois é considerado resíduo de caulim pelo teor de ferro elevado.

Palavras-Chave: Geopolímero; Cinética de conversão; Cimento; Resíduo Industrial, Cinza Volante e Placas geopoliméricas.

Abstract of a thesis presented to PRODENA/UFPA as part of the requirements necessary for obtaining the degree of Doctor of Natural Resource Engineering. (D.Eng.)

USE OF THE RESIDUE OF KAOLINS FROM THE AMAZON FOR THE PRODUCTION OF GEOPOLYMERIC PRECURSORS USED IN THE CONSTRUCTION INDUSTRY

Woshington da Silva Brito

April/2024

Adviser: Prof. Dr. Eduardo de Magalhães Braga

Coadviser: Prof.Dr. José Antônio da Silva Souza

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

Abstract

The region of the Capim River (Northeast of the State of Pará), due to its large reserves of kaolin for covering paper, stands out nationally. The extraction of the ore occurs on average at a depth of 20 meters, covered by clayey-sandy sediments from the barrier formation, and from a level of hard kaolin, also known as flint or semi-flint kaolin(Ferruginous), considered stable depending on the content high iron content, which makes its application for roofing unfeasible. The research aims to address the development of geopolymers synthesized from waste containing aluminum silicate. Geopolymers are amorphous, three-dimensional alkalis. Aluminosilicate binder materials synthesized from alkaline activation of clays, calcined clays, calcined kaolin, minerals, industrial waste, fly ash and other aluminosilicates. The fly ash generated in the Bayer process boilers under conditions of 900 °C and 120KPa was also used as a source of aluminosilicate in the geopolymerization reaction. To increase the reactivity of the reaction, the use of soft kaolin and flint and semi-flint(ferruginous) kaolin calcined at different temperatures(450,550,650, 700 and 800 °C) was evaluated. And, also

at different calcination times(15,30,60 ,90 and 120 minutes). Sodium hydroxide (NaOH, 5-30 M) and sodium silicate (Na_2SiO_3 , $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.2$) as alkaline reaction medium. The residues were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). And, compressive strength tests were also carried out on the geopolymeric samples to evaluate the degree of polymerization, since the more polymerized the structure is, the greater the resistance. For the geopolymer based on (soft kaolin and fly ash), the best results were obtained for the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 2.65 and 3.4. For the geopolymer based on (flint kaolin and fly ash) the best result was for the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 2.95 and 3.57. The best results for the geopolymers based on (ferruginous metakaolin and fly ash) were obtained with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 2.88 and 3.54. The geopolymeric ceramic plate obtained showed satisfactory performance in relation to mechanical resistance to compression and was also synthesized with raw material that contaminates the environment, as it is considered kaolin residue due to its high iron content.

Keywords: Geopolymer; Cement; conversion kinetics; Industrial Waste, Fly ash and geopolymer plates.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 CONTEXTO GERAL	1
1.2 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	2
1.3 INOVAÇÃO E INEDITISMO	4
1.4 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	5
1.4.1 Objetivo geral	5
1.4.2 Objetivos específicos.....	5
1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	6
CAPÍTULO 2	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 GEOPOLÍMEROS	7
2.2.1 Estrutura e propriedades dos geopolímeros.....	13
2.2 A GEOPOLIMERIZAÇÃO	17
2.3 MATÉRIAS-PRIMAS QUE PODEM SER UTILIZADAS	20
2.3.1 Cinzas Volantes	20
2.3.2 Metacaulim	22
2.3.3 Caulim Flint.....	24
2.4 ATIVADORES ALCALINOS	26

2.4.1 Silicato de sódio (Na_2SiO_3)	28
2.5 INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA NA RESISTÊNCIA MECÂNICA, TEMPERATURA E TEMPO DE CURA	28
2.6 REOLOGIA.....	30
2.6.1 Tensão limite de escoamento	31
2.6.2 Viscosidade	31
2.6.3 Modelos reológicos	32
2.7 REOLOGIA DOS GEOPOLÍMEROS	34
2.8 INFLUENCIA DO TEOR DE FERRO NOS PRECURSORES DE FORMAÇÃO DO GEOPOLÍMERO	36
2.9 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS.....	38
CAPÍTULO 3	42
MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	42
3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS	42
3.1.1 Matérias primas que se concentram os silicoaluminatos.....	42
3.1.2 Ativadores Alcalinos: Hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3).....	45
3.1.3 Equipamentos e Vidrarias.....	45
3.2 MÉTODOS.....	47
3.2.1. Cinza volante	47
3.2.2 Preparação do Metacaulim	47

3.2.3 Caulim Soft.....	48
3.2.4 Caulim Flint ou Semi-Flint.....	48
3.2.5 Caulim ferruginoso	49
3.2.6 Método de processamento e obtenção do metacaulim	50
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DO GEOPOLÍMERO.	51
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	52
3.3.2 Preparações das amostras pelo método pó	52
3.3.3 Fluorescência de raios X (FRX)	52
3.3.4 Condições de análise	53
3.3.5 Preparação da amostra.....	53
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
3.3.7 Descrição das análises	54
3.3.8 Análise granulométrica.....	54
3.3.9 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG).....	54
3.4 SÍNTESES DOS GEOPOLÍMEROS	55
3.5 GEOPOLÍMERO CAULIM FLINT E CINZA VOLANTE.....	56
3.6 GEOPOLÍMERO CAULIM FERRUGINOSO E CINZA VOLANTE	58
3.7 GEOPOLÍMERO CAULIM SOFT E CINZA VOLANTE	60
3.8 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE PLACAS CERÂMICAS DE ALTO RELEVO	65

CAPÍTULO 4	67
RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS GEOPOLÍMEROS.....	97
4.2 MODELO REOLÓGICO	99
4.2.1 Curvas de fluxos em que os modelos reológicos foram ajustados	99
4.2.2 Ensaio de Resistência à Compressão	102
4.2.3 Análise de Resistência a Compressão	106
4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS GEOPOLÍMEROS	116
4.3 DENSIDADE DOS GEOPOLÍMEROS	123
CAPÍTULO 5	124
CONCLUSÕES	124
REFERÊNCIAS	126
APÊNDICE	134

Lista de figuras

Figura 2.1. Reações de geopolimerização dos polissialatos.....	12
Figura 2.2:Polissialato:PS, PSS, PSDS.	13
Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.	14
Figura 2.4: Visualização de cristais de caulinita em microscópio eletrônico de Varredura.....	15
Figura 2.4: Uma visão da ordenação do geopolímero.....	15
Figura 2.5:Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas.....	19
Figura 2.6: Transformação da caulinita em metacaulinita.	23
Figura 2.7: Localização das minas de caulins	25
Figura 2.8: O caulim Flint e Ferruginoso é depositado em uma área livre da mina.....	25
Figura 2.9: Esquema geológico das formações de caulins	26
A Figura 2.10 apresenta os modelos reológicos apresentados na tabela 2.1 de forma gráfica.	34
Figura 2.11:Modelos reológicos: (1) Herschel-Bulkley; (2) Plástico de Bingham; (3) Pseudoplástico; (4) Newtoniano; (5) Dilatante	34
Figura 2.12 - Utilização de geopolímeros em: a) Igreja Dives in Misericórdia em Roma. b) Sede da Air France em Paris.	40
Figura 2.13 – Ilustração do aeroporto de Brisbane.....	41
Figura 3.1: Matérias-primas utilizadas para a produção dos geopolímeros	43
Figura 3.2: Resumo esquemático do procedimento experimental.....	44

Figura 3.3 – Ilustração: a) Prensa SOLDTEST EMIC SSH300. b) e c) Corpos de prova à base de metacaulim ferrítico e cinza volante.....	46
Figura 3.4:Viscosímetro rotacional Modelo Haake VT 550	46
Figura 3.5 Cinza Volante.....	47
Figura 3.6 Caulim Soft	48
Figura 3.7 Caulim Flint	49
Figura 3.8: Caulim Ferruginoso	49
Figura 3.9: Em A mostra o forno mufla; em B o caulim calcinado; O moinho de bolas em C; E em D o Rot-up (modelo PRODUTEST) com as peneiras Tyler ABNT (19,1 mm).	51
Figura 3.10: Placas cimentícias com esmaltação geopoliméricas com alto relevo.	66
Figura 4.1: Análise granulométrica a laser	68
Figura 4.2: Calcinação do Caulim ferruginoso a 700 °C.....	69
Figura 4.3: TG e DTA do Caulim Flint.....	70
Figura 4.4 TG e DTA do caulim ferruginoso	71
Figura 4.5: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Cinza, caulim Ferrítico e caulim Flint e a Figura 4.6: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do geopolimero A, B e C.	72
Figura 4.5: Espectrometria (FTIR) da Cinza, caulim Flint e Ferrítico	72
Figura 4.6: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)..... do geopolimero A, B e C	72
Figura 4.7: DRX do Caulim Soft, Metacaulim em diferentes temperaturas.	74

Figura 4.8: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.....	75
Figura 4.9: DRX do caulim Flint calcinado em diversas temperaturas.....	76
Figura 4.10: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 450 °C	77
Figura 4.10: DRX do Caulim, em diferentes tempos.	77
Figura 4.11: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C.....	78
Figura 4.11: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes temperaturas.	78
Figura 4.12: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C.....	79
Figura 4.12: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	79
Figura 4.13: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C.....	80
Figura 4.13: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	80
Figura 4.14: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C	81
Figura 4.14: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	81
Figura 4.15: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C	82
Figura 4.15: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	82
Figura 4.16: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C	83
Figura 4.16: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	83
Figura 4.17: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C	84
Figura 4.17: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	84
Figura 4.18: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C	85
Figura 4.18: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	85

Figura 4.19: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C	86
Figura 4.19: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	86
Figura 4.20: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C	87
Figura 4.20: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	87
Figura 4.21: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C	88
Figura 4.21: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	88
Figura 4.22: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C.....	89
Figura 4.22: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	89
Figura 4.23: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C.....	90
Figura 4.23: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	90
Figura 4.24: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C.....	91
Figura 4.24: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	91
Figura 4.25: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C.....	92
Figura 4.25: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	92
Figura 4.26: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C	93
Figura 4.26: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.	93
Figura 4.27: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C	94
Figura 4.27: DRX do Metacaulim em diferentes temperaturas.	94
Figura 4.28: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C	95
Figura 4.28: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.	95

Figura 4.29: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C	96
Figura 4.29: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.....	96
Figura 4.30: DRX dos geopolímeros A, B e C.....	98
Figura 4.31: Curvas de viscosidade aparente e tensão versus taxa de cisalhamento.....	99
Figura 4.32: Resistência a compressão.....	102
A Figura 4.33 mostra os Geopolímeros de matriz A-150 com variação da concentração molar de 5 a 30 Molar e o de matriz B, com Metacaulim Ferruginoso com diferentes passantes (Tyler).....	103
Figura 4.33: Geopolímeros de matriz A-150 com 5 a 30 Molar e o de matriz B Metacaulim Ferruginoso com diferentes passantes (Tyler).....	104
Figura 4.34 Geopolímeros de matriz C	105
Figura 4.35 - Analise de resistência dos geopolímeros 100% MCFlint.....	108
Figura 4.36 - Analise de resistência dos geopolímeros CV+MC (A).....	109
Figura 4.36 - Analise de resistência dos geopolímeros CV+MC (B).....	110
Figura 4.37: Concentração molar aos 7 e 28 dias de cura e diferentes dias de cura. ...	113
Figura 4.38: mostra o Geopolímero com diferentes concentrações molares e resistência a compressão para 1 dia, 7 dia e 28 dias de cura.....	114
Figura 4.38: Resistência a compressão para 1 (24h) 7 e 28 dias de cura e diferentes concentrações.....	115
Figura 4.39 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Geopolímero G _D com aumento 500x; Geopolímero G _H com aumento 500x.....	117
Figura 4.40 - EDS do Geopolímero G _D	118

Figura 4.41:Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero B-35 aumento 500x; B) Geopolímero B-150 aumento 500x	119
Figura 4.42 – EDS do geopolímero B-150: a) MEV do geopolímero. b) análise química das regiões demarcadas.	120
Figura 4.43: Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero C aumento 500x; B) Geopolímero B aumento 500x.....	121
Figura 4.44: Geopolímero C, após a ativação da mistura com 5 fraturas demarcadas, com aumento de 500x.....	122

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Fluidos de comportamento newtoniano, pseudoplástico, dilatante e bingham como casos especiais de Herschel-Bulkley.	33
Tabela 2.2: Modelos reológicos.....	33
Tabela 2.1 - Aplicações de materiais geopoliméricos com base na razão Si/Al.	39
Tabela 3.1: Materiais utilizados na síntese e o seu d50.....	55
Tabela 3.2: Formulações utilizando metacaulim flint e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros	57
Tabela 3.3: Concentração molar e proporção das soluções ativadora.....	57
Tabela 3.4: Formulações utilizando metacaulim ferruginoso e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros	59
Tabela 3.5: Concentração dos ativadores	59
Tabela 3.6: Formulações utilizando metacaulim soft e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros	61
Tabela 3.7 Proporção em massa por ativador alcalino.	61
Tabela 3.8: Componente Sistema Particulado.....	64
Tabela 3.9: Variação de temperatura de calcinação	64
Tabela 3.10 Componente do ativador.....	64
Tabela 3.11: Resistência a compressão do geopolímero 100% Resíduo.....	65
Tabela 4.1: Fluorescência de raios -X (FRX).....	67
Tabela 4.2: Modelo Reológico para o geopolímero A	100

Tabela 4.3: Modelo Reológico para o geopolímero B	100
Tabela 4.4: Modelo Reológico para o geopolímero C	101
Tabela 4.5 – Máxima resistência à compressão dos geopolímeros A, B e C.....	106
Tabela 4.6 - Análise de resistência a compressão do Geopolímero 100% Metacaulim Flint.....	106
Tabela 4.7 - Análise de resistência do Geopolímeros CV+MC (A).....	108
Tabela 4.8 - Análise de resistência do Geopolímeros CV+MC (B).....	109
Tabela 4.9: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 7 dias	111
Tabela 4.10: Concentração de hidróxido de sódio com suas resistências aos 28 dias .	111
Tabela 4.11: Geopolímero B com suas resistências mecânicas.....	114
Tabela 4.12: Geopolímero C com suas resistências mecânicas.....	114
Tabela 4.13: Densidade dos Geopolímeros	123

Nomenclatura

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

CF-Caulim Ferruginoso

CCC- Cinética de conversão do caulim

CPS - Corpos de provas

CV-Cinza Volante

DRX-Difração de Raios X

FRX - Fluorescência de Raios X

LAMIGA - Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MK - Metacaulim

EDS - Energia Dispersiva de Raios

PS - Poli(Sialato)

PSS - Poli(Sialato-siloxo)

UFPA – Universidade Federal do Pará

USIMAT- Usina de Materiais

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO GERAL

Atualmente o homem vem buscando meios para manter um equilíbrio entre o desenvolvimento e sustentabilidade, uma vez que o setor da mineração é um dos que mais se utiliza recursos naturais, bem como, minérios extraídos da natureza, muita das vezes com pouco ou nenhuma responsabilidade humana. Tem-se diversos acontecimentos envolvendo catástrofes em indústrias de mineração, e devido isso, compromete a vida do homem na natureza, pois acarretará no desequilíbrio climático, ocorrendo, poluição da água, do ar e dos solos. Neste Sentido, fica evidente que as indústrias químicas e de mineração, necessitam explorar, no entanto, de forma racional, pensando no lado sustentável, reutilizando os resíduos explorados da mineração, e uma das alternativas para reutilização desses resíduos impactantes são as sínteses de novos ligantes e cimentos geopoliméricos que podem ser aplicados na indústria da construção civil. (SANTA,2021).

O Caulim Flint e o Caulim Ferruginoso são considerados resíduos para a indústria de papel, uma vez que se apresentam alto teor de ferro na estrutura do material. Esses resíduos pelo fato de possuírem materiais silicoaluminatos em grande proporção, quando calcinados a uma faixa de temperatura de 550 °C a 850 °C vem, mostrando-se adequado para produção de geopolímeros quando ativado quimicamente com ativador alcalino. (KAZE et al.,2022). Além disso, a composição química é um dos principais fatores para a sua utilização como precursor, pois o metacaulim é um material rico em silicoaluminatos, como também apresenta fácil ativação alcalina (CHEN et al., 2019).

Diante desse contexto, a indústria da mineração, necessita de políticas para ser melhor direcionada no setor da construção civil. 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 do alumínio. E uma proposta interessante para o reaproveitamento de resíduos impactantes são as sínteses de geopolímeros, uma vez que a aplicação desse ligante na indústria da construção civil contribui com o setor socioeconômico ambiental,

pois com a produção de placas ecológicas sintetizados por meio de resíduos de caulins é de certa forma econômica e contribui com as questões sócio ambiental, assunto esse que será muito debatido no COP30 sediado em Belém do Pará.

Diante do exposto acima citado e da necessidade de minimizar a poluição da água, solo e do ar, é de fundamental importância os estudos com o reaproveitamento desses resíduos impactantes ao meio ambiente, para serem usados como matéria prima de novos produtos, uma vez que esses novos produtos, além de contribuir com o meio ambiente, também será aplicado na indústria da construção civil em diferentes segmentos da indústria. (SANTA,2021)

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 metacaulim 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).

1.2 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias, bem como, o uso de novos equipamentos na engenharia moderna, deve-se ao fato de materiais sintetizados e suas aplicações, tanto na substituição dos materiais usuais quanto em novas áreas. Uma proposta interessante que vem sendo estudado e com algumas aplicações são os ligantes geopoliméricos, desde o seu uso na indústria da construção civil como na tecnologia aeroespacial.

Atualmente grande parte do ligante geopolimérico vem sendo usado em substituição ao epóxi nas pistas de aeroportos, uma vez que os geopolímeros são uma alternativa ao cimento Portland, pois são sintetizados a partir de resíduos industriais e

também a temperatura ambiente e contribuindo com o meio ambiente. Silva, 2019 estudou geopolímeros em sua tese de doutorado com reaproveitamento da lama vermelha, obtendo geopolímeros com resistências a compressão de 29,21 MPa e Racanelli, 2022 estudou em sua tese geopolímeros com reaproveitamento de lavagem da bauxita, obtendo resistências mecânicas a compressão de 32,8 MPa, e a tese em estudo com reaproveitamento de resíduos de caulins e cinza volante, obtendo-se resistências a compressão superior a 40 MPa.

Os geopolímeros são considerados uma classe de polímeros inorgânicos, que podem ser obtidos através da ativação de um precursor de aluminossilicatos com uma solução ativadora em condições de temperatura adequadas (SINGH; MIDDENDORF, 2020). Trata-se de um material com grande potencial sustentável, pois no seu processo de produção há menor emissão de CO₂ quando comparado ao cimento Portland. Além disso, sua produção pode ser feita a partir de resíduos industriais, como por exemplo: cinzas volantes, escórias e outros materiais como fonte de aluminossilicatos (SINGH; MIDDENDORF, 2020; KRISHNA et al., 2021; DIAZ; BARRIOS, 2022).

Além disso, os geopolímeros representam um grande avanço na constante tentativa de otimização de materiais, visando sempre obter maior economia de matéria-prima, ocasionando menor custo de produção, porém, sem perda de qualidade do produto final. Ademais, o setor da mineração é um dos que mais cresce no mundo e pensando no meio ambiente e nos impactos gerados por essas extrações minerais, a busca incessante pelo aproveitamento de resíduos por meio de materiais sintetizados, e os polímeros inorgânicos é um dos que merecem destaques nessa busca de novos ligantes.

Apesar dos vários aspectos positivos, os geopolímeros apresentam alguns aspectos negativos, como a formação de eflorescência e subflorescência, as quais podem comprometer não apenas a sua qualidade estética, mas também a sua resistência mecânica (ZHANG et al., 2018; LONGHI et al., 2022; SIMÃO et al., 2021; WU et al., 2022).

Observa-se, contudo, que as relações do homem com o ambiente ao seu redor estão cada vez mais em evidência. De maneira muito mais constante ouve-se falar de novas políticas ambientais e protestos sociais sobre a utilização dos recursos verdes. Devido isso, muitos produtos e equipamentos são produzidos com materiais ligantes

geopoliméricos como, por exemplo, suportes para circuitos impressos, telhado de casas, moldes para concreto, coleite a prova de bala, painéis de automóveis, lanchas, aviões (GAY *et al.*, 2003).

Tais fatos evidenciam a necessidade de as pesquisas atuais atenderem não só aos aspectos econômicos e sociais como também aos ambientais, na busca de um novo conceito de material que leva em consideração não somente desempenho mecânico, custo e disponibilidade, mas também aspectos ambientalmente relacionados, como biodegradabilidade, renovabilidade e uso consciente de energia, acompanhado pela promoção de desenvolvimento econômico e social de uma parcela populacional (AMICO, 2010).

A mineração é uma atividade industrial importante e necessária, embora possa produzir impactos ambientais nas fases de extração, beneficiamento, refino, fechamento de mina e estocagem de resíduos em barragens a montante. Ela tem sido considerada uma atividade que causa problemas de poluição sonora, da água e do ar, erosão e subsidência do terreno. Também têm sido associadas à mineração questões sociais, como: conflitos pelo uso do solo, depreciação de imóveis circunvizinhos, geração de 21 áreas degradadas e transtornos ao tráfego urbano. No contexto urbano, os impactos da mineração são agravados pela proximidade entre áreas mineradas e aquelas habitadas. É o caso das vibrações, ruídos e dos impactos visuais causados pelos altos volumes de rocha e terra movimentadas (SOUZA, 2010).

1.3 INOVAÇÃO E INEDITISMO

Esse estudo, apresenta uma relevância imprescindível pelo fato da utilização de Caulim Ferruginoso e/ou Ferrítico e, também caulim Flint, uma vez que foi utilizado a calcinação da matéria prima caulim em diferentes tempos e temperaturas de calcinação. Deste modo a formulação de um cimento geopolimérico a partir de um rejeito industrial e o subproduto residual do caulim. Para este caso, o estudo aborda o desenvolvimento de um geopolímero a partir de formulações elaboradas com Caulim Soft + Flint e Ferruginoso com a incorporação da cinza volante. A originalidade da formulação da mistura estratégica entre os componentes nas condições de processamento.

Dessa maneira, buscou-se verificar qual a maior resistência mecânica alcançada pelo ligante obtido, assim como avaliar as estruturas geopoliméricas no estado endurecido e, também verificar o melhor modelo matemático que se ajustou no estado fresco da pasta. As caracterizações realizadas buscaram elucidar as interações com a matriz geopolimérica, uma vez que houve combinação entre matérias primas. Sendo assim, todos os resultados obtidos foram analisados junto a literatura disponível para que se pudesse justificar a eficiência ou não da (s) propriedade (s) adquirida (s).

Considerando que o estudo se trata do desenvolvimento de ligante geopolimérico para aplicação industrial de placas cerâmicas, uma vez que o produto teve aplicação industrial e foi feito o pedido de patente BR 102018004776/0. Tem-se a garantia de um ligante que não necessita de emitir grandes quantidades de CO₂ para sua obtenção, não se utiliza de alto consumo energético e a matéria-prima é de matriz majoritariamente formulado com caulim Soft, Flint e Ferruginoso com a incorporação de cinza volante.

Portanto, esta pesquisa pretende contribuir de forma inédita com o desenvolvimento de um ligante geopolimérico a base de resíduos industriais como fonte de material precursor para produção de aplicação industrial de placas cerâmicas de alto relevo.

1.4 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

1.4.1 Objetivo geral

- Desenvolver ligante geopolimérico a base de resíduos e avaliar suas propriedades e aplicações em placas geopoliméricas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da utilização do resíduo industrial (cinza) nas propriedades do geopolimero sintetizado com caulim soft e Flint ou semi Flint e Ferruginoso e/ou Ferrítico.
- Produzir placas cerâmicas geopoliméricas para aplicação na indústria da construção civil.

- Estudar o melhor modelo reológico utilizado nas pastas frescas dos geopolímeros.
- Estudar as melhores proporções entre o hidróxido de sódio e o silicato de sódio para serem utilizados como ativadores alcalinos para produção dos geopolímeros.
- Caracterizar as amostras geopoliméricas obtidas.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo 1 buscou-se a introdução apresentada com os fundamentos das motivações, ineditismo e da proposição dos objetivos que levaram à pesquisa sobre o desenvolvimento e caracterização dos geopolímeros com a utilização de resíduos industriais e a inovação das placas cerâmicas.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica aborda os aspectos acerca das classificações, bem como a geopolimerização, suas definições, processos de fabricação, propriedades e outros elementos importantes para esta pesquisa. E com isso, foi feita uma revisão bibliográfica sobre resíduos da indústria de alumínio e da mineração de caulim Soft, Flint e Ferruginoso e, por tanto comentando sobre a reologia aplicada em materiais geopoliméricos.

O capítulo 3 discorre dos materiais e métodos abordando os materiais e as metodologias experimentais utilizadas neste trabalho bem como a metodologia aplicada na formulação das placas geopoliméricas.

O capítulo 4 trata da discussão correspondente ao resultado do trabalho fazendo, com isso, as discussões dos resultados análises e caracterizações físico químicas dos resultados obtidos nas pastas no estado fresco e endurecido das estruturas e, também interpretações e discussões sobre os resultados encontrados.

O capítulo 5 aborda as conclusões obtidas, resultantes de todo o desenvolvimento do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros são definidos por polímeros inorgânicos constituídos de ligantes à base de aluminossilicatos organizados em cadeias tridimensionais amorfas dos quais são obtidos pela policondensação inorgânica, denominada geopolimerização (DAVIDOVITS, 1991; BONDAR, *et al.*, 2011). Trata-se de materiais com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e se mostram resistentes a meios corrosivos; sendo sua estrutura formada pela ativação alcalina de substâncias que contém alumínio e silicatos em sua composição. Esses materiais têm recebido um interesse crescente nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas (NAWAZ, 2020). Os geopolímeros são polímeros inorgânicos, com estrutura semicristalina a amorfa, possuindo uma rede tridimensional Si-O-Al, que são produzidas pela ativação alcalina de aluminossilicatos em solução altamente alcalina, podendo ser formados a baixa temperatura (DAVIDOVITS, 1991; FREIRE, 2022; YE *et al.*, 2022)

O termo “geopolímero” foi descrito pela primeira vez em 1978, pelo pesquisador Joseph Davidovits. Seu interesse pela investigação de uma nova classe de material iniciou-se em 1972, após uma série de vários incêndios catastróficos ocorridos na França envolvendo plásticos orgânicos inflamáveis, e diante desse problema ele decidiu investigar novos materiais resistentes ao calor (SEVERO *et al.*, 2013). As suas pesquisas tiveram como base os experimentos realizados pelo pesquisador Vitor Glukhovsky (1989), na Ucrânia, durante a década de 50, com o chamado “solo cimento”, “solo” por se apresentar semelhante às rochas naturais e “cimento” pela sua capacidade ligante (SEVERO *et al.*, 2013; PINTO, 2004; SANTA, 2021).

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. O geopolímero é um material que é sintetizado pela mistura de material aluminossilicato e soluções de alto teor alcalino. Utiliza-se subprodutos como, por exemplo, cinzas volantes ou metacaulim como fonte de aluminossilicato para reagir com soluções de alto teor alcalino de sódio ou potássio(ZHANG,2022; DAVIDOVITS,2020; FREIRE, 2022; YE et al., 2022).

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 materiais-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 grandes possibilidades de implantação a nível de produção mundial, a fim de que esses materiais em pesquisa possam ser produzidos em larga escala, compensando assim a demanda da produção do cimento que cresce cada vez mais. (DAVIDOVITS,2020; LIU, 2022).

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. Os compósitos geopoliméricos estão sendo pesquisados como substitutos potenciais para produtos de construção convencionais à base de cimento Portland (LIU et al., 2022; TAHIR et al., 2022; YAVUZ, 2022; ZHANG et al., 2022).

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). Atualmente, os materiais geopoliméricos são objetos de estudo de diversas pesquisas, principalmente pelo seu potencial sustentável, devido ao fato deles serem uma alternativa aos materiais cimentícios convencionais. Além dos benefícios ambientais dos geopolímeros, eles possuem excelentes propriedades mecânicas (ALBIDAH *et al.*, 2022). De modo geral, esses materiais possuem um desempenho estrutural semelhante ao do cimento Portland. Portanto, o geopolímero tem potencial para substituir o cimento Portland e minimizar os impactos ambientais da indústria cimenteira (SHEHATA; SAYED; ALSHAAER, 2021).

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 (DAVIDOVITS, 2020.)

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; FAROOQ *et al.* 2021). 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 ativadores permite a utilização dos geopolímeros em diversos tipos de aplicações (KAYALI, 2014; FAROOQ *et al.* 2021).

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; 2020).

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; DAVIDOVITS, 2020).

Os materiais geopoliméricos são sintetizados através da geossíntese – 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; WANG et al, 2021).). De acordo com Davidovits (1988), a reação é endotérmica e pode ser descrita conforme representação na figura 2.2.

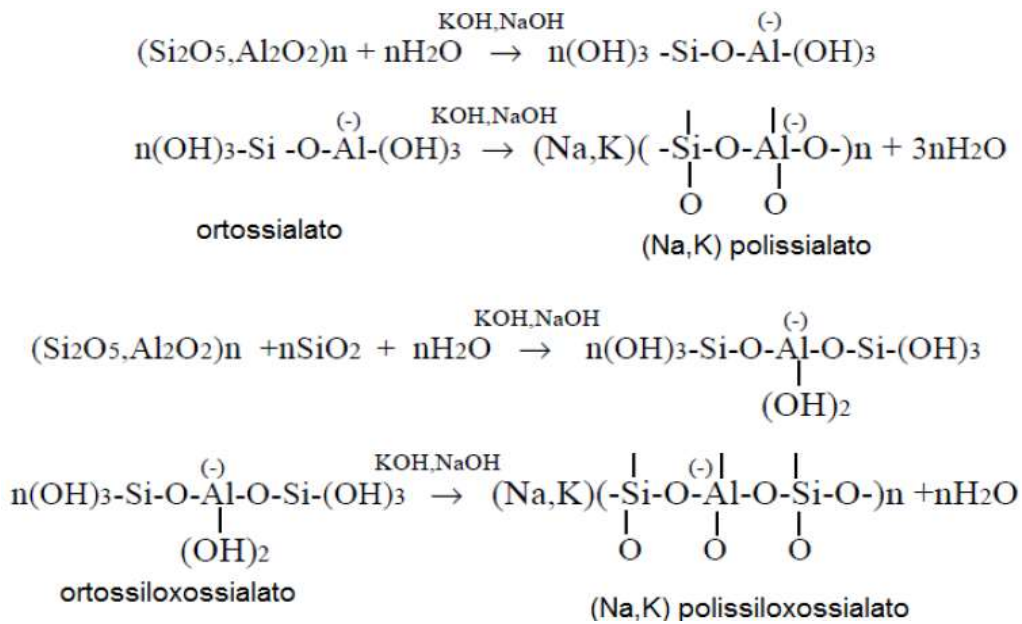


Figura 2.1. Reações de geopolimerização dos polissialatos.

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 *et al.*, 2005). Os polissialatos podem ser distinguidos em: PS→Poli (sialato), PSS→Poli (sialato-siloxo) e PSDS→Poli (sialato-disiloxo) (KOMNITSAS *et al.*, 2007; SCHWAAB, 2019). Conforme podemos visualizar na Figura 2.2.

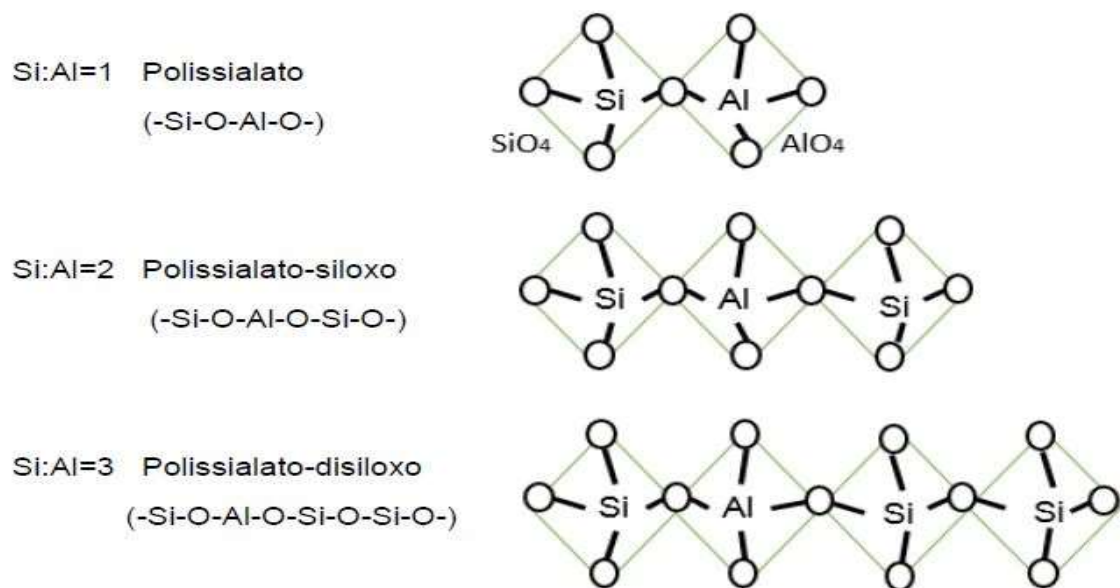


Figura 2.2: Polissialato: PS, PSS, PSDS.

Fonte: (DAVIDOVITS,2002); WANG et al.(2021)

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 octaédricas de gibsitita (onde o íon coordenado é o alumínio) ou de brucitita (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 figura 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 gibsitita sendo que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura altamente coesa.

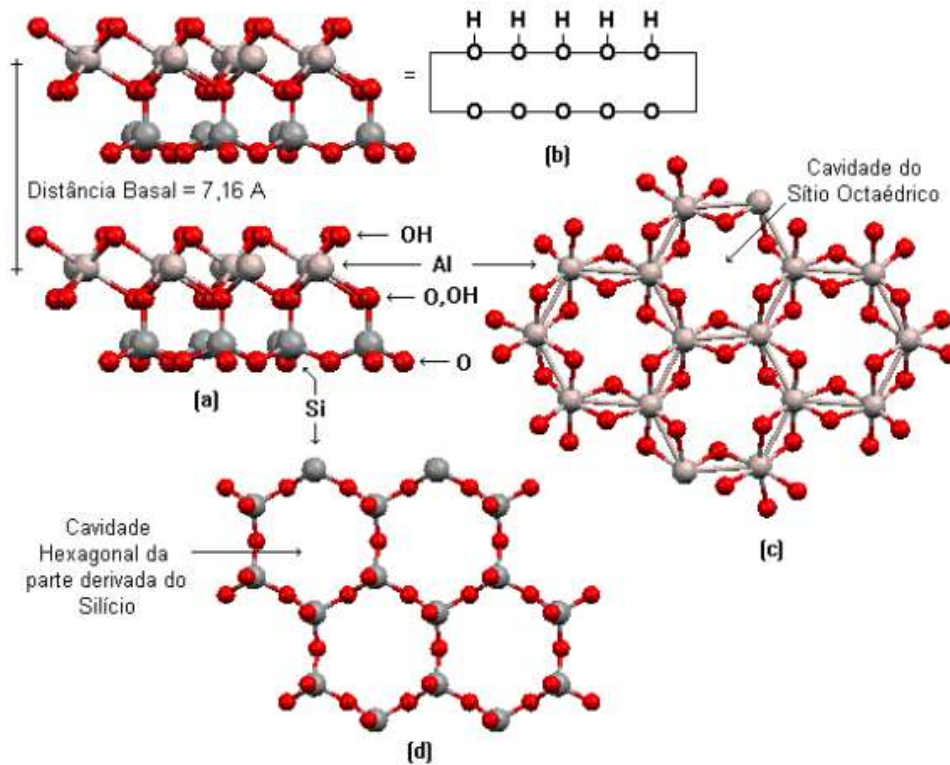


Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.

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.

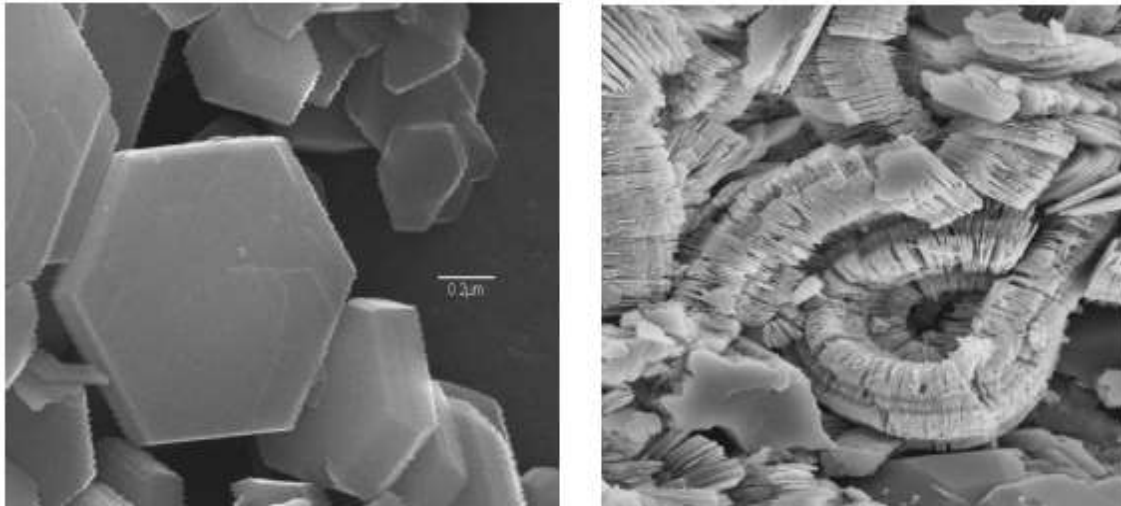


Figura 2.4: Visualização de cristais de caulinita em microscópio eletrônico de Varredura.
 Fonte: (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004)

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.

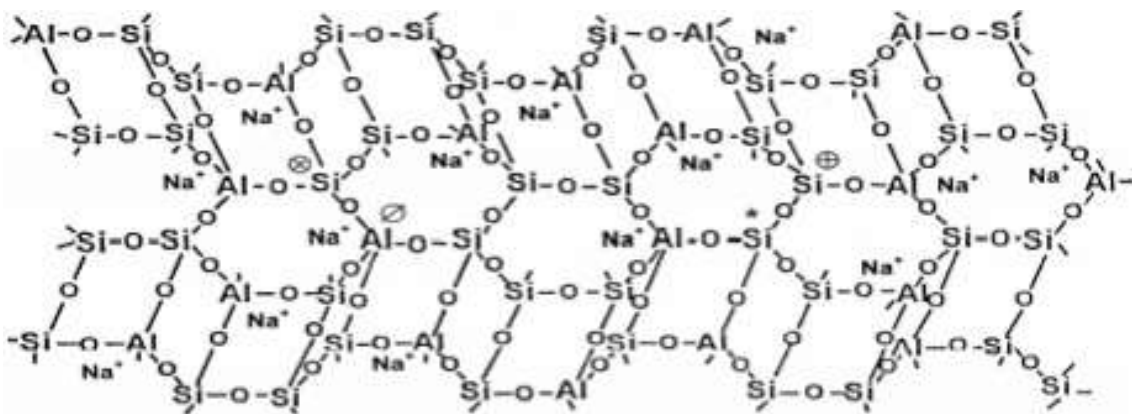


Figura 2.4: Uma visão da ordenação do geopolímero
 Fonte: (BARBOSA, et al.,2000)

A figura 2.4 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 geosíntese, 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 °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; 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.

2.2 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. (DUXSON,2007).

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; HE et al., 2022; TAKI et al., 2020).

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 figura 2.5. 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 2.5 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 monómero) que entram em solução. Origina-se assim um sistema complexo de silicatos, aluminatos e aluminossilicatos.

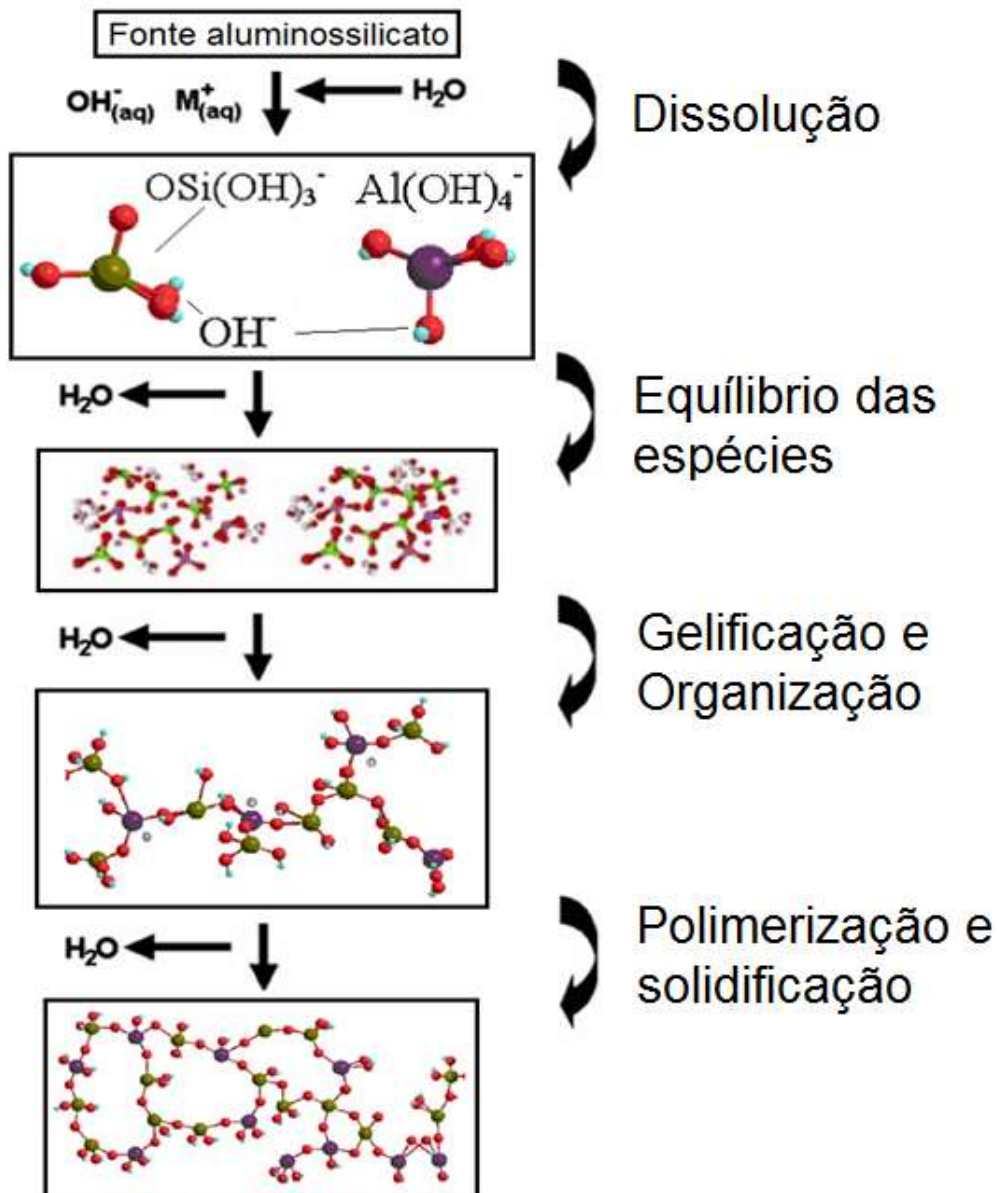


Figura 2.5: Modelo conceitual de geopolimerização, indicando as várias etapas

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).

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS QUE PODEM SER UTILIZADAS

2.3.1 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 reações, 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,2022). 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, 2019).

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, 2022).

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).

2.3.2 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 utilizado 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 SiO₂, cerca de 52%, e Al₂O₃ 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 (3Al₂O₂.2SiO₂).

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 (Figura 2.6). A perda de massa teórica para um caulim puro no processo de calcinação corresponde a 13,76% em massa.

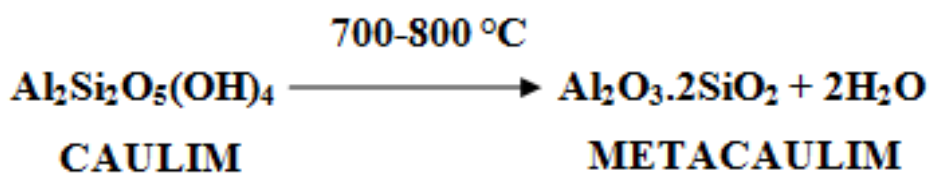


Figura 2.6: Transformação da caulinita em metacaulinita.

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 polissílabo. Já que o

metacaulim dispõem 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).

2.3.3 Caulim Flint

Grandes reservas de caulim para cobertura de papel estão localizadas no Nordeste do estado do Pará, região rio capim se estendendo entre a rodovia Belém-Brasília (trecho entre Ipixuna do Pará e Mãe do Rio) e o médio curso do Rio capim (figura 2.7). O minério caulim (macio) usado na indústria do papel está localizado a 20 metros de profundidade, recoberto por um nível de caulim duro, considerado como estéril devido seu elevado teor de ferro e sedimentos argilo-arenoso da formação barreiras. O caulim do rio capim está sendo processado pelas empresas Pará Pigmentos S.A (PPSA) e pela Imerys-Rio Capim S.A (IRCC). A figura 2.6 mostra a localização das minas de caulins. Para chegar a mina de caulins tem-se um percurso de aproximadamente 5 horas da capital(Belém-PA) para chegar na Imerys rio capim caulim.

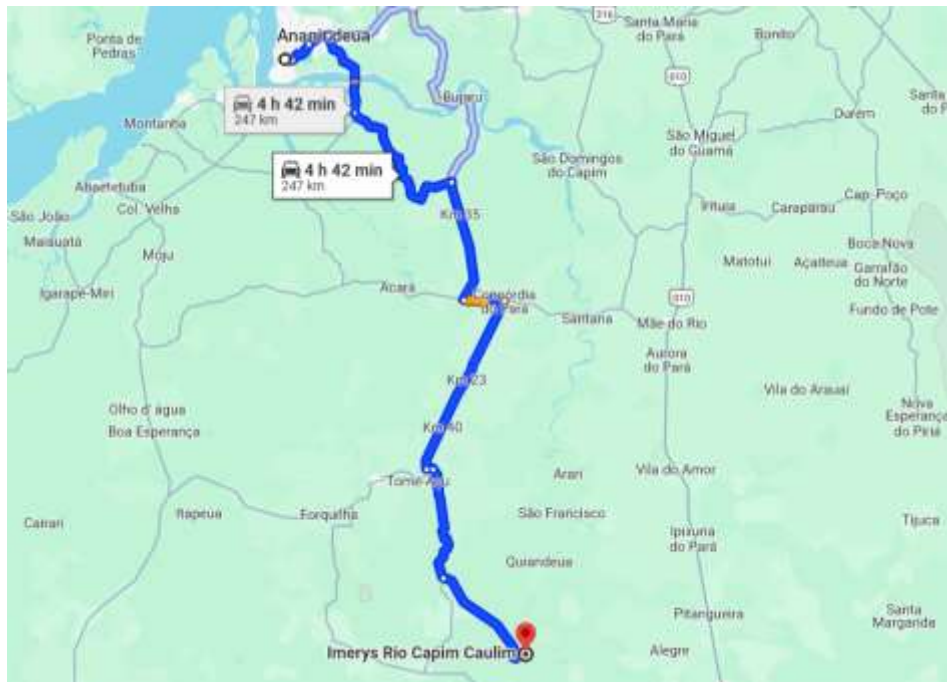


Figura 2.7: Localização das minas de caulins



Figura 2.8: O caulim Flint e Ferruginoso é depositado em uma área livre da mina.

Fonte: Foto: Brito e Silva, 2019.

A geologia da área em questão restringe-se a litotipos que afloram ao longo da rodovia Belém - Brasília, desde São Miguel do Guamá até as proximidades da cidade de IPIXUNA. São observados os Arenitos Guamá, Formação Itapecuru, Formação IPIXUNA, Formação Pirabas e o Grupo Barreiras (Souza, 2000). O caulim está inserido no contexto da Formação IPIXUNA (Figura 2.7), onde na região do Rio Capim, é possível distinguir duas unidades principais (Unidade Inferior e Unidade Superior) separadas entre si por

uma superfície discordante erosiva (Souza, 2000). A unidade inferior é formada principalmente de caulim, o minério da jazida. Na base aparente dessa unidade, o caulim é do tipo soft, macio com uma alvura elevada, no topo o caulim é do tipo Flint e Ferruginoso com baixa alvura (Kotschoubey, 1996).

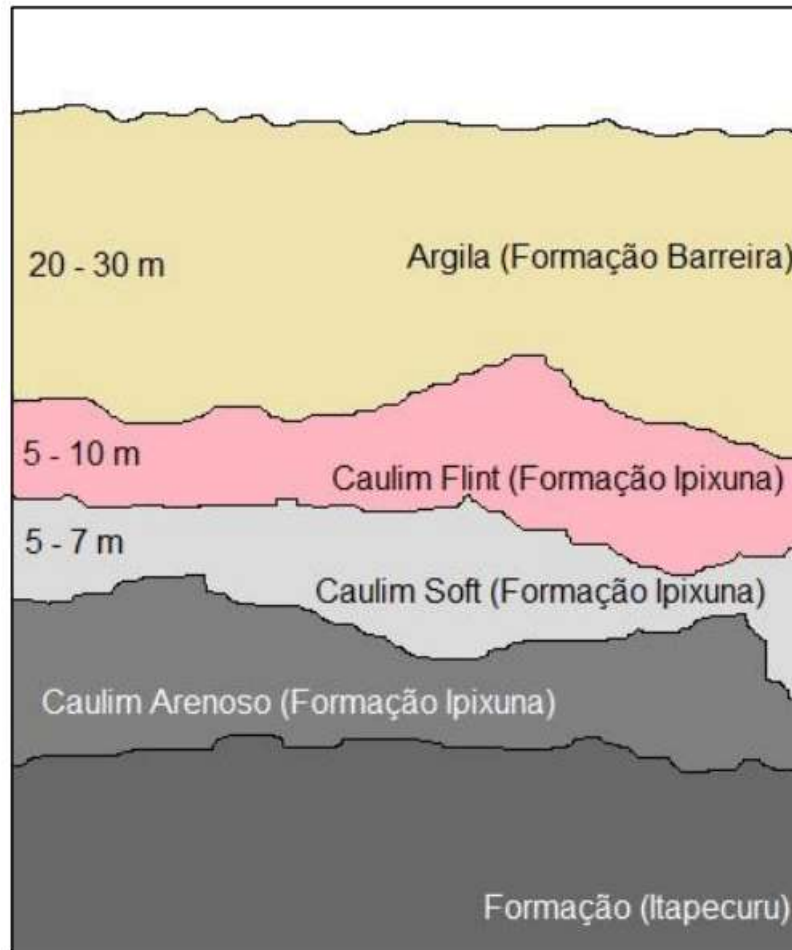


Figura 2.9: Esquema geológico das formações de caulins

Fonte: Silva, 2019

2.4 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

revelados 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 reagem com substâncias alcalinas e formavam uma liga com rápido endurecimento (DAVIDOVITS, 2008). Esse foi o início para muitas subseqüentes 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 SiO_2/Na_2O 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).

2.4.1 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, sucos,

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).

2.5 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 ($45\mu\text{m}$), o que corresponde a tamanhos médios das partículas em torno de $15,7\mu\text{m}$; 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 $45\mu\text{m}$ e 50% menores que $10\mu\text{m}$. Partículas com tamanho médio de $29,21\mu\text{m}$ 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.

2.6 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.

2.6.1 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).

2.6.2 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.

2.6.3 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).

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

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.

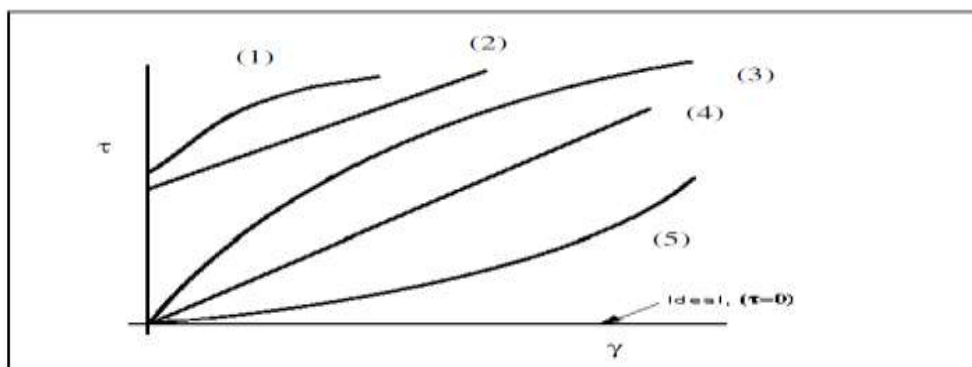
A Tabela 2.2 mostra os modelos reológicos com os principais modelos reológicos descritos na literatura com suas respectivas equações e parâmetros.

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 2.10 apresenta os modelos reológicos apresentados na tabela 2.1 de forma gráfica.

Figura 2.11: 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 escoava 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.

2.7 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 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, BRITO et al 2018)

Romagnoli et al.(2014). Estudou a reologia dos geopolímeros, avaliando 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.

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) verificaram 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 no estado fresco.

A Influência da carga sólida, na temperatura de cura e o aditivo dispersante na concentração em parâmetros reológicos básicos foi investigada. Os mesmos autores verificaram 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 (BRITO et al 2018).

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 microsíllica (MS). Os mesmos, concluíram que em termos de efeito de espessamento de cisalhamento " pode ser amplificado (metacaulim), inalterado (quartzo, cinzas volantes) ou reduzido (microsíllica) ", visto que o metacaulim se encontra no estado amorfo, pronto para reagir com o ativador alcalino e formar os geopolímeros.

2.8 INFLUÊNCIA DO TEOR DE FERRO NOS PRECURSORES DE FORMAÇÃO DO GEOPOLÍMERO

Souza e Racanelli (2023), estudaram a influência do ferro na reação de geopolimerização, uma vez que o ferro pode retardar e interferir na camada da mistura a ação do meio alcalino. Devido a isso, o ferro na reação de geopolimerização contribui de forma negativa afetando a resistência mecânica a compressão dos corpos de provas obtidos na síntese de geopolímeros.

A composição mineralógica do material de partida influencia em uma maior resistência do geopolímero, que pode ser obtida quando apresentam uma alta taxa de dissolução ou por meio da calcinação das matérias-primas (SHEHATA et al,2021). Outro exemplo, o teor de ferro presentes em minerais de ferro como hematita, maghemita, magnetita, goethita, limonita e entre outros, que são encontrados em quantidades significativas de fontes de aluminossilicatos, também afetam as propriedades mecânicas dos geopolímeros (NGNINTEDEM et al,2022).

Para precursores ricos em ferro, pode haver uma interação estrutural entre o ferro e a estrutura geopolimérica, já que o ferro funcionaria como substituto do alumínio dentro

dos locais octaédricos (GOMES et al., 2010; GOMES et al., 2014). A presença desse elemento em elevado percentual modifica a química do sistema resultante em comparação com outros geopolímeros à base de aluminossilicato (KAZE et al., 2017; KAZE et al., 2018b), por conta disso, poucos trabalhos sobre o papel do Fe nos geopolímeros, são encontrados na literatura (KAYA et al., 2022).

Nesse sentido, verificou-se que o comportamento do ferro na reação de geopolimerização depende de qual estado físico e mineralógico o ferro está contido na matéria-prima (LIANG et al., 2019; WANG et al., 2022). NGNINTEDEM *et al.*, 2022 investigaram a influência de três minerais de ferro, sendo estes a hematita, magnetita e goetita, na resistência à compressão em materiais geopoliméricos à base de metacaulim.

Foi observado uma maior resistência nos geopolímeros contendo hematita e magnetita em comparação com os contendo goetita. Esse resultado foi atribuído a uma matriz mais compacta e densa nos geopolímeros devido a adição de hematita e magnetita quando comparados ao com adição de goetita. Além disso, dentre os minerais de ferro estudados, a hematita com cerca de 10% de teor em peso e com tamanhos em média de 120 μm , obteve melhor desempenho em relação a resistência.

Outros autores WANG et al, também pesquisaram o efeito do óxido de ferro nas propriedades mecânicas de geopolímeros à base de cinza volante. De acordo com esses autores, o alto teor de ferro nas matérias-primas pode prolongar a reação de geopolimerização com solução alcalina, formando um gel aglutinante de silicato de ferro. Isso se deve à alta massa atômica e ao diâmetro atômico do ferro, maior do que a sílica e a alumina. Assim, a presença do óxido de ferro foi atribuída a um maior tempo de cura colaborando com o aumento da resistência à compressão.

A característica mais comum dos cimentos geopoliméricos é que eles contêm uma quantidade relativamente pequena de óxidos de ferro. Isso se deve ao fato de que vários cientistas desconfiam da ação nociva de alguns compostos ferrosos Fe^{++} no desenvolvimento da reação geopolimérica (DAVIDOVITS e DAVIDOVITS, 2020).

A questão é que para alguns pesquisadores o Fe pode interferir negativamente no processo de geopolimerização do material, enquanto que, em alguns novos estudos o

papel do Fe tem revelado resultados interessantes para geopolímeros (LEMOUGNA et al., 2014; LASSINANTTI GUALTIERI et al., 2015).

Recentemente alguns pesquisadores têm realizado estudos com solos lateríticos, geralmente compostos com 40% de óxido de ferro, para a síntese de geopolímeros (KAZE et al, 2021; SARDELA et al, 2022). Segundo os autores KAZE *et al*, 2021 estudou em lateritas calcinadas, os minerais de ferro, quando ativados por solução alcalina ou ácida, participam da reação de geopolimerização formando géis de berlinita, silicato de ferro, poli(ferrosialato-siloxo) e poli(ferrosialato-disiloxo) e que a reatividade dos minerais de ferro depende do ativador utilizado e do seu estado disponível no precursor. Esses resultados estão de acordo com os estudos de KAZE *et al*, 2017, que investigaram o uso de lateritas na síntese de geopolímeros, concluindo também que o Fe^{+3} participa da reação de geopolimerização, inserindo em uma estrutura da rede de hidrato de aluminossilicato de sódio.

No trabalho mais recente publicado por Davidovits et al., (2019), é relatado a descoberta de antigos monumentos de arenito geopolimérico vermelho na América do Sul (Tiwanaku/Pumapunku, Bolívia) com uma extraordinária durabilidade. A molécula de geopolímero formada é ferrossialato [Fe-O-Si-O-Al-O-], que nestes megalitos artificiais de arenito vermelho resistiu a pelo menos 1400 anos de sepultamento arqueológico.

2.9 APLICAÇÕES DOS GEOPOLÍMEROS

Os geopolímeros são materiais que possuem diversas aplicações, e isto se deve a combinação de suas propriedades como, por exemplo, o ganho rápido de resistência mecânica, excelente durabilidade química, resistência ao congelamento e degelo, resistência a ácidos e a baixa condutividade térmica; além de que seus compostos auxiliam a redução nas emissões de gases tóxicos (BORGES et al., 2014; SANTA, 2021; BIGNO, 2008; SEVERO et al., 2013). Diante dessas vantagens, há um crescente interesse em aplicá-los na construção civil, em virtude da grande quantidade de materiais cimentícios utilizado nas obras. No entanto, o elevado custo com os reagentes junto ao gasto energético realizado no tratamento da matéria prima, são fatores que inviabilizam os empreendimentos. Embora haja essas limitações, a sua aplicação é mais apropriada

quando se precisa de maior durabilidade e resistência mecânica na estrutura (BIGNO, 2008).

Quanto à diversidade de aplicações dos geopolímeros, muitos pesquisadores concordam estar relacionada à proporção atômica dos elementos Si e Al. Ou seja, a sua simples alteração, permite a síntese de materiais com diferentes propriedades. Desse modo, Davidovits sugeriu a classificação das aplicações de acordo com a razão Si/Al, tal como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Aplicações de materiais geopoliméricos com base na razão Si/Al.

Razão Si/Al	Aplicações
1	- Tijolos; - Cerâmica; - Proteção contra incêndio;
2	- Cimentos e concretos de baixo CO ₂ ; - Encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos;
3	- Compósito de fibra de vidro para proteção contra incêndios; - Equipamentos de fundição; - Compósitos resistentes ao calor, 200°C a 1000°C; - Ferramentas para a aeronáutica ao processamento de titânio;
>3	- Selantes para a indústria, 200°C a 600°C; - Ferramentas para a aeronáutica SPF alumínio;
20 - 35	- Resistentes contra fogo e compósitos de fibras resistentes ao calor.

Fonte: (modificado a partir de WALLAH E RANGAN, 2006, p. 9).

Para valores iguais ou inferiores a 3 da razão Si/Al, são obtidos estruturas tridimensionais muito rígidas, e quando a mesma for superior a 15, fornece um caráter polimérico para o geopolímero, na qual se destina a elaboração de materiais mais sofisticados. No entanto, uma baixa razão Si/Al é mais apropriada para muitas aplicações na construção civil (RANGAN, 2014; PINTO, 2004).

Podem-se acrescentar outras propriedades aos geopolímeros na simples adição de determinados elementos conforme é o caso do Dióxido de Titânio - TiO₂, que permite o desenvolvimento de materiais com propriedades fotocatalíticas ou ainda assume

características de autolimpeza (ROCHA, 2016; TREVISO, 2016). São exemplos do emprego desta tecnologia as construções inauguradas na década de 2000, como a igreja *Dives in Misericordia*, na cidade italiana de Roma, e a sede da *Air France*, no aeroporto Charles de Gaulle, em Paris (TREVISO, 2016). A Figura 2.8 mostra as imagens dessas construções.

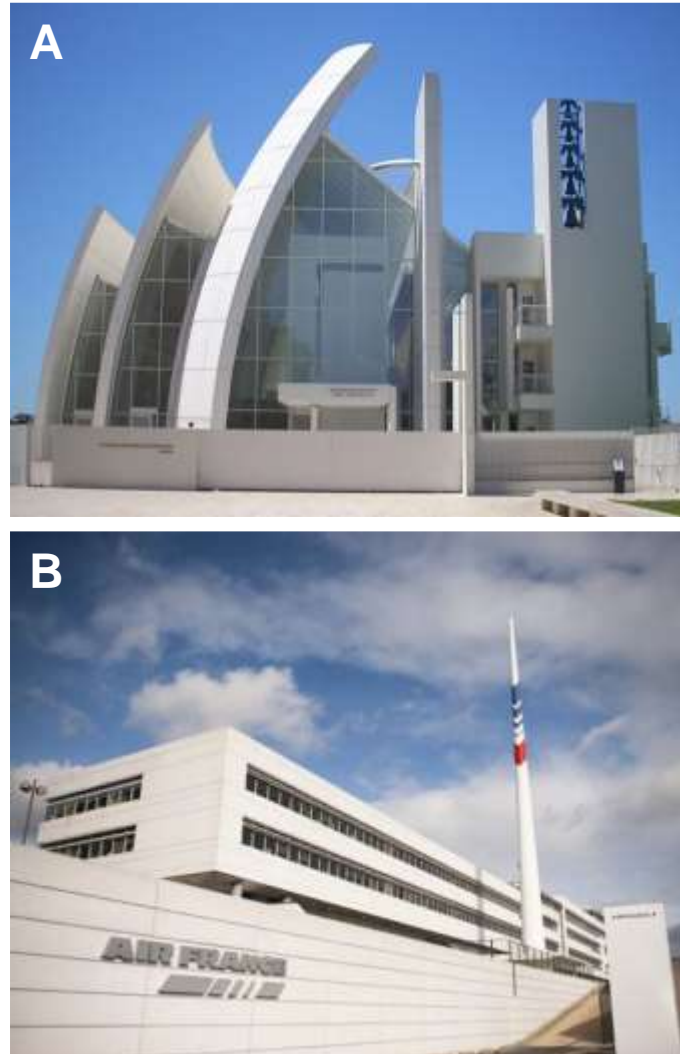


Figura 2.12 - Utilização de geopolímeros em: a) Igreja Dives in Misericordia em Roma. b) Sede da Air France em Paris.

Fonte: (TREVISO, 2016, p.54).

Em relação ao emprego dos geopolímeros a maioria das iniciativas se concentra em países já desenvolvidos. Isto decorre da política de incentivo entre o governo e seus pesquisadores. O país que se destaca nestas iniciativas é a Austrália, a exemplo do aeroporto de Brisbane (BWWA) (Figura 2.9), que se tornou o aeroporto mais sustentável

do mundo. Para a sua construção foram utilizados cerca de 30.000 metros cúbicos de concreto geopolimérico, o que gerou uma redução superior a 6000 toneladas de CO₂ (MACCARINI, 2015).



Figura 2.13 – Ilustração do aeroporto de Brisbane.

Fonte: (MACCARINI, 2015 p.24)

A procura por tecnologia que substituem os componentes mais poluentes do cimento se concentra mais nos países em desenvolvimento – que são notadamente os mais preocupados em relação ao meio ambiente, enquanto os países desenvolvidos enfatizam seus estudos no encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos (DAVIDOVITTS, 2002b).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir são expostos os materiais para o desenvolvimento da pesquisa, metodologias e equipamentos utilizados para a síntese dos geopolímeros, assim como as técnicas empregadas para a caracterização das matérias primas e das amostras geopoliméricas, bem como os tipos de equipamentos utilizados e a descrição de cada equipamento.

3.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

Serão relatados nos subcapítulos a seguir as descrições dos equipamentos e vidrarias utilizados para o processo e síntese dos geopolímeros.

3.1.1 Matérias primas que se concentram os silicoaluminatos.

Os aluminossilicatos encontrados nas matérias primas para a síntese dos geopolímeros foram selecionados priorizando os resíduos da região norte do Brasil que fazem parte da Amazônia legal. Uma das fontes de silicoaluminatos utilizada foi a cinza volante classe C, proveniente da queima de carvão mineral das caldeiras das refinarias de alumínio, localizada no município de Barcarena no estado do Pará.

A cinza volante classe C por apresentar materiais cristalinos em sua estrutura e uma baixa quantidade de óxido de alumínio, foi necessário a presença de um material mais reativo, nesse caso o material utilizado foi o metacaulim obtido pelo tratamento térmico do caulim Flint ou Semi-Flint (CDB e CDF) fornecido pelas refinarias de alumínio com sede no município de IPIXUNA-PA, o caulim pelo fato de ser estéreo para a indústria de tintas e papel por apresentar grande quantidade de ferro em sua estrutura e é considerado resíduo para a indústria de tintas e papel. Os ativadores alcalinos utilizados foram hidróxido de sódio e silicato de sódio alcalino. Conforme se pode visualizar nos fluxogramas das Figuras 3.1 e 3.2

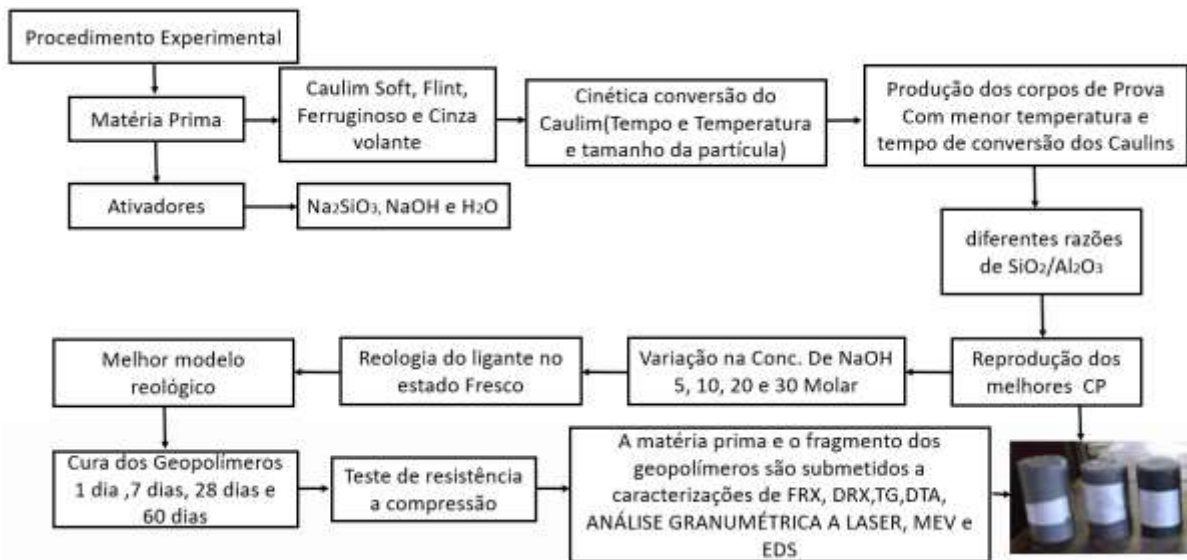


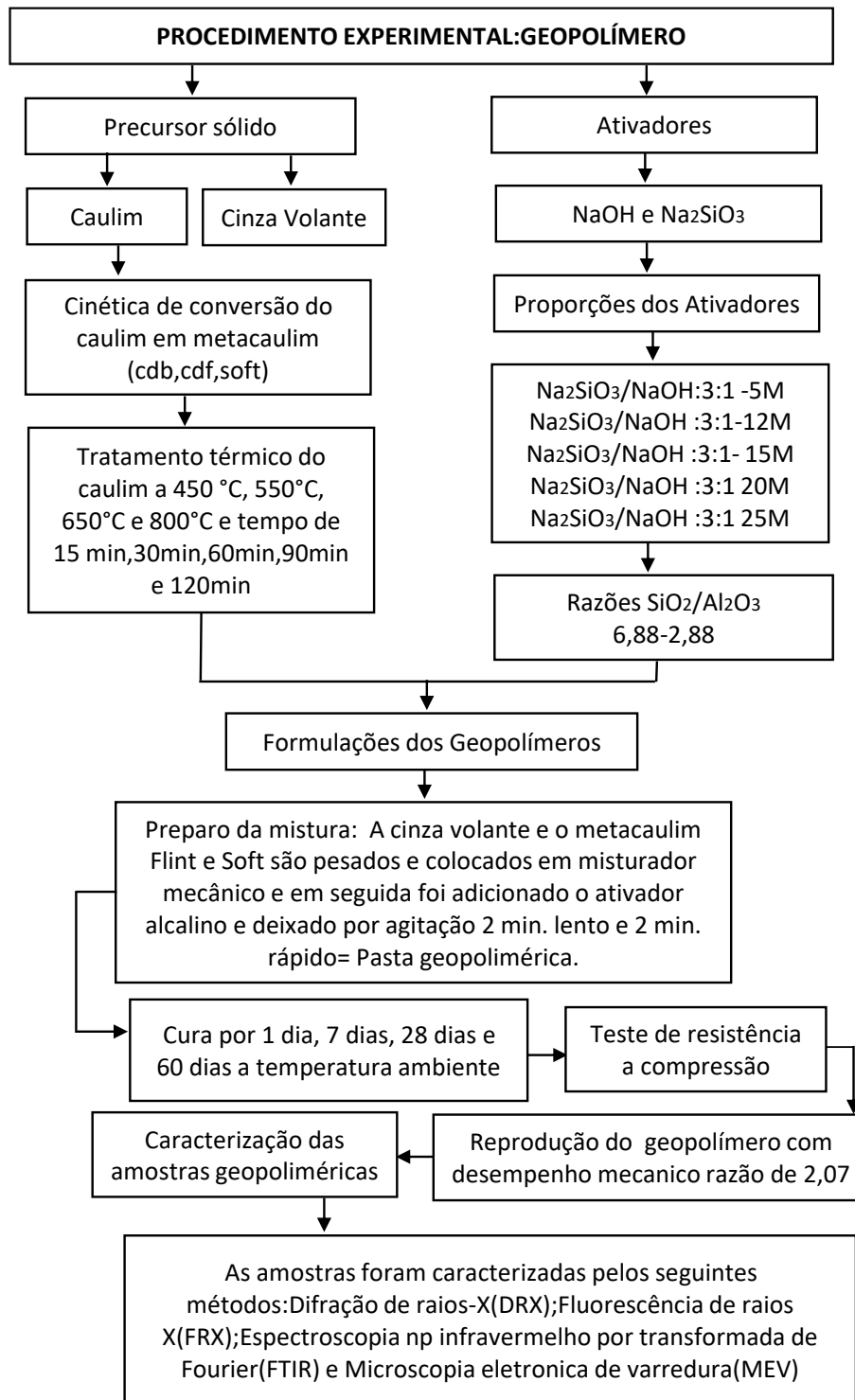
Figura 3.1: Matérias-primas utilizadas para a produção dos geopolímeros

Os silicoaluminatos presente em grande parte nos caulins foram extraídos da mina IRCC Rio Capim, localizado no município de Ipixuna do Pará. Essa matéria prima caulim Soft, Flint e Ferruginoso para serem sintetizados na produção de geopolímeros precisam passar pelo tratamento térmico para ocorrer a desidroxilação da caulinita. E foi realizado uma cinética de conversão desses caulins para se obter a melhor faixa de temperatura e tempo da conversão da caulinita em metacaulinita. Segundo estudos de Brito et al, 2020 e Kaze et al, 2022 é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero.

Ademais, pelo fato dos autores mostrarem em seus estudos e também o resultado de TG e DTA comprovar que a metacaulinita é formada nessa faixa de temperatura, foi sintetizado geopolímeros utilizando a matéria prima metacaulim a 700 °C por 2 horas de calcinação, uma vez que o caulim calcinado a 550 °C, apesar de se tornar amorfo não apresenta energia armazenada suficiente para ocorrer a polimerização e a reação completa de geopolymerização dos geopolímeros.

Portanto, foi feito o estudo da reologia dos geopolímeros no estado fresco da pasta e foi verificado que as pastas geopoliméricas se enquadraram em três modelos Herschel-Bulkley, Ostwald de Waele e Bingham.

Figura 3.2: Resumo esquemático do procedimento experimental



3.1.2 Ativadores Alcalinos: Hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃)

Com o intuito de baratear o processo de produção dos geopolímeros, foi utilizado um hidróxido de sódio escamas com uma pureza de 97% P.A. e aproximadamente, 3% de cloreto, ferro e potássio, da marca Neon e silicato de sódio (Na₂SiO₃) C-325 (alcalino).

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
- Misturador mecânico da marca SOLDTEST
- Peneiras granulométricas; bequers; erlenmeyers; fita adesiva; cadinhos; almofariz; pistilo; bastão de vidro; papel alumínio; espátulas e cilindros plásticos.

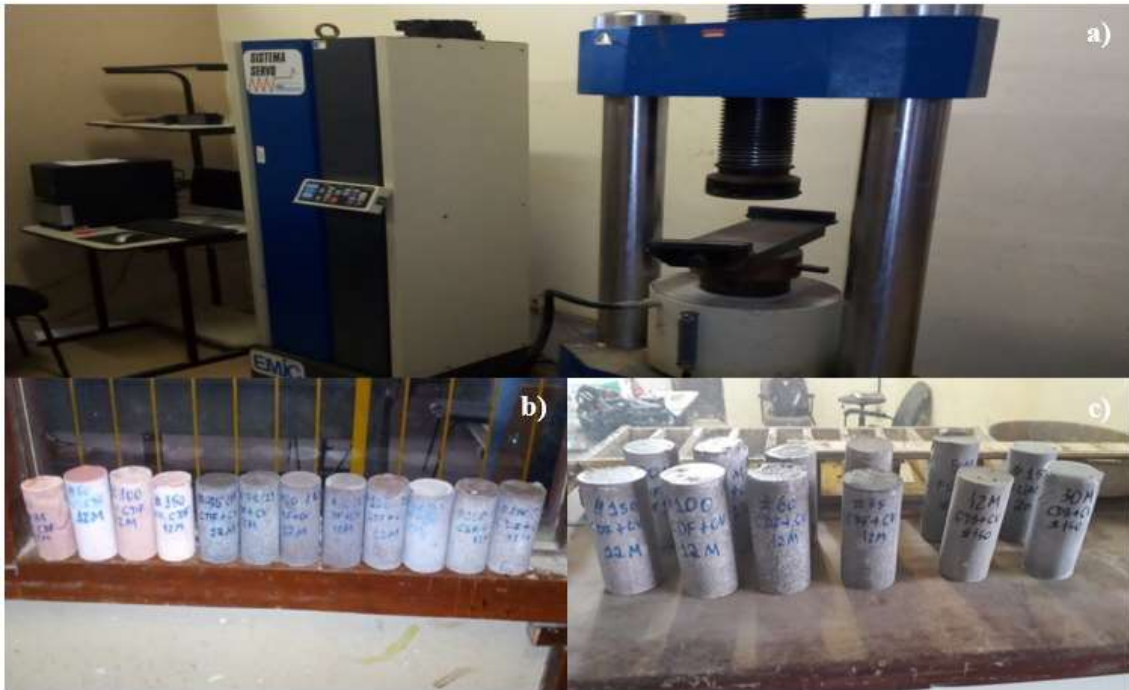


Figura 3.3 – Ilustração: a) Prensa SOLDTEST EMIC SSH300. b) e c) Corpos de prova à base de metacaulim ferrítico e cinza volante

Os ensaios de resistência à compressão dos geopolímeros foram realizados com parâmetros estabelecidos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABTN) - NBR 7215/1996. Os valores de resistência à compressão das amostras de geopolímeros foram obtidos nas idades de 7 e 28 dias de cura através de uma média realizada por três corpos de prova. Em relação ao controle estatístico dos ensaios, não há norma específica para realizar o enquadramento dos dados empíricos de amostras de geopolímeros.

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



Figura 3.4: Viscosímetro rotacional Modelo Haake VT 550

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. Cinza volante

A cinza volante (CV) utilizada neste trabalho foi proveniente da refinaria de alumina Hidro Alunorte S.A, localizada no município de Barcarena-Pa. Devido a mesma possuir um diâmetro médio (d_{50}) de $24\mu\text{m}$, não necessitou de um tratamento prévio para o seu uso. Esse resíduo é gerado pela queima de carvão mineral nas caldeiras da refinaria liberada nos gases de exaustão.



Figura 3.5 Cinza Volante

3.2.2 Preparação do Metacaulim

Inicialmente, para confeccionar os geopolímeros foi necessário calcinar o caulim Soft, Flint e Ferruginoso em um forno BRASIMET, pertencente ao Laboratório de Metalografia e Tratamento Térmico da Faculdade de Engenharia Mecânica – UFPA. Onde se aqueceu com início na temperatura ambiente até atingir os 800°C , a partir dessa temperatura o material permaneceu em um tempo correspondente a 2 horas. Após o resfriamento, o material já calcinado foi desagregado por duas horas no moinho CIMAQ.

Em seguida, o material foi transferido para as peneiras de passantes #35, #65, #100 , #150 (Tyler), preenchendo um terço da capacidade da peneira do topo (#35). No qual, peneirou-se o material utilizando o Rotape com duração de 10 minutos. Após isso, coletou-se o metacaulim retido nas peneiras #60, #100, #150 e fundo. Este procedimento foi repetido até que fosse coletado aproximadamente 2 kg de caulim calcinado de cada passante, e armazenados em recipientes de plásticos previamente identificados.

3.2.3 Caulim Soft

Caulim originário da mina Imerys rio capim próximo ao município de Ipixuna-PA, sendo o caulim uma rocha sedimentar ele se dar em camadas. A camada do caulim soft varia de 3 a 7 metros sendo retirados abaixo da camada de caulim Flint ou Semi-Flint.



Figura 3.6 Caulim Soft

3.2.4 Caulim Flint ou Semi-Flint

O caulim Flint é originário dos perfis da região rio capim da formação Ipixuna com camada que varia de 5 a 10 metros de caulim Flint considerado estéril para a produção de tintas e papel pelo seu teor de ferro elevado.



Figura 3.7 Caulim Flint

3.2.5 Caulim ferruginoso

O caulim ferruginoso é originário também dos perfis da região rio capim da formação Ipixuna com camada que varia de 5 a 10 metros de caulim ferruginoso considerado resíduo para a indústria de papel pelo seu alto teor de ferro.



Figura 3.8: Caulim Ferruginoso

3.2.6 Método de processamento e obtenção do metacaulim

Após a coleta do caulim Flint ou semi-flint na mina do interior do Pará, foi necessário colocar em uma estufa para eliminar a água superficial e depois passar pelas etapas de operações unitárias, bem como, moinho de bolas e peneiramento, pois foi necessário diminuir o tamanho das partículas.

Para o caulim se tornar reativo e ficar com energia armazenada para reagir quimicamente com o ativador alcalino, foi necessário o tratamento térmico. Neste processo o caulim foi calcinado a 650 °C, 700 °C e 800 °C por um período variando de 1h a 2h. Essa calcinação vai depender da granulometria do material e também do volume do forno, uma vez que, quanto maior o forno, melhor a calcinação e conseqüentemente, menor a temperatura e tempo de calcinação.

A partir de 650 °C, inicia-se o processo de desidroxilação da caulinita, se transformando em metacaulinita. Em 700 °C, 750 °C e 800 °C o caulim se transforma em um material amorfo como verifica-se 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.

Após o tratamento térmico o metacaulim foi novamente desagregado para diminuir o tamanho das partículas e em seguida foi feito o peneiramento e foi selecionado 4 tipos de passantes para estudar a influência do tamanho de partículas. Os passantes utilizados foram: Tyler #35(mm), Tyler #65(mm), #100(mm), #150(mm) e #200(mm). Em seguida, levou-se o material para fazer a análise granulométrica a laser para se obter o tamanho das partículas das 5 passantes.

A etapa de classificação foi feita no laboratório de Síntese (LASIG) LEQ/UFGA, no qual usou o equipamento Rot-up (modelo PRODUTEST) com as peneiras Tyler ABNT (19,1 mm) nas faixas de 35#, 65#, 100#, 150# e #200, no qual será confeccionado o geopolímero para cada faixa de classificação. Para o processo de classificação temos o tempo de 15 a 20 minutos para as passantes de 35# a 60#, no caso de maiores passantes o tempo de peneiramento foi maior que 30 minutos.



Figura 3.9: Em A mostra o forno mufla; em B o caulim calcinado; O moinho de bolas em C; E em D o Rot-up (modelo PRODUTEST) com as peneiras Tyler ABNT (19,1 mm).

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.

3.3.2 Preparações das amostras pelo método pó

Para cada análise foi utilizado o porta amostra. Este tipo de porta amostra recebe aproximadamente 1 g de amostra. A amostra é prensada manualmente até que sua superfície fique lisa e plana, depois é analisada no difratômetro Panalitycal XPERTPRO com goniômetro PW 3050/60(Theta/Theta), do instituto de geociências da UFPA, equipado com o acelerador X-Celerator, com anodo de cobre (λ CuK α_1 =1,540598 nm), com gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40mA, com fenda divergente fixa medindo 0,4786°.

3.3.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A excitação obtida por fluorescência (FRX) é dada 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.

3.3.4 Condições de análise

As análises foram realizadas no aparelho de fluorescência philips pw 1390. Tensão aplicada é 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. Este equipamento pertence ao laboratório de geociências da UFPA.

3.3.5 Preparação da amostra

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

3.3.6 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. À 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.

Este procedimento facilita a identificação da 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.

3.3.7 Descrição das análises

As análises foram realizadas com as amostras pulverizadas e com os grãos secos. As amostras foram colocadas em um suporte de alumínio e foram metalizadas com ouro sob auxílio do metalizador EMITEC mod. K550X, sob vácuo de 0,3 bar e corrente de 25 mA.

Após metalização as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) MEO 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). Este equipamento pertence ao laboratório de geociências da UFPA.

3.3.8 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica utilizou-se o equipamento *Laser ParticleSizeranalysette 22* da *FritschGmbH*, bem como o software *MaScontrol* também da *FritschGmbH* para a aquisição dos dados e geração do gráfico de distribuição granulométrica. Este equipamento pertence ao laboratório de mineralogia aplicada do centro de geociências da UFPA.

3.3.9 Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD e TG)

O equipamento modelo *PL ThermalSciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *StantonRedcroftLtda*, foi utilizado nas análises Térmicas Diferenciais e Gravimétricas. Sendo este constituído de forno cilindro vertical, conversor digital

acoplado a um microcomputador, termopar de liga de Pt-Rh e cadinho de alumina. Para cada análise utilizou-se uma massa entre 14 a 18 mg de amostra submetida a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática. Este equipamento pertence ao laboratório de mineralogia aplicada do centro de geociências da UFPA.

3.3.9.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O equipamento de espectroscopia no infravermelho mede o espectro vibracional de uma amostra passando radiação infravermelha através dela é registrado quais comprimentos de onda são absorvidos. Como a quantidade de energia é uma função do número de moléculas presente, o equipamento de infravermelho fornece informação qualitativa e quantitativa.

O espectro registrado gera um gráfico de transmitância da amostra em função da frequência (ou do comprimento de onda) da radiação. O espectro registrado é uma propriedade fundamental da molécula que pode ser usado tanto para caracterizar sua concentração como para determinar a amostra.

A análise por espectroscopia do infravermelho foi realizada em equipamento Perkin-Elmer, FTIR-1760 X, com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹ e medições a cada 4 cm⁻¹. Este equipamento pertence ao grupo de Geociências da UFPA.

3.4 SÍNTESES DOS GEOPOLIMEROS

A tabela 3.1 apresenta o diâmetro médio (d₅₀) dos materiais que constituem o sistema particulado utilizados para síntese dos geopolímeros.

Tabela 3.1: Materiais utilizados na síntese e o seu d₅₀.

Material-Sistema Particulado		d ₅₀ (µm)
01	Caulim Flint #35	88,6
02	Caulim Flint#60	74,5
03	Caulim Flint#100	63,2
04	Caulim Flint#150	55,8
05	Caulim Flint#200	42,5
06	Cinza Volante	24,7

3.5 GEOPOLÍMERO CAULIM FLINT E CINZA VOLANTE

O caulim flint fonte de Si e Al foi extraído da mina do IRCC da Imerys rio capim, nas proximidades do município de Ipixuna do Pará, esse caulim pelo fato de ter um teor de ferro elevado, torna-se impróprio para a indústria de tintas e papel, uma vez que para a retirada do caulim soft, necessita passar pela camada de caulim flint ou semi-flint e ferruginoso. Uma proposta interessante para a aplicação desse tipo de resíduo (caulim flint) são os geopolímeros.

Para que ocorra a geopolimerização, o caulim precisa passar pelo tratamento térmico em forno mufla na faixa de 550 °C a 800 °C, que isso vai depender do volume do forno e também do volume do cadinho para que a conversão do caulim em metacaulim, torne-se adequada para a síntese de geopolímeros. No trabalho em questão, foi feito uma cinética de conversão do caulim Flint ou semi-flint para verificar o melhor tempo, temperatura e diâmetro das partículas do caulim flint, caulim soft e caulim ferruginoso.

A cinzas volantes foi coletado no ciclone das caldeiras de tipo circulante de leito fluidizado do processo Bayer em condições de 900 ° C de temperatura e 120 KPa de pressão das termelétricas do interior do Pará. Para analisar a estrutura cristalina da cinza volante, caulim e do metacaulim, utilizou-se a difractometria de raios-X (Panalitycal XPERTPRO). Para análises químicas, a fluorescência de raios-X foi utilizado o equipamento fluorescência philips pw 1390. Para o estudo de morfologia, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento Zeiss MEO 1430.

A cinza volante e o metacaulim foram submetidos à análise granulométrica de suas partículas, em um granulômetro laser Fritsch Analysette 22 Micro tec plus. As razões molares de sílica e alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) são um parâmetro importante para orientar as melhores composições para síntese de geopolímeros (BOCA SANTA et al., 2021). Sete composições de geopolímeros foram formuladas usando cinzas volantes e metacaulim Flint como base, com diferentes razões molares entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 3.2 apresenta

os geopolímeros estudados com suas respectivas proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e Si/Al .

Tabela 3.2: Formulações utilizando metacaulim flint e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros

Geopolímero	Metacaulim Flint (%)	Cinza Volante (%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	Si/Al
GA	100	0	2,95	2,21	0,74	1,47
GB	70	30	3,57	2,19	0,61	1,78
GC	50	50	4,12	2,18	0,53	2,06
GD	20	80	5,36	2,16	0,4	2,68
GE	0	100	6,88	2,15	0,31	3,44

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) micro perla (Neon, 97% pureza). Também, usou-se solução de silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3) (Manchester Química do Brasil S.A., $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$). Já a tabela 3.3 apresenta a composição do ativador.

Tabela 3.3: Concentração molar e proporção das soluções ativadora

Ativador	NaOH	Na_2SiO_3
Concentração molar	5	10
	12	10
	20	10
	30	10
Proporção (NaOH: Na_2SiO_3)	1:3 em massa de solução	

As composições dos geopolímeros 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 à cura a temperatura ambiente de 28°C. Os geopolímeros com 1, 7, 28 e 60 dias de cura foram submetidos a ensaio de resistência a compressão em prensa Emic SSII300.

Os fragmentos de geopolímeros antes e depois da síntese foram submetidos a análise de DRX, FTIR Para avaliar o seu grau de geopolimerização e também para confirmar algumas ligações presentes nas bandas da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de MEV e EDS foram realizados após a síntese dos geopolímeros.

3.6 GEOPOLÍMERO, CAULIM FERRUGINOSO E CINZA VOLANTE

O caulim ferruginoso tem aproximadamente em sua composição de 10 a 13% de Fe_2O_3 , considera-se o caulim impróprio para a indústria de tintas e papeis, nesse caso pelo fato de o material ter uma quantidade de ferro na sua estrutura química interna, sua quantidade de Si e Al diminuem em proporção, no entanto, para esse material obter energia armazenada para a formulação de geopolímeros necessita do tratamento térmico.

Foi feito uma cinética de calcinação desse resíduo para obter a melhor faixa de calcinação do material, variando tempo, temperatura e tamanho das partículas. A cinzas volantes foi coletado no ciclone das caldeiras de tipo circulante de leito fluidizado do processo Bayer em condições de 900°C de temperatura e 120 KPa de pressão. Para analisar a estrutura cristalina da cinza volante, caulim e do metacaulim, utilizou-se a difractometria de raios-X (Panalitycal XPERTPRO).

Para análises químicas, a fluorescência de raios-X foi utilizado o equipamento fluorescência philips pw 1390. Para o estudo de morfologia, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento Zeiss MEO 1430.

A cinza volante e o metacaulim foram submetidos à análise granulométrica de suas partículas, em um granulômetro laser Fritsch Analysette 22 Micro tec plus. As razões molares de $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ são um parâmetro importante para orientar as melhores composições para síntese de geopolímeros (BOCA SANTA et al., 2021). Sete composições de geopolímeros foram formuladas usando cinzas volantes e metacaulim ferruginoso como base, com diferentes razões molares entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 3.4 apresenta os geopolímeros estudados com suas respectivas proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e Si/Al.

Tabela 3.4: Formulações utilizando metacaulim ferruginoso e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros

Geopolímero	Metacaulim ferruginoso (%)	Cinza Volante (%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	Al ₂ O ₃ /Na ₂ O	Si/Al
A1	100	0	2,88	2,05	0,70	1,44
B2	70	30	3,54	2,07	0,58	1,77
C3	50	50	4,11	2,09	0,50	2,05
D4	20	80	5,49	2,13	0,38	2,74
E5	0	100	6,88	2,15	0,31	3,44

Os geopolímeros de matriz B2 e C3 foram formulados para as passantes #35, #60, #100 e #150 (Tyler) de metacaulim, na concentração de 12 molar de hidróxido de sódio, enquanto que os geopolímeros de matriz A foram sintetizados nas concentrações de 5, 12, 20 e 30 molar de NaOH, mantendo a passante #150 (Tyler) de metacaulim. Desse modo, as composições foram preparadas utilizando uma solução composta por 40 mL de NaOH, 100 mL de Na₂SiO₃, mais um total em massa equivalente a 260 g de matéria prima, além da adição de água entre 40 e 140 mL e cura a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura dos materiais foi realizada em um misturador mecânico e logo após, conformadas em moldes cilíndricos de PVC com 10 cm de altura e diâmetro de 5 cm.

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) micro perola (Neon, 97% pureza). Também, usou-se solução de silicato de sódio alcalino (Na₂SiO₃) (Manchester Química do Brasil S.A., SiO₂/Na₂O = 3,2). Já a Tabela 3.5 apresenta a composição do ativador.

Tabela 3.5: Concentração dos ativadores

Ativador	NaOH	Na ₂ SiO ₃
Concentração molar	5	10
	12	10

	20	10
	30	10
Proporção(NaOH:Na ₂ SiO ₃)	1:3 em massa de solução	

As composições dos geopolímeros 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 à cura a temperatura ambiente de 28°C. Os geopolímeros com 1, 7, 28 e 60 dias de cura foram submetidos a ensaio de resistência a compressão em prensa Emic SSII300.

Os fragmentos de geopolímeros antes e depois da síntese foram submetidos a análise de DRX, FTIR Para avaliar o seu grau de geopolimerização e também para confirmar algumas ligações presentes nas bandas da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de MEV e EDS foram realizados após a síntese dos geopolímeros.

As pastas dos geopolímeros no estado fresco, sintetizado com ativador 12 molar foram submetidos a ensaios reológicos a temperatura ambiente (28°C) em viscosímetro modelo Haake de cilindros coaxiais tipo SV1.

3.7 GEOPOLÍMERO, CAULIM SOFT E CINZA VOLANTE

O caulim soft tem aproximadamente em sua composição de 0,3 a 0,8% de Fe₂O₃, esse caulim com sua elevada alvura é utilizado para a indústria de tintas e papeis, nesse caso pelo fato de o material ter uma baixa quantidade de ferro na sua estrutura química interna, sua quantidade de Si e Al aumentam em proporção, no entanto, para esse material obter energia armazenada para a formulação de geopolímeros necessita do tratamento térmico.

Foi feito uma cinética de calcinação desse resíduo para obter a melhor faixa de calcinação do material, variando tempo, temperatura e tamanho das partículas. A cinzas volantes foi coletado no ciclone das caldeiras de tipo circulante de leito fluidizado do processo Bayer em condições de 900 ° C de temperatura e 120 KPa de pressão. Para analisar a estrutura cristalina da cinza volante, caulim e do metacaulim, utilizou-se a difractometria de raios-X (Panalitycal XPERTPRO).

Para análises químicas, a fluorescência de raios-X foi utilizada o equipamento fluorescência philips pw 1390. Para o estudo de morfologia, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento Zeiss MEO 1430.

A cinza volante e o metacaulim foram submetidos à análise granulométrica de suas partículas, em um granulômetro laser Fritsch Analysette 22 Micro tec plus. As razões molares de ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) são um parâmetro importante para orientar as melhores composições para síntese de geopolímeros (BOCA SANTA et al., 2021). Três composições de geopolímeros foram formuladas usando cinzas volantes e metacaulim soft como base, com diferentes razões molares entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Tabela 3.6 apresenta os geopolímeros estudados com suas respectivas proporções de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e Si/Al.

Tabela 3.6: Formulações utilizando metacaulim soft e cinza volante para a obtenção dos geopolímeros

Geopolímero	Metacaulim Soft(%)	Cinza Volante(%)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$	Si/Al
A	5,76	94,24	4,11	2,05	0,51	2,05
B	38,46	61,54	3,04	2,03	0,59	1,52
C	57,69	42,31	2,65	2,01	0,72	1,32

O ativador alcalino usado na síntese do geopolímero foi composto de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) micro perla (Neon, 97% pureza). Também, usou-se solução de silicato de sódio alcalino (Na_2SiO_3) (Manchester Química do Brasil S.A., $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$). Já a Tabela 3.7 apresenta a composição do ativador.

Tabela 3.7 Proporção em massa por ativador alcalino.

Ativador:	NaOH	Na_2SiO_3
Molaridade	15	10
Proporção (NaOH: Na_2SiO_3)	1:3 em massa de solução	

As composições dos geopolímeros 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 à cura a temperatura ambiente de 28°C. Os geopolímeros com 1, 7, 28 e 60 dias de cura foram submetidos a ensaio de resistência a compressão em prensa Emic SSII300.

Os fragmentos de geopolímeros antes e depois da síntese foram submetidos a análise de DRX, FTIR Para avaliar o seu grau de geopolimerização e também para confirmar algumas ligações presentes nas bandas da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Ensaios de MEV e EDS foram realizados após a síntese dos geopolímeros.

As pastas dos geopolímeros no estado fresco, sintetizado com ativador 15 molares foram submetidos a ensaios reológicos a temperatura ambiente (28°C) em viscosímetro modelo Haake de cilindros coaxiais tipo SV1.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL: Desenvolvimento de uma placa cerâmica alto relevo 3D através da geopolimerização do Metacaulim Flint e Cinza Volante.

- 1° etapa: seleção e estocagem de matérias-primas: Esmalte geopolimerico (Cinza Volante, Caulim Flint) para a placa cimenticia (Cimento portland e agregado miúdo/ areia);
- 2° etapa: secagem das matérias primas;
- 3° etapa: moagem das matérias primas em circuito de moagem, britador e moinho de bolas e calcinação do caulim Flint;
- 4° etapa: dosagem das matérias primas (Caulim Flint calcinado e cinza volante);
- 5° etapa: pesagem do sistema particulado e preparo do ativador alcalino;
- 6° etapa: mistura do sistema particulado com o ativador alcalino e agitação em agitador mecânico para formação da pasta fresca fluida;
- 7° etapa: moldagem de moldes de silicone e/ou borracha para conformação da camada geopolimérica (esmalte geopolimerico) que irá recobrir a placa cimenticia;

8° etapa: cura na faixa de temperatura (25 a 55°C);

9° etapa: obtenção do material de revestimento que deve permanecer no molde

10° etapa: Peneiramento e classificação do agregado miúdo;

11° etapa: Formulação e preparo da pasta cimentícia a base de cimento portland e agregado miúdo;

12° etapa: Adição da pasta cimentícia a base de cimento Portland e agregado miúdo no molde onde se tem a camada geopolimérica já curada;

13° etapa: Após a adição da pasta cimentícia sobre a camada (esmalte)

Geopolimérico no molde, cura a temperatura ambiente (30°C);

14° etapa: Obtenção do material de revestimento;

Assim, o emprego das formulações de (Caulim Flint calcinado e cinza volante), de acordo com as etapas gerais exemplificadas, é perfeitamente compatível ao ponto-de-vista técnico com as tecnologias, atualmente, empregadas pelo setor de revestimento cerâmico do Brasil e do mundo.

O processo objeto de invenção, referente ao uso dos resíduos (Caulim flint calcinado e cinza volante) e sua produção mostrou-se plenamente satisfatório, permitindo obter formulações que originam produtos (placas cimentícias esmaltadas com uma camada geopolimérica) com a mais diversas classificações de acordo com a absorção de água, facilidade de produção e aplicação com excelente aspecto visual e estabilidade química em diferentes ambientes. O processo objeto de invenção aplicado em revestimento para piso e parede mostrou-se plenamente satisfatório, permitindo obter formulações com características micro estruturais e propriedades tecnológicas iguais e/ou superiores às encontradas no mercado e que se propõem ao mesmo fim. A invenção possui as seguintes vantagens: 1°: Redução do impacto ambiental gerado pela deposição dos resíduos cinza volante e caulim Flint (caulim duro) no ambiente. 2°: Solução

ecologicamente correta e sustentável associada à alta resistência mecânica para fim de materiais de revestimento. 3° Isento de Toxicidade.

Produto esmalte a base dos resíduos Cinza volante e Caulim Flint calcinado:
Componentes/Quantitativos (Sistema Particulado):

Tabela 3.8: Componente Sistema Particulado

Caulim Flint Calcinado	40---100%
Cinza Volante	0---60%

Calcinação do resíduo caulim Flint:

Tabela 3.9: Variação de temperatura de calcinação

Temperatura de calcinação	500---800 °C
Tempo de calcinação (horas)	1----4 Horas

Componente do ativador/Quantitativo

Tabela 3.10 Componente do ativador

Hidróxido de Sódio (NaOH)	6----15 Molar
Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	1,5----4,5(Na ₂ SiO ₃) / (NaOH) em massa
Água (H ₂ O)	0,02----0,5 g (H ₂ O) / 1 g de material particulado
Hidróxido de Sódio (NaOH)	0,1----0,30 g solução (NaOH) / 1 g de material particulado
Silicato de Sódio (Na ₂ SiO ₃)	0,10----0,7g solução (Na ₂ SiO ₃) / 1 g de material particulado
Cura a temperatura	25 - 55 °C

A formulação acima do sistema particulado após processamento para obtenção de uma granulometria uniforme é homogeneizado com o auxílio de um misturador mecânico originando o particulado bem misturado, que após ser adicionado o ativador que consiste na solução de NaOH, solução de Na₂SiO₃ e água a pasta fluida deverá ser transferida para o molde de borracha ou silicone para tomar a forma de lajota, ou pastilha ou placa com e sem auto relevo e em seguida deve ficar em repouso a temperatura ambiente por um período de tempo (2 a 10 horas). Após esse intervalo de tempo se tem o produto geopolimerico com formulação 100% resíduo para ser usado no revestimento (interno ou

externo) de pisos e paredes. Resultado da resistência a compressão do geopolímero 100% resíduo, base da formulação do produto de revestimento na tabela 3.11.

Tabela 3.11: Resistencia a compressão do geopolímero 100% Resíduo

1 Dia	6 – 16 Mpa
7 Dias	11 - 19 MPa
14 Dias	17 - 33 Mpa
28 Dias	16 – 45 Mpa

Para cada aplicação os quantitativos dos componentes acima serão dosados, atendendo a uma enorme gama de produtos. Pelas vantagens que oferece e ainda por revestir-se de características verdadeiramente inovadoras, o produto (esmalte geopolimérico) de revestimento formulação geopolimérica 100% resíduo em placas cimentícias, preenche os requisitos de atividade inventiva, novidade e aplicação do gênero. O material de revestimento em questão possui uma camada de revestimento geopolimérica em percentagem em massa de (35% a 50%) e uma camada estrutural cimentícia (Cimento Portland e agregado miúdo) em porcentagem em massa de (65% a 50%). A camada cimentícia é constituída de cimento Portland CPII ou CPIV com traço de cimento para o agregado miúdo no intervalo (2, 5:1) a (1, 5:1).

3.8 APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE PLACAS CERÂMICAS DE ALTO RELEVO

O Processo e produto de esmaltação geopolimérica de placas cimentícias para revestimento de parede e piso: esmaltação geopolimérica a base de Caulim Flint e cinza volante, o produto de formulação das matérias primas (caulim flint e cinza volante) associado a uma rota de ativação alcalina e de cura a temperatura ambiente na formulação de esmalte geopolimérico pra recobrimento (formação de uma camada) de placas cimentícias (Cimento Portland e agregado) para revestimento de pisos e paredes notadamente de uma composição sustentável e ecologicamente correta, que utiliza o resíduo cinza volante proveniente da queima de carvão mineral e o resíduo caulim Flint resíduo da mineração do caulim soft como matéria prima a sofrer geopolimerização.

A placa de revestimento cimentícias (Cimento Portland e agregado) com esmalte geopolimérico para recobrimento (formação de uma camada) é uma alternativa em

relação ao revestimento 100% geopolimero por possuir menor custo. Também é uma alternativa as placas de revestimento 100% cimenticias por possuir uma camada geopolimerica de esmaltação (recobrimento) que agrega propriedades tecnológicas superiores. Essa composição em teores corretos de cinza volante e caulim Flint (caulim duro) calcinado, ativada com ativador alcalino a base de hidróxido de sódio e silicato de sódio em proporção corretas e curado a temperatura (25 a 55 °C) resulta na obtenção de produto de recobrimento de placas cimenticias de qualidade e propriedades mecânicas igual e/ou superior aos produtos convencionais para revestimento de pisos e paredes. N° do pedido de deposito de patente BR 10 2018 004776 0 A2, em 15/08/2023 foi feito a correção do despacho 6.1 e o deposito está em processo de concessão da Patente. A figura 3.10 mostra as placas cimenticias com esmaltação geopoliméricas com alto relevo.

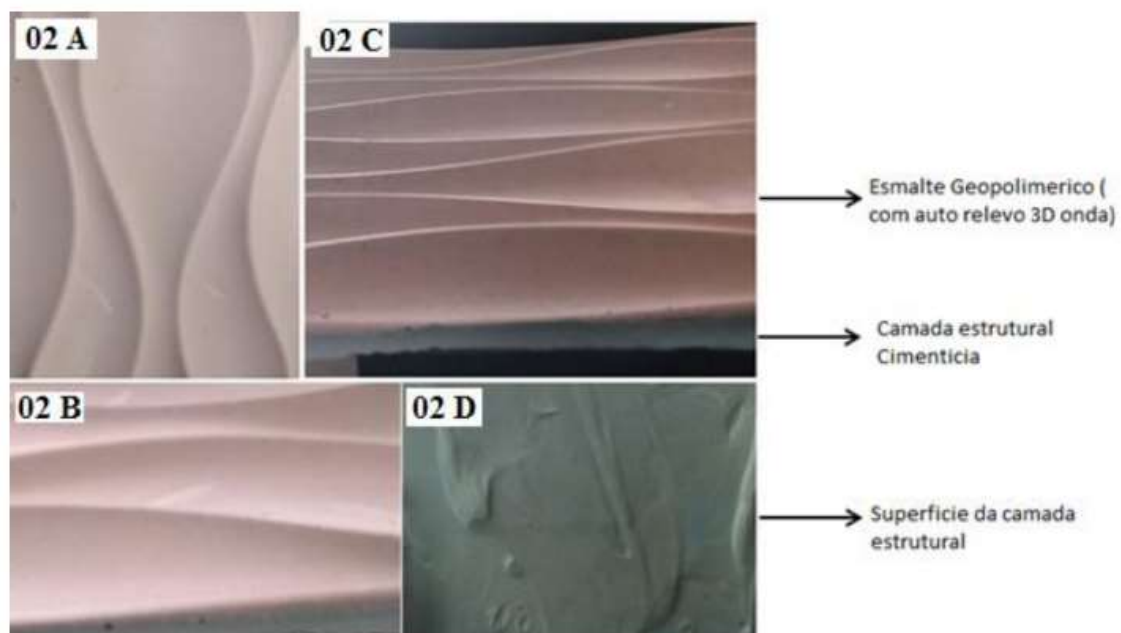


Figura 3.10: Placas cimentícias com esmaltação geopoliméricas com alto relevo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Pela fluorescência de raios X (FRX) na tabela 4.1, verifica que a cinza volante tem uma soma de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 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 utilizarão cinza volante (classe F), obtiveram resultados de resistência a compressão melhores.

Tabela 4.1: Fluorescência de raios -X (FRX)

Material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	MgO	TiO_2	P_2O_5	Loi
CINZA	42,53	16,39	19,05	7,08	0,94	0,26	0,89	0	12,88
METACALIM SOFT	53,36	43,58	0	0,6	0,33	0	1,51	0,13	0,49
CAULIM FLINT	43,79	38,97	0,01	1,48	0,13	0	1,29	<0,001	14,46
CAULIM FERRUGINOSO	38,57	36,85	0,01	10,47	0,13	0	1,13	<0,001	12,88

O metacaulim utilizado tem em sua composição 58,92% de SiO_2 e 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 é quase 100% 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. O resíduo caulim Flint (tabela 4.1) é composto de 38,97% de Al_2O_3 e 43,79% de SiO_2 , caracterizando o resíduo como fonte predominante de alumínio em proporção (Tchakoute, 2015; Duan, 2016; Ardanuy, 2015). Observa-se também pela tabela 4.1 que o caulim Flint possui uma grande quantidade de ferro e titânio em relação ao caulim soft,

por esse motivo esse caulim é considerado estável sem aplicação na indústria de papel sendo considerado um resíduo na mina de extração de caulim soft.

Figura 4.1: Mostra a distribuição do tamanho de partícula do metacaulim e cinza volante. 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.

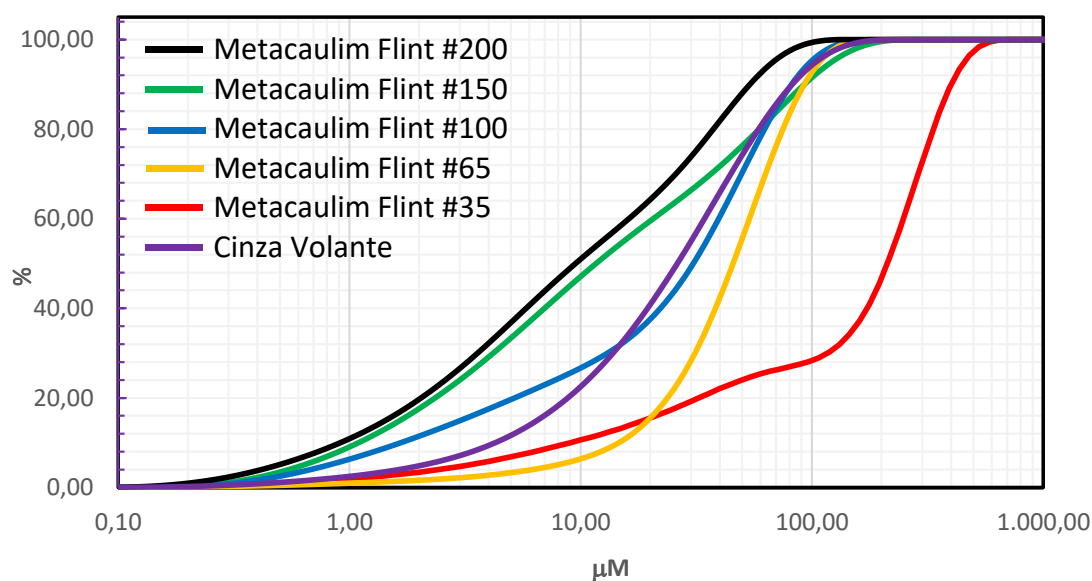


Figura 4.1: Análise granulométrica a laser

Nath et al. (2020) trabalhou e sintetizou geopolímeros com cinza em granulometria 4,7 μm . Kenne et al. (2019) estudou a reação de geopolimerização usando metacaulim com diâmetro médio 18 μm .

A distribuição de tamanho de partícula das materiais-primas usadas na síntese do geopolímero resultou em um diâmetro médio (d_{50}) de 28 μm para o metacaulim Flint e de 67 μm para o metacaulim. Kenne et al(2019), pesquisou e sintetizou geopolímeros utilizando a reação de geopolimerização o metacaulim com diâmetro médio 18 μm .

A figura 4.2 mostra o caulim ferruginoso in natura e após sofrer o tratamento térmico a 700°C por duas horas de calcinação em forno mufla.

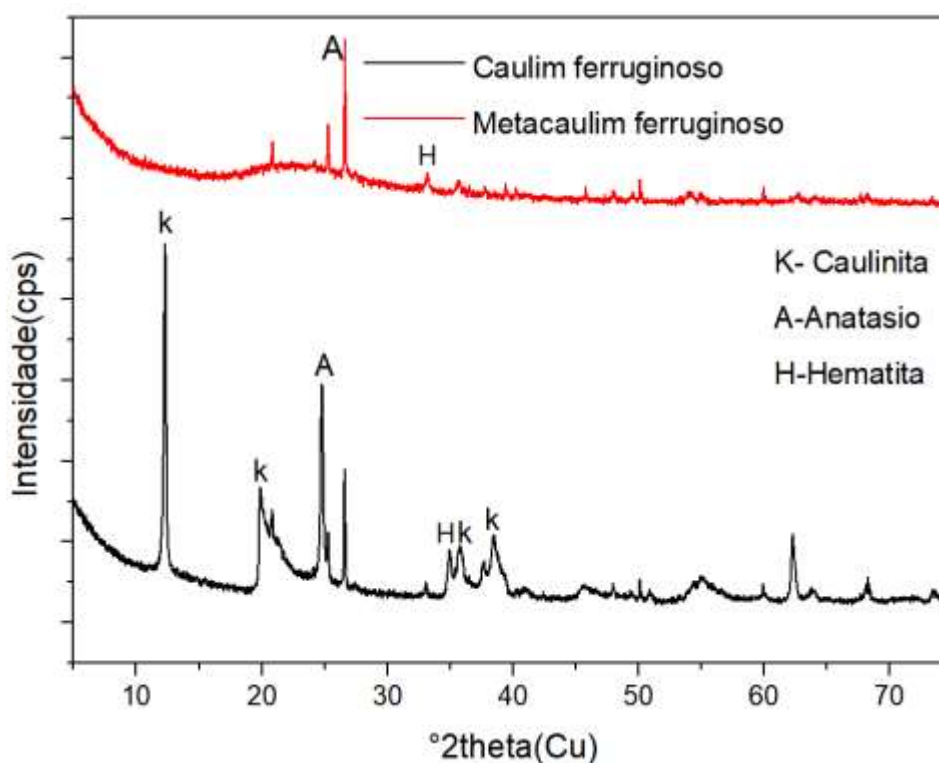


Figura 4.2: Calcinação do Caulim ferruginoso a 700 °C

Pela figura 4.2 a calcinação do caulim a 700°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. 2020; MEDRI, 2010). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado com 700 °C, uma vez que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al,2020, KAZE et al, 2022)

A Figura 4.3 mostra o TG e DTA do Caulim Flint evidenciando a perda de massa e a desidroxilação da caulinita com pico endotérmico na temperatura de 545 °C

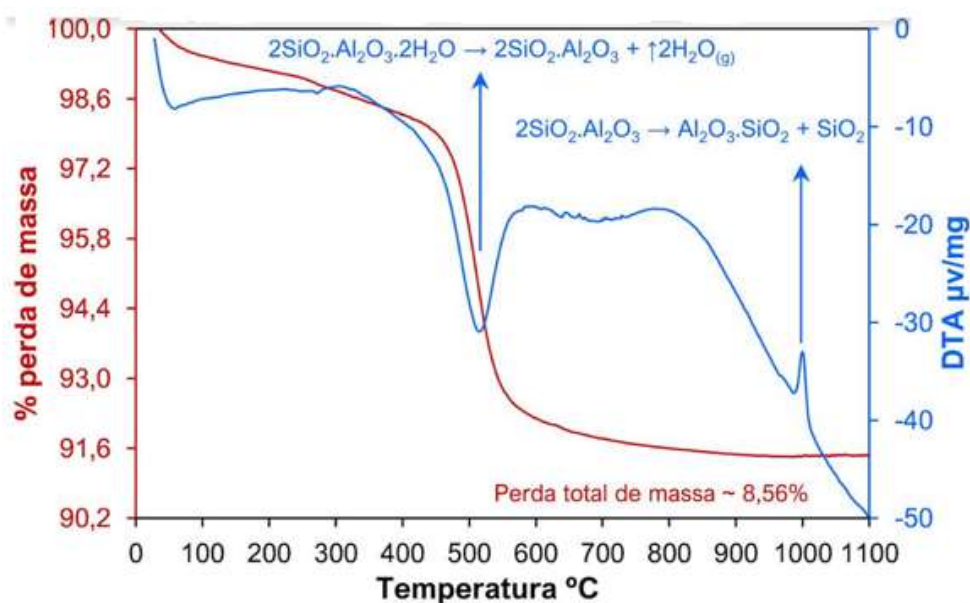


Figura 4.3: TG e DTA do Caulim Flint

Com base no comportamento térmico da amostra, é estabelecida uma temperatura de 700 °C para obtenção do geopolímero, considerando que a desidroxilação do mineral caulinita presente, inicia-se a partir de 450 °C (H. CHENG et al., 2010; 2011; 2016). O Caulim Flint analisado termicamente (TG e DTA) na literatura, mostra que existe um comportamento típico do mineral caulinita, com pico endotérmico a 545 °C, correspondente a desidroxilação (formação da metacaulinita (SANTOS, 1989)), e um pequeno pico endotérmico a 350 °C (decomposição da goethita (MACKENZIE, 1970)). Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa em torno de 8,56%, aproximando-se ao valor teórico da caulinita (13,96%) (CARNEIRO et al., 2003). Portanto, têm-se duas matérias-primas com perfil para produção de geopolímero já a partir de 600 °C.

A Figura 4.3 mostra o TG e DTA do Caulim Ferruginoso evidenciando a perda de massa e a desidroxilação da caulinita com pico endotérmico na temperatura de 545 °C

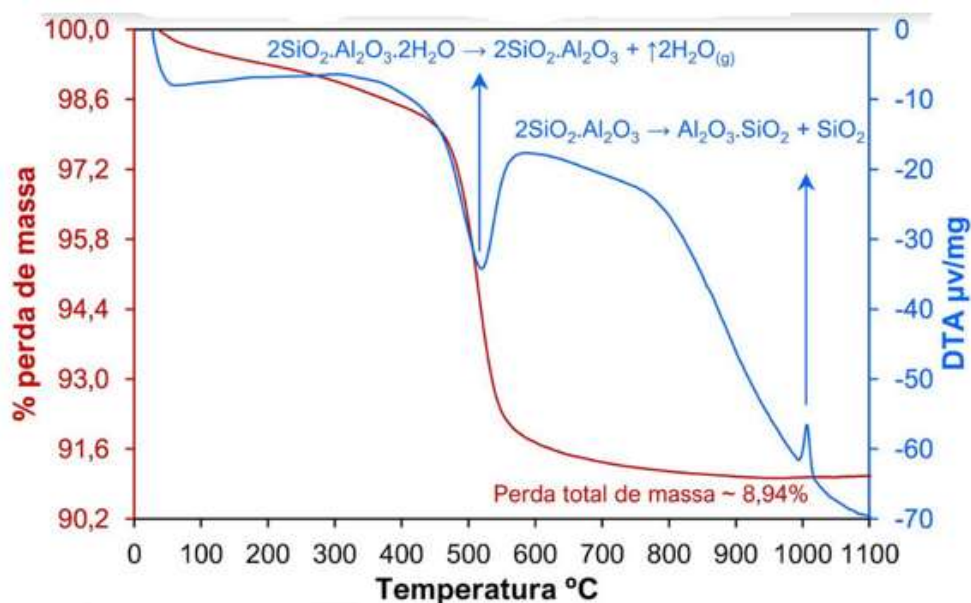


Figura 4.4 TG e DTA do caulim ferruginoso

Com base no comportamento térmico da amostra, é estabelecida uma temperatura de 600 °C para obtenção do geopolímero, considerando que a desidroxilação do mineral caulinita presente, inicia-se a partir de 450 °C (H. CHENG et al., 2010; 2011; 2016). O Caulim Ferruginoso analisado termicamente (TG e DTA) na literatura, mostra que existe um comportamento típico do mineral caulinita, com pico endotérmico a 545 °C, correspondente a desidroxilação (formação da metacaulinita (SANTOS, 1989)), e um pequeno pico endotérmico a 350 °C (decomposição da goethita (MACKENZIE, 1970)). Para a análise termogravimétrica, observa-se uma perda de massa em torno de 8,94%, aproximando-se ao valor teórico da caulinita (13,96%) (CARNEIRO et al., 2003). Portanto, têm-se duas matérias-primas com perfil para produção de geopolímero já a partir de 600 °C.

Figura 4.5: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da Cinza, caulim Ferrítico e caulim Flint e a Figura 4.6: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do geopolimero A, B e C.

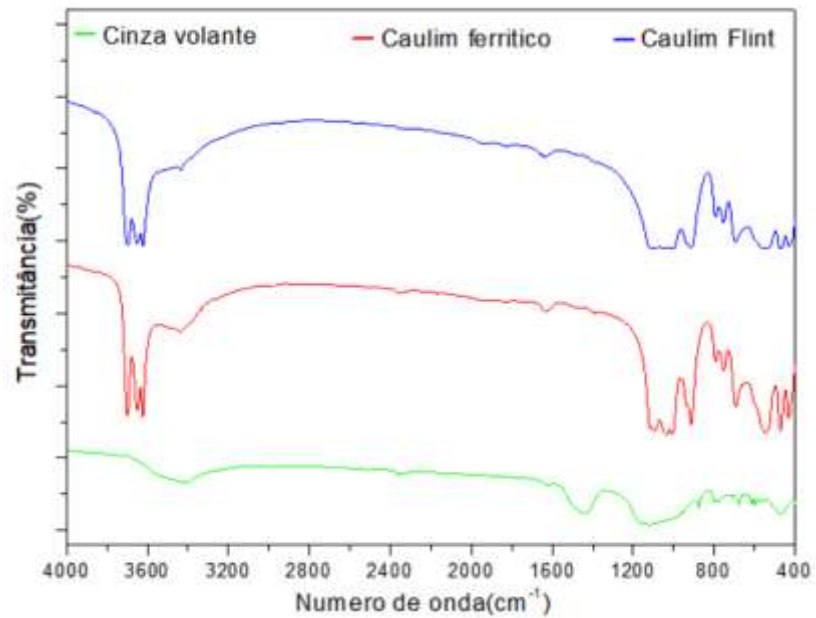


Figura 4.5: Espectrometria (FTIR) da Cinza, caulim Flint e Ferrítico

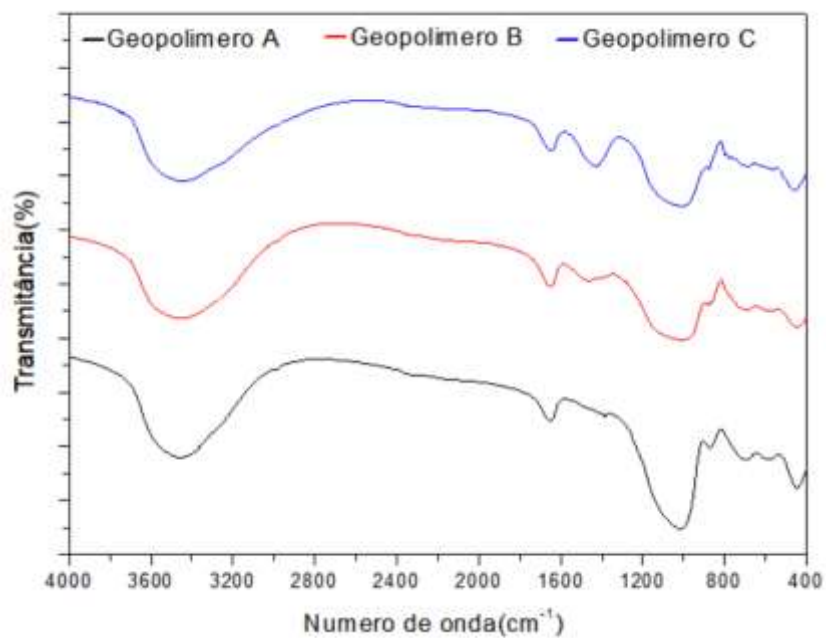


Figura 4.6: Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do geopolimero A, B e C

Após a ativação alcalina da formulação (Figura 4.6) de 12 M, obtidos após 7, 28 dias de cura respectivamente, percebe-se picos provenientes das matérias-primas, surgimento de novos picos e uma leve protuberância amorfa entre 20° e 45° (2θ) relacionada provavelmente à formação de uma estrutura polimérica desordenada (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2005; GARCÍA-LODEIRO et al., 2007). É possível perceber que fases de caulinita também estão presentes nos geopolímeros, assim como os cristais de bicarbonato de sódio (Trona - $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; aparecem com mais frequência para essa mistura. A caulinita aparece como resultado de uma desidroxilação incompleta e o bicarbonato de sódio, provavelmente, pelo excesso de álcalis na matriz geopolimérica (CRIADO et al., 2010).

No caso dos geopolímeros, busca-se as zonas de reação de Si-O e Al-O para identificar o grau de polimerização (RYU, 2013). Nesse sentido, foi possível identificar vibrações características de geopolímeros, a saber: Na Figura 4.8 observa-se que em todas as concentrações molares e dias de cura, há modos vibracionais entre 3800 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} . Portanto a presença da banda larga e intensa deve-se a presença de moléculas de água e grupos silanos (Si-OH) do material (KRÓL et al., 2017; SARKAR e DANA, 2021). Bandas entre 1650 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos H-O-H. Estas bandas indicam a presença de interações fracas de moléculas de H_2O que são adsorvidas na superfície ou estão presas nas regiões interlamelares da estrutura geopolimérica (BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013; VASSALO, 2013).

Bandas em torno ~ 1560 e 1427 cm^{-1} são atribuídas ao fenômeno da eflorescência (formação de Na_2CO_3) obtida da reação entre o hidróxido de sódio (presente na solução ativadora) e o dióxido de carbono (presente no ar). O aparecimento dessas bandas indica excesso de álcalis dentro do sistema (AZEVEDO e STRECKER, 2017; BELMOKHTAR et al., 2017; GARCÍA, 2013). Em ~ 1200 a 900 cm^{-1} são atribuídas às vibrações assimétricas da ligação T-O-Si (T= Si ou Al) que são resultados da reorganização da molécula de TO_4 durante a reação de geopolimerização (KAYA e SOYER-UZUN, 2016). Em meio a essa reação, pode-se perceber modos vibracionais próximos a 1020 cm^{-1} caracterizando a formação de gel geopolimérico (VASSALO, 2013). Em $\sim 913\text{ cm}^{-1}$ observa-se bandas em relação a não dissolução das espécies AlOH na região (KANI e MEHDIZADEH, 2017; KAMSEU et al., 2017). Uma pequena banda em $\sim 845\text{ cm}^{-1}$ é

possível de ser observada para 9 e 10 M, aos 120 Dias de cura. Essa vibração está relacionada aos grupamentos Al-O. A banda de vibração entre 800 a 600 cm^{-1} indica a dissolução de espécies para a formação dos laços próprios da estrutura do geopolímero (LERMEN et al., 2021; CHEN et al., 2016; PEREIRA et al., 2020). As ligações em torno de ~ 550 a 500 cm^{-1} correspondem as ligações de Si-O-Al (DAVIDOVITS, 2015), assim como em ~ 470 a 465 cm^{-1} correspondem as ligações SiO-Si e O-Si-O e podem ser atribuídas a dissolução das espécies para a formação das ligações próprias da estrutura do geopolímero (NAZARI e SANJAYAN, 2017). Na Figura 4.6, para melhor compreensão, estão destacadas as análises especificamente de 1200 a 400 cm^{-1} . Dessa forma é possível observar as bandas de vibrações presentes na reação de geopolimerização.

A Figura 4.7 apresenta o resultado do ensaio de DRX do Caulim Soft e Metacaulim em diferentes temperaturas.

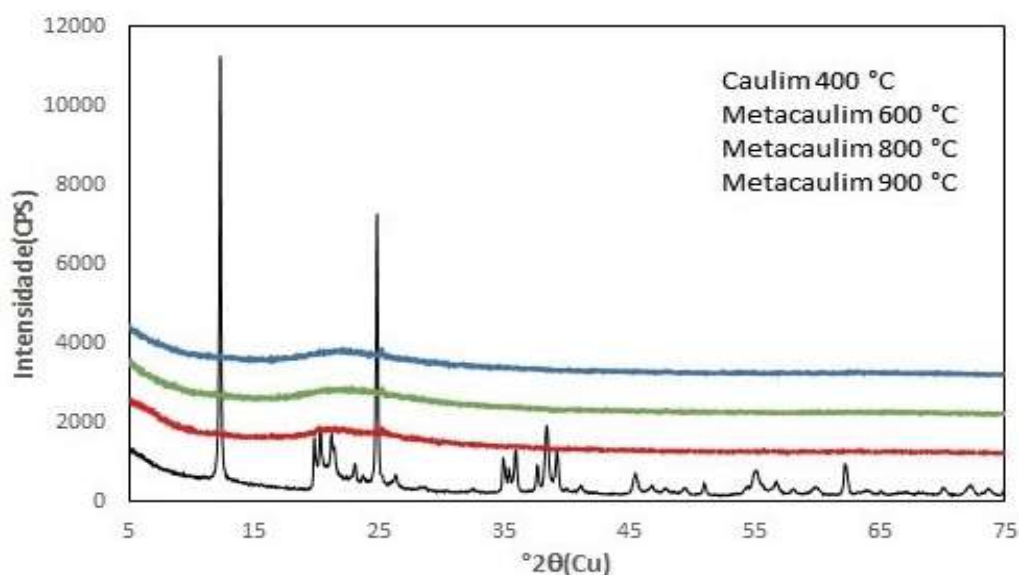


Figura 4.7: DRX do Caulim Soft, Metacaulim em diferentes temperaturas.

Percebe-se que o caulim soft a temperatura de 400°C ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. Analisando a temperatura de 700°C percebe-se que o gráfico 4.7 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 700°C , comprovando que a partir de 700°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO, 2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado com 700°C , uma vez que alcançou o objetivo de se tornar amorfo.

Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al,2020, KAZE et al, 2022)

A Figura 4.8 apresenta o resultado do ensaio de DRX em diferentes tempos.

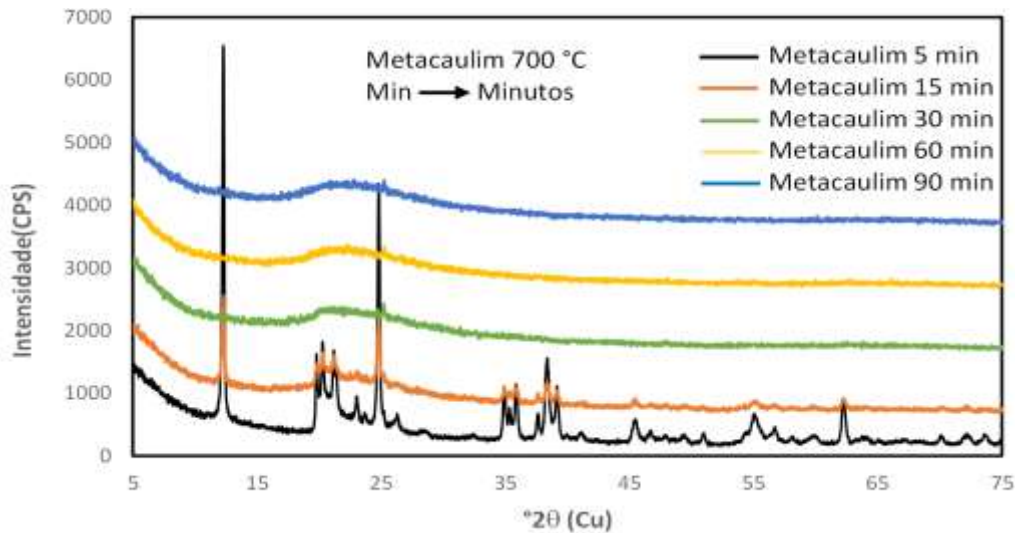


Figura 4.8: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.

A figura 4.8 mostra o caulim calcinado a 700°C e sua transformação de fase ao longo do tempo (minutos). Percebe-se que a 5 e 15 minutos o caulim soft ainda não transformou para fase metacaulim, entretanto, quando atinge 30 minutos o caulim muda de fase transformando-se em metacaulim (fase amorfa), ou seja, agora o material apresenta energia armazenada para reagir quimicamente a adição dos ativadores (NaOH, Na₂SiO₃) para a síntese de geopolímero. Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado com 700 °C, uma vez que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al,2020, KAZE et al, 2022).

Na figura 4.9 estão os resultados da difração de raios X da amostra de caulim Flint calcinada nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 800 e 1000°C por duas horas.

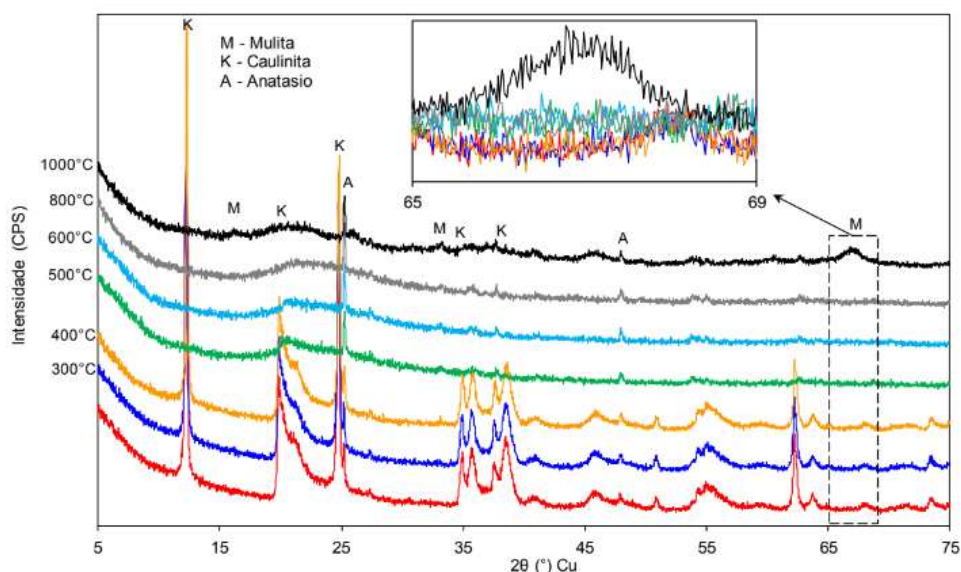


Figura 4.9: DRX do caulim Flint calcinado em diversas temperaturas.

Pelo resultado da figura 4.9 observa-se que o caulim Flint possui uma destruição da caulinita a partir de 500°C com reestruturação cristalina e formação de Mulita na temperatura de calcinação de 1000°C. Por tanto, o caulim Flint torna-se reativo para reação de geopolimerização quando submetido a tratamento térmico em faixa de 500 a 800°C por duas horas. Observa-se também que o pico do anatásio se mantém ao longo de todas as faixas de temperatura de calcinação não sendo destruído o que é uma característica desse caulim frente ao caulim soft.

Figura 4.10: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 450 °C

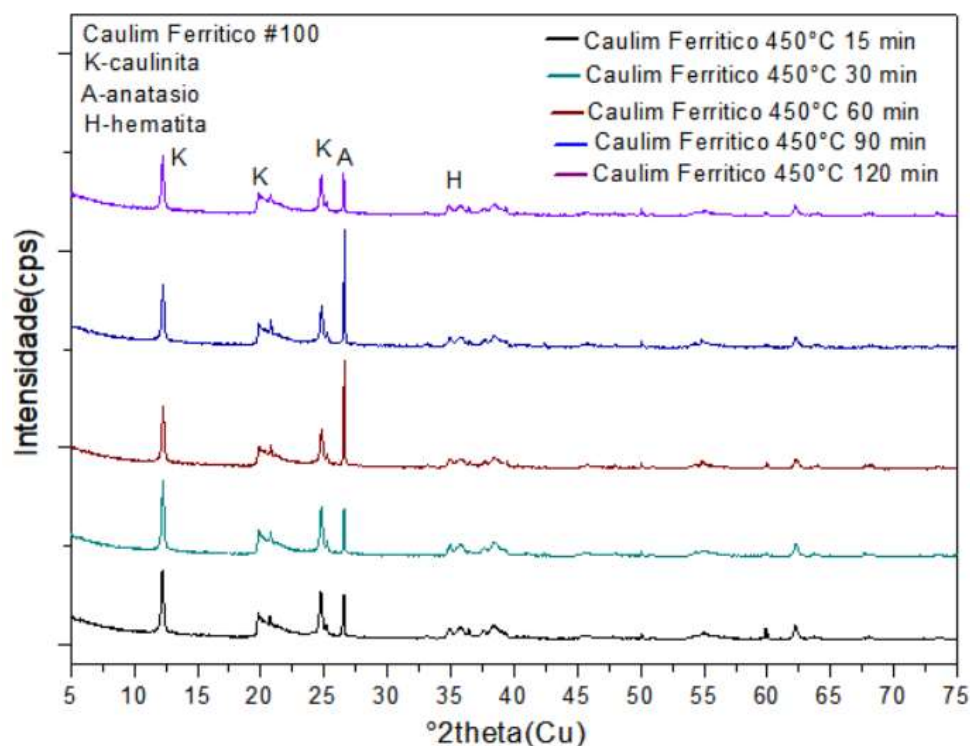


Figura 4.10: DRX do Caulim, em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim ferrítico com granulometria de #100 a temperatura de 400°C ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. Analisando a temperatura de 600°C percebe-se que o gráfico 4.10 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 600°C, comprovando que a partir de 600°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado com 700 °C, uma vez que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al,2020, KAZE et al, 2022).

Figura 4.11: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

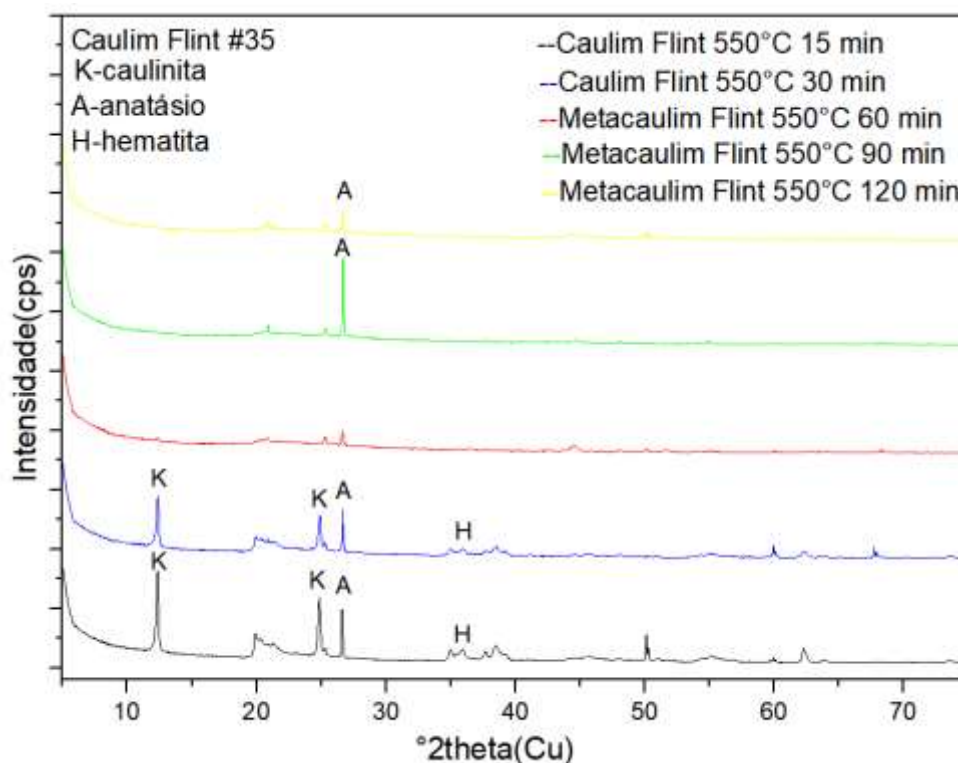


Figura 4.11: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes temperaturas.

Percebe-se que o caulim Flint a temperatura de 400°C ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. Analisando a temperatura de 550°C no tempo de 1 hora, percebe-se que o gráfico 4.11 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C uma vez que, alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.12: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

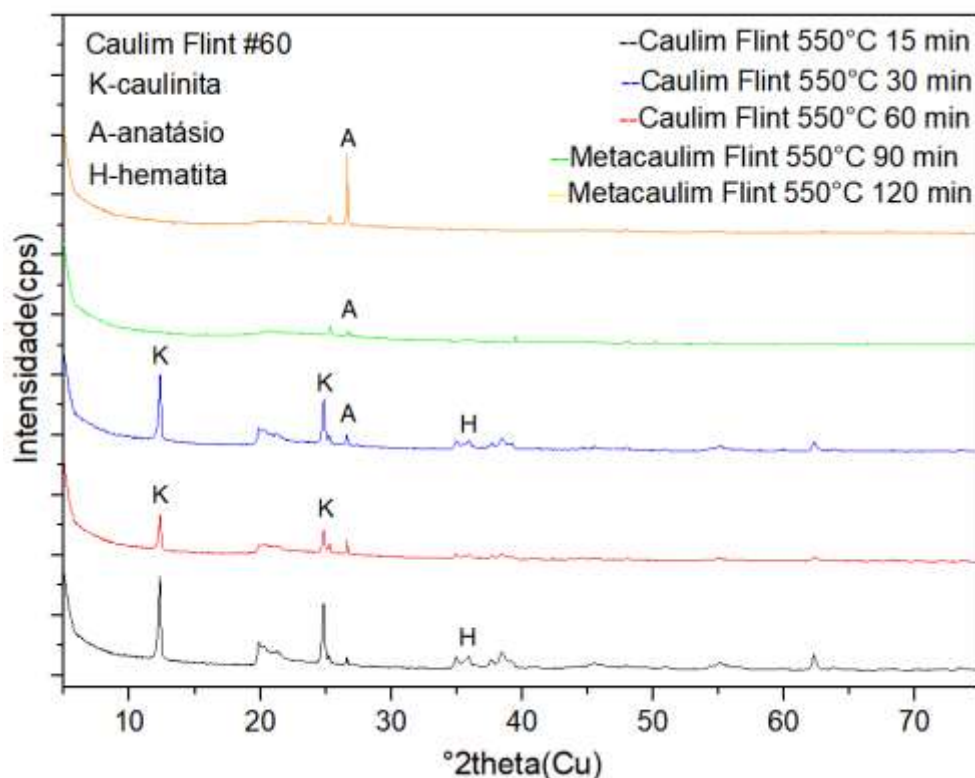


Figura 4.12: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #60 a temperatura de 550°C até um tempo de 1 hora ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.12 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.13: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

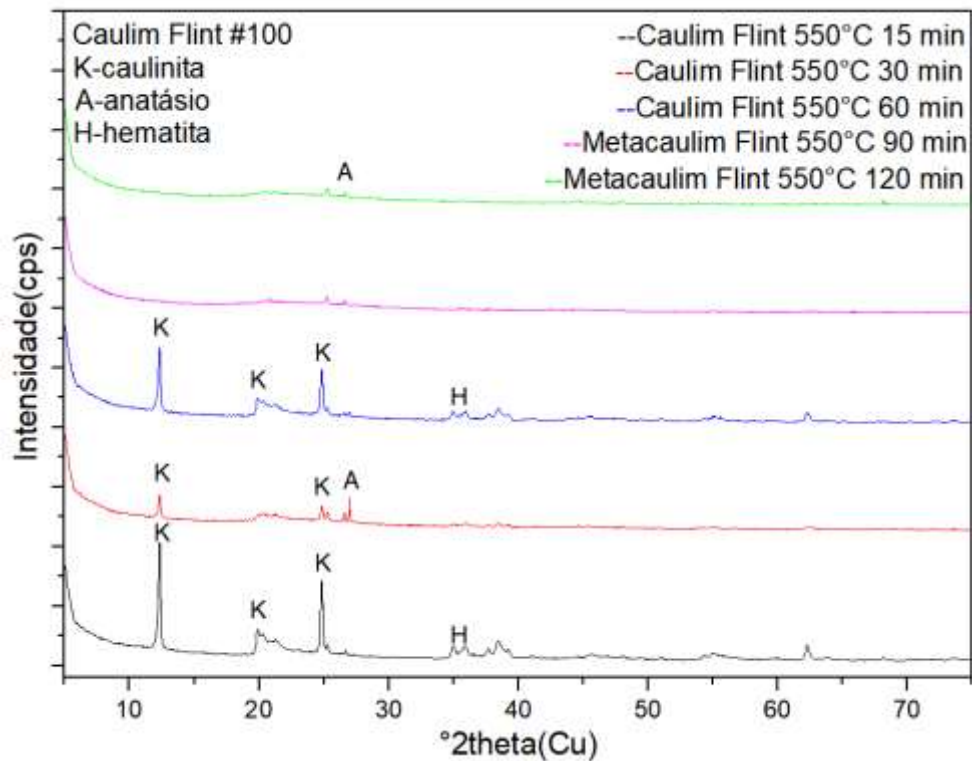


Figura 4.13: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #100 a temperatura de 550°C até o tempo de 1 hora ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora e 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.13 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.14: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

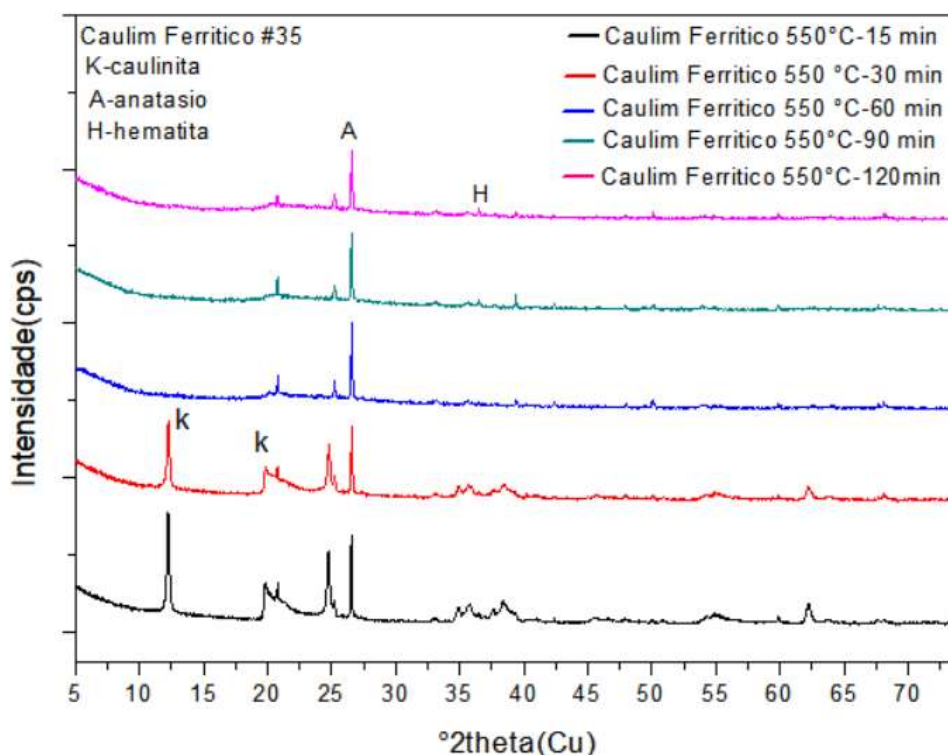


Figura 4.14: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #35 a temperatura de 550°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.14 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.15: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

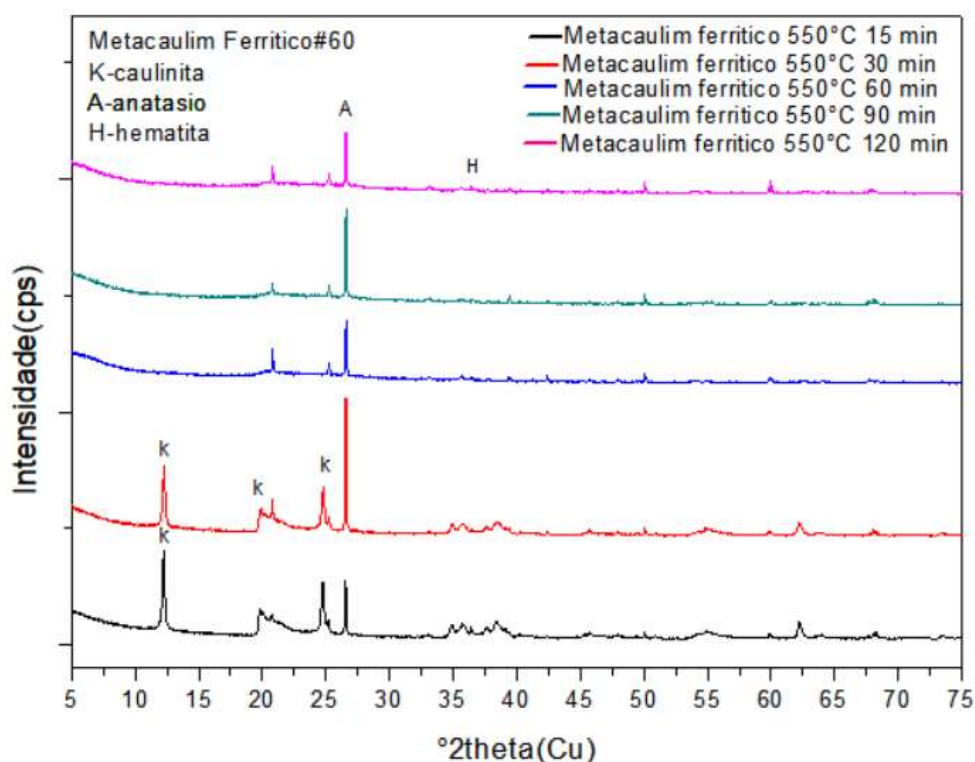


Figura 4.15: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #60 a temperatura de 550°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.15 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.16: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

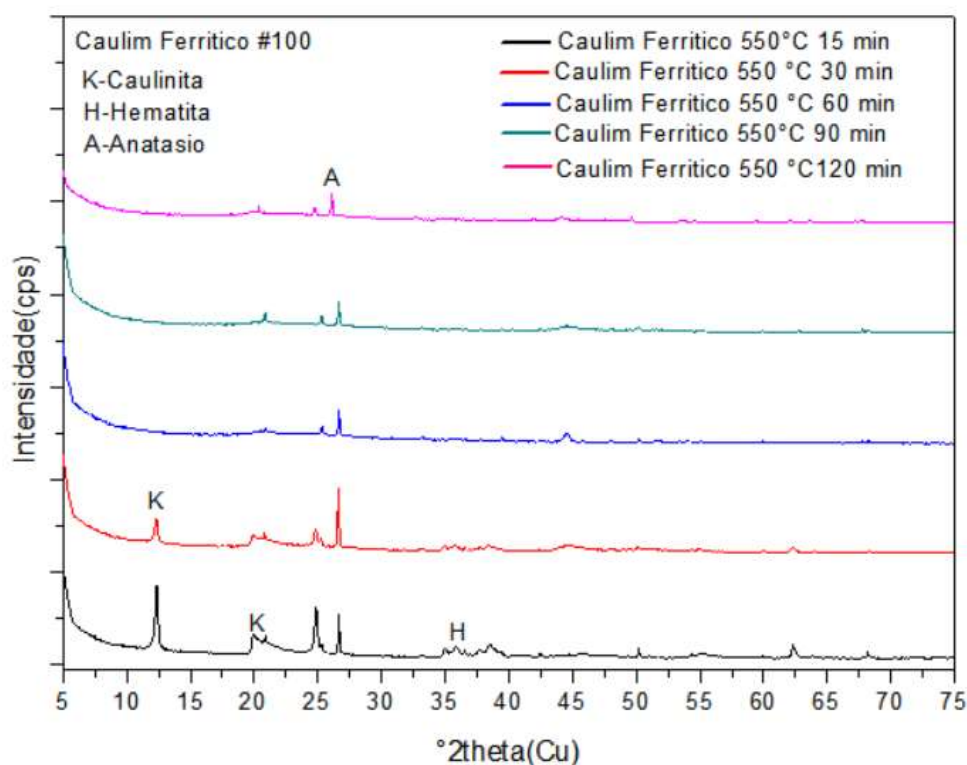


Figura 4.16: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #100 a temperatura de 550°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.16 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.17: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 550 °C

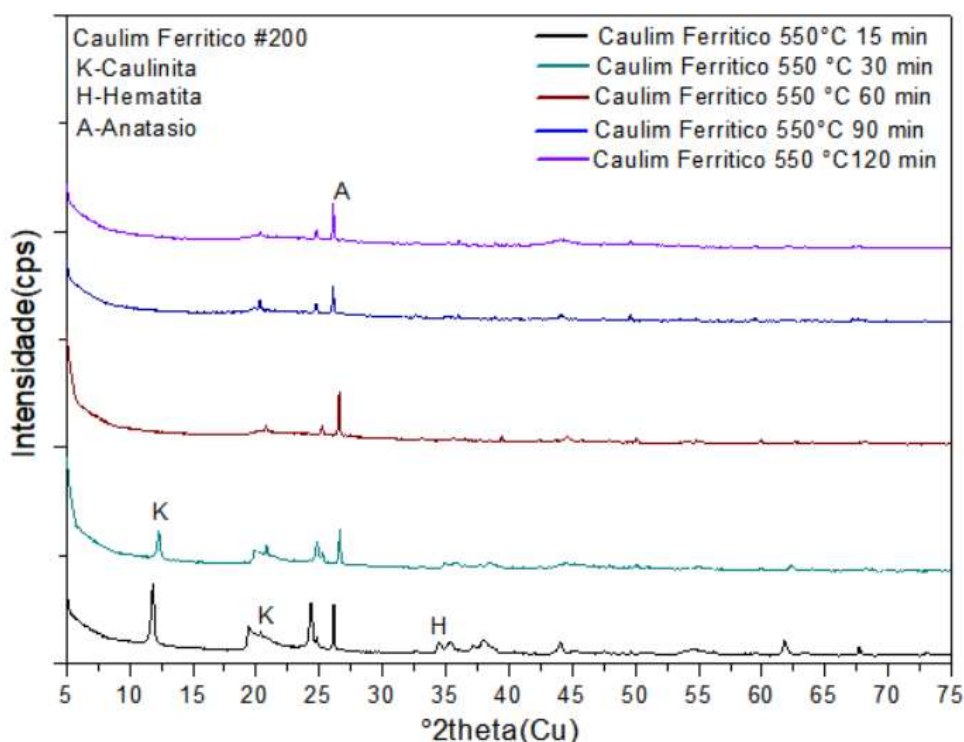


Figura 4.17: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #200 a temperatura de 550°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.17 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 550°C, comprovando que a partir de 550°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.18: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

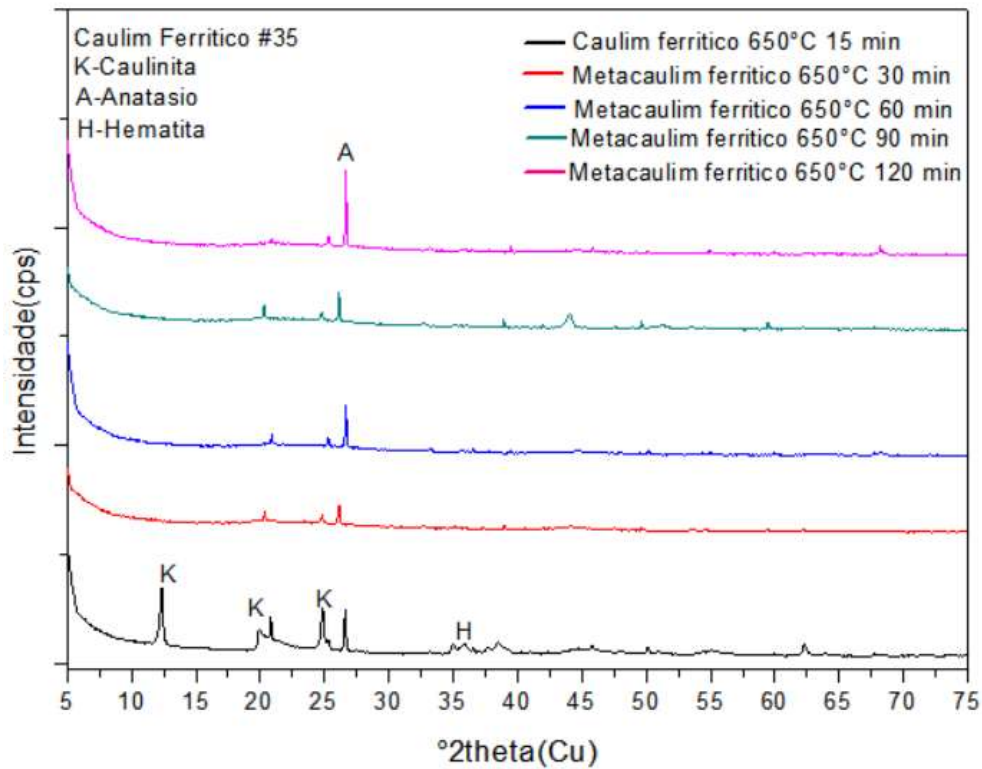


Figura 4.18: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #35 a temperatura de 650°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.18 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.19: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

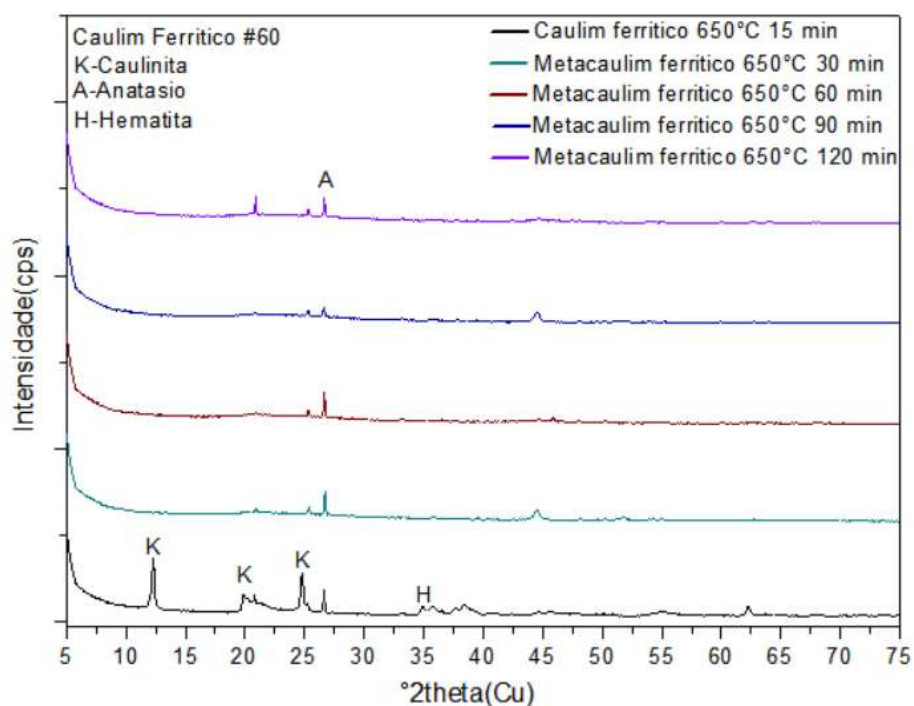


Figura 4.19: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #35 a temperatura de 650°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. A caulinita presente pode estar associada a calcinação inacabada. A presença desses aluminossilicatos amorfos é de extrema consideração durante a produção dos geopolímeros devido à alta taxa de dissolução destes no ambiente altamente alcalino (AYENI, 2021). No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 650°C, percebe-se que o gráfico 4.19 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.20: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

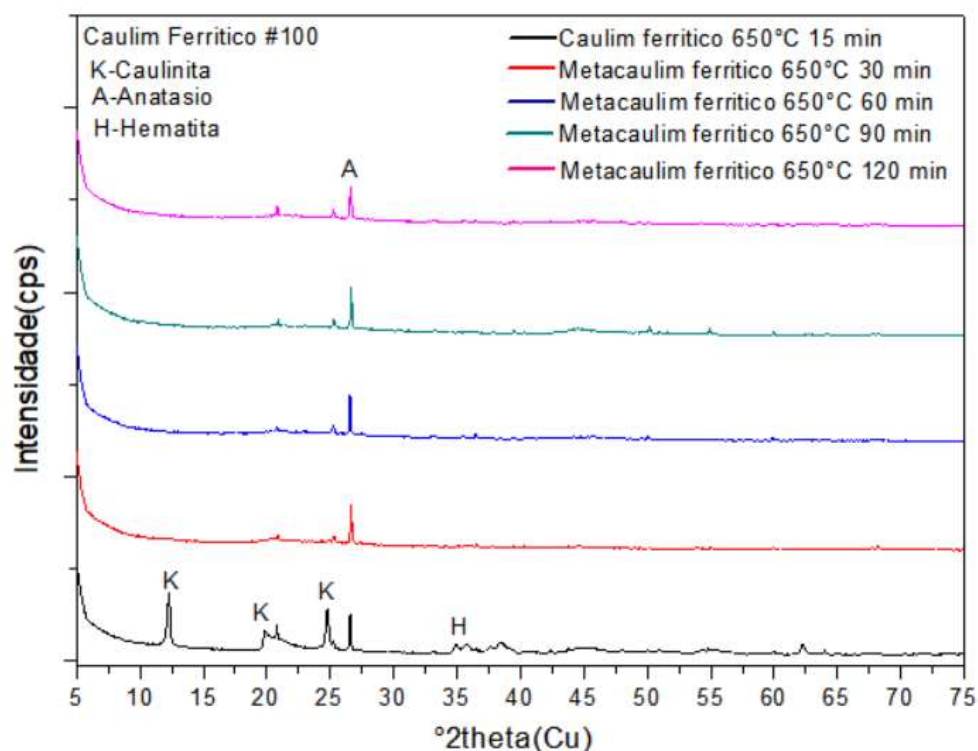


Figura 4.20: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #100 a temperatura de 650°C até o tempo de 15 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 550°C percebe-se que o gráfico 4.20 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.21: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

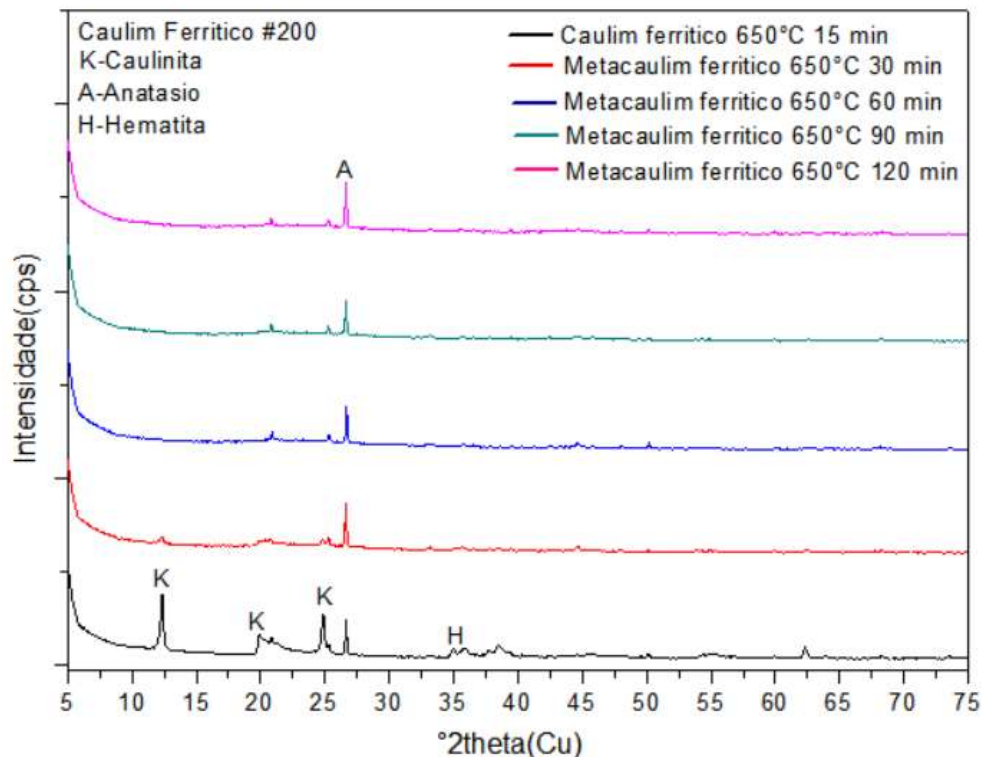


Figura 4.21: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #200 a temperatura de 650°C até o tempo de 30 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 1 hora, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 650°C percebe-se que o gráfico 4.21 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020; KAZE et al,2022).

Figura 4.22: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

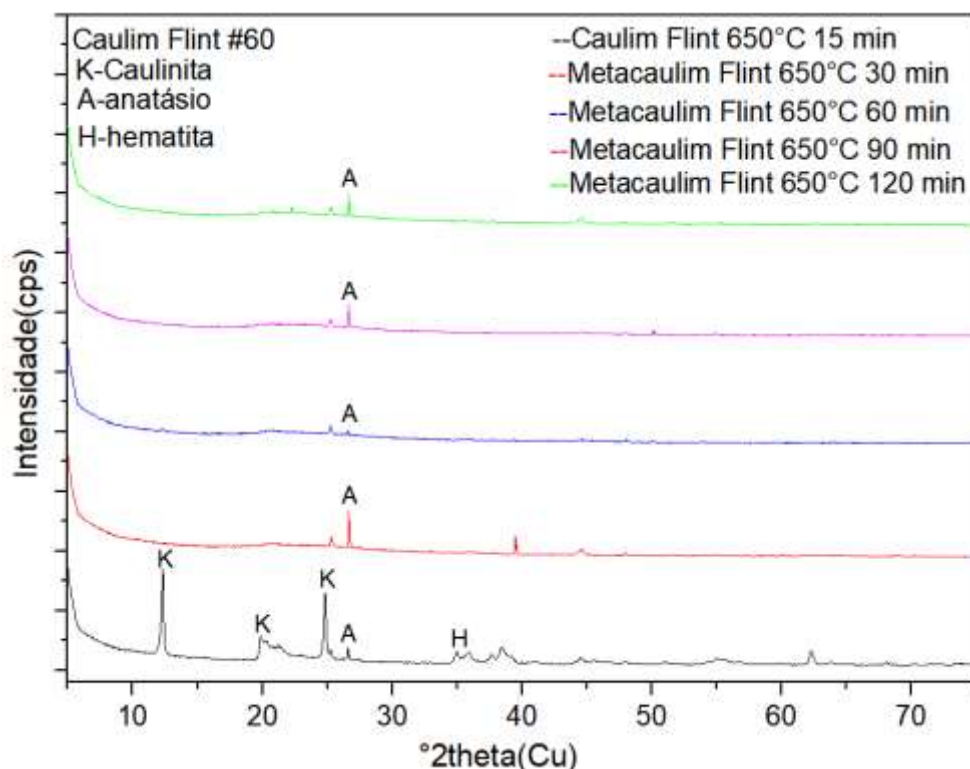


Figura 4.22: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #60 a temperatura de 650°C até o tempo de 15 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 650°C percebe-se que o gráfico 4.22 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.23: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 650 °C

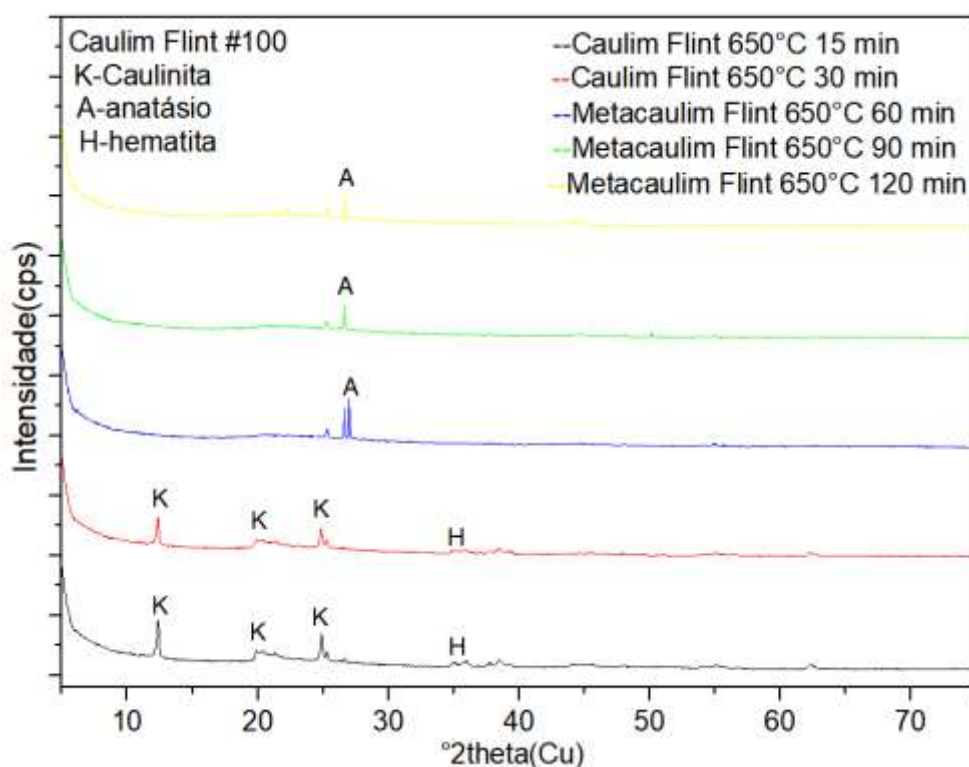


Figura 4.23: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #100 a temperatura de 650°C até o tempo de 15 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 650°C percebe-se que o gráfico 4.23 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 600°C e 800°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.24: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

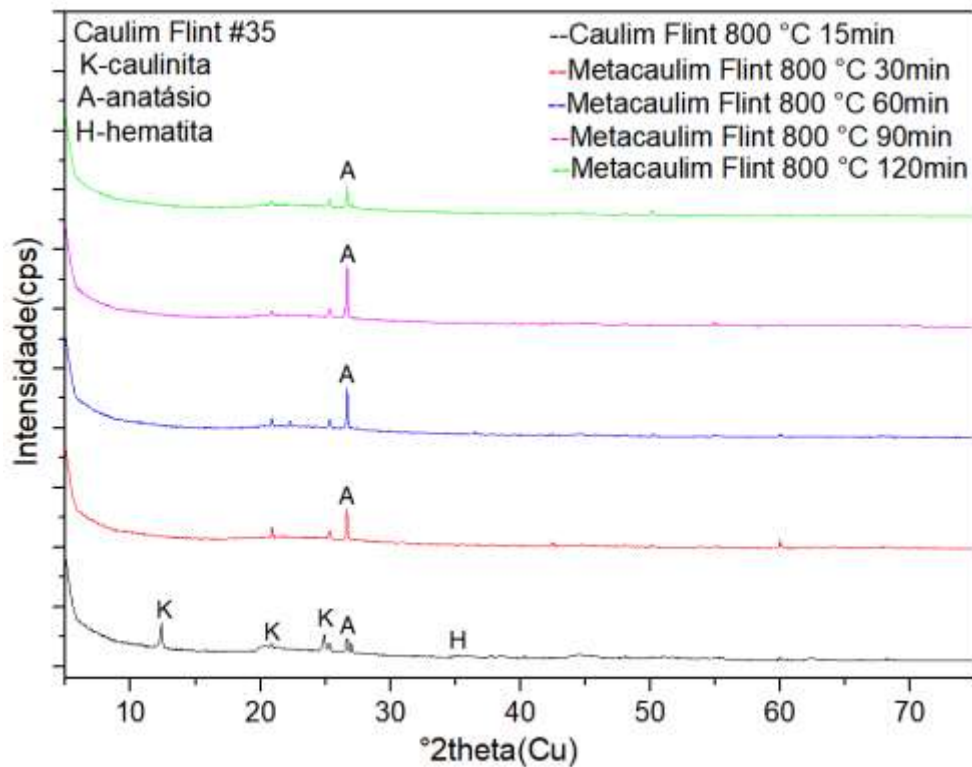


Figura 4.24: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #60 a temperatura de 650°C até o tempo de 15 minutos ainda não passou pelo processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 650°C percebe-se que o gráfico 4.24 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 650°C, comprovando que a partir de 650°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al.,2022).

Figura 4.25: DRX do Caulim Flint, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

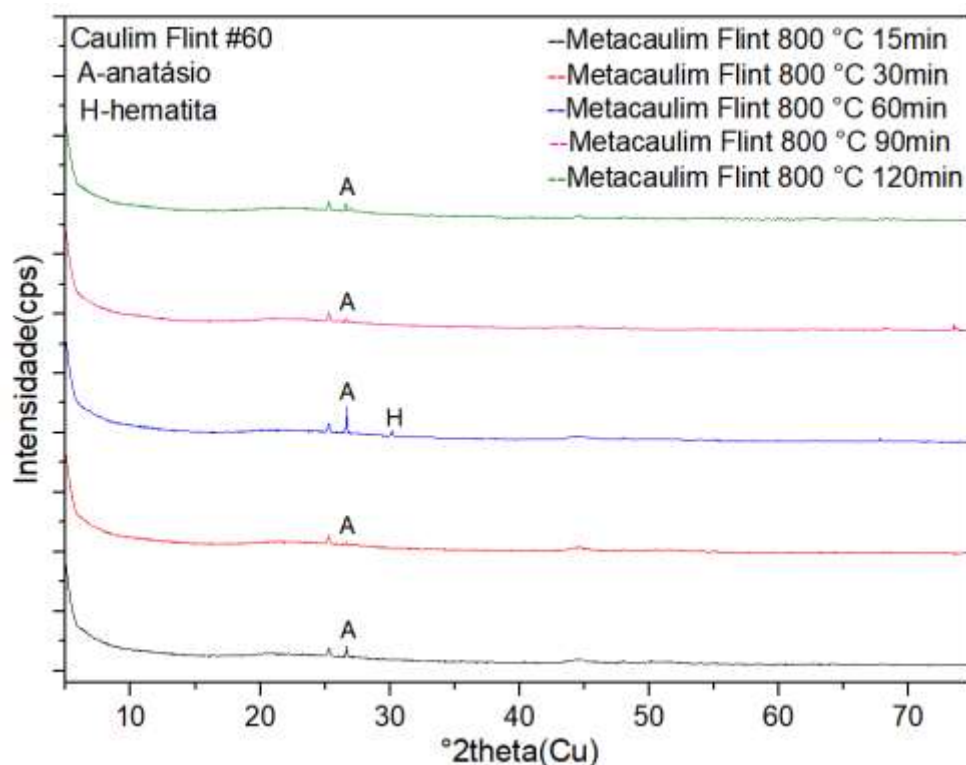


Figura 4.25: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #60 a temperatura de 800°C no tempo de 15 minutos já ocorreu o processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 800°C percebe-se que o gráfico 4.25 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 800°C, comprovando que a partir de 800°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020; KAZE et al,2022).

Figura 4.26: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

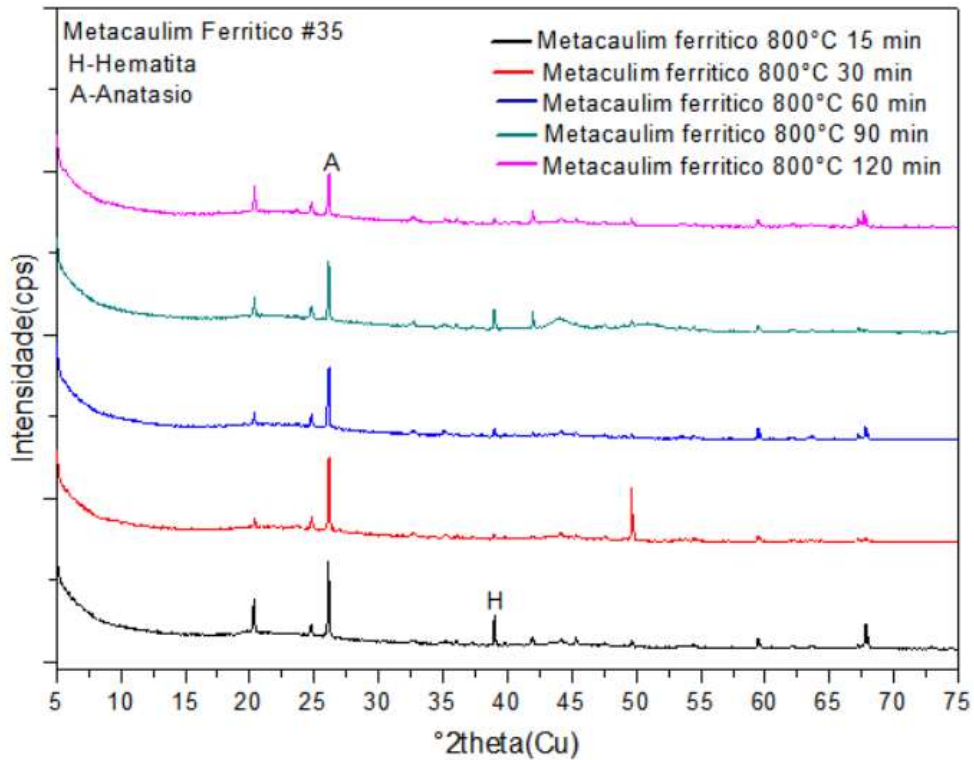


Figura 4.26: DRX do Caulim, Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Flint a uma granulometria #35 a temperatura de 800°C no tempo de 15 minutos já ocorreu o processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 800°C percebe-se que o gráfico 4.26 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 800°C, comprovando que a partir de 800°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al, 2022).

Figura 4.27: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

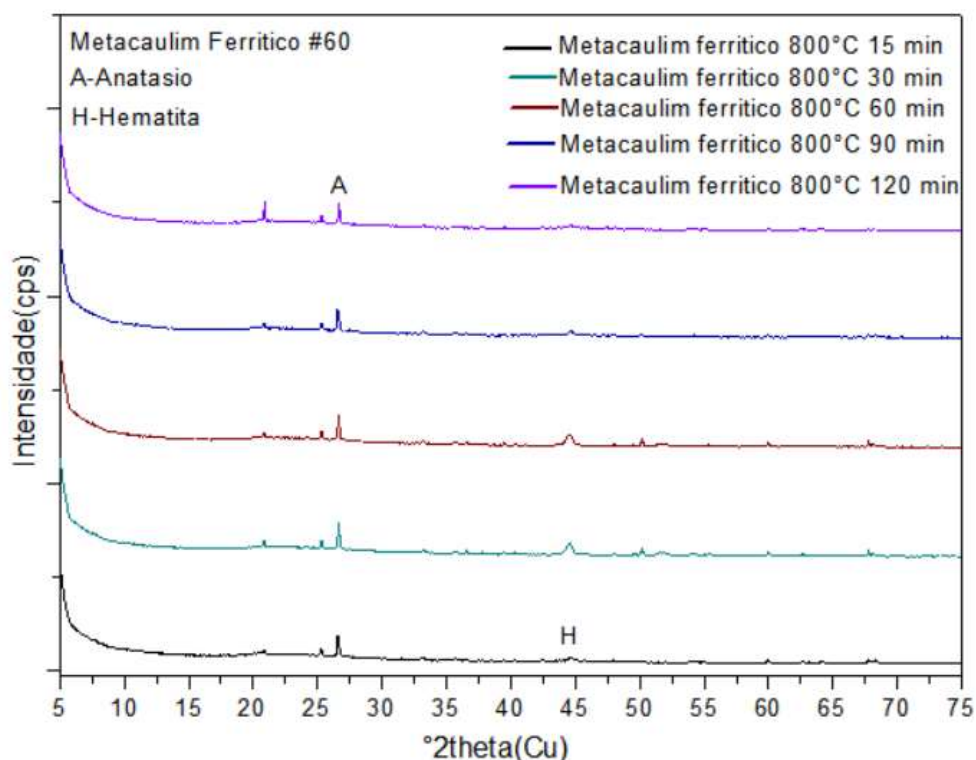


Figura 4.27: DRX do Metacaulim em diferentes temperaturas.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #60 a temperatura de 800°C no tempo de 15 minutos já ocorreu o processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 800°C percebe-se que o gráfico 4.27 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 800°C, comprovando que a partir de 800°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.28: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

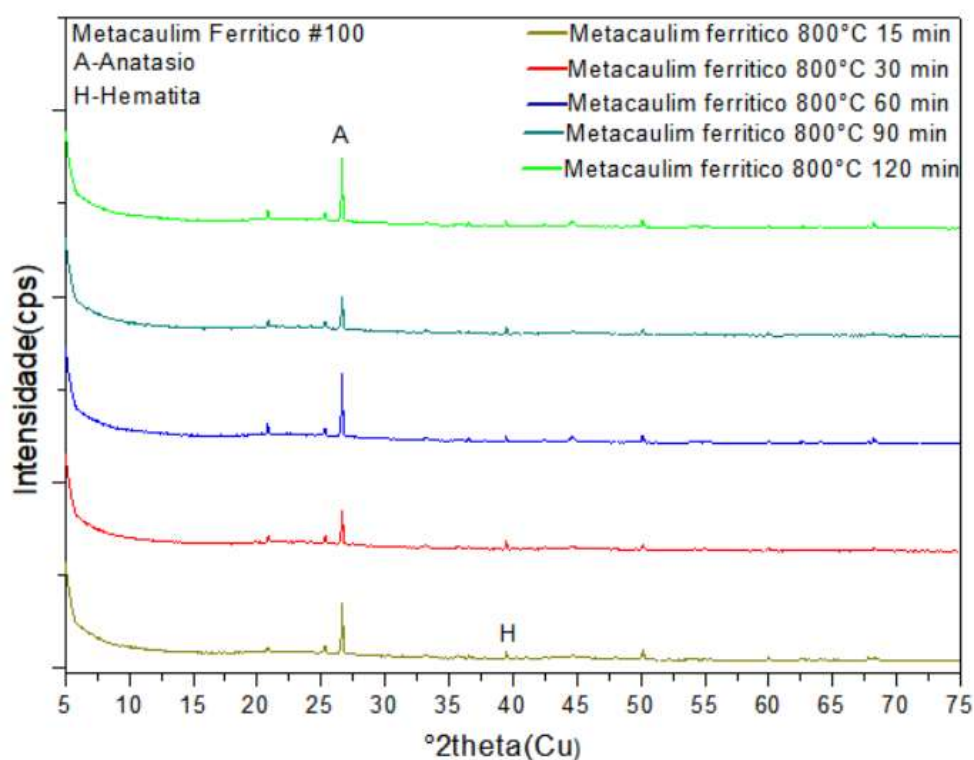


Figura 4.28: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim Ferrítico a uma granulometria #100 a temperatura de 800°C no tempo de 15 minutos já ocorreu o processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 800°C percebe-se que o gráfico 4.28 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 800°C, comprovando que a partir de 800°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

Figura 4.29: DRX do Caulim Ferrítico, em diferentes tempos e temperatura de 800 °C

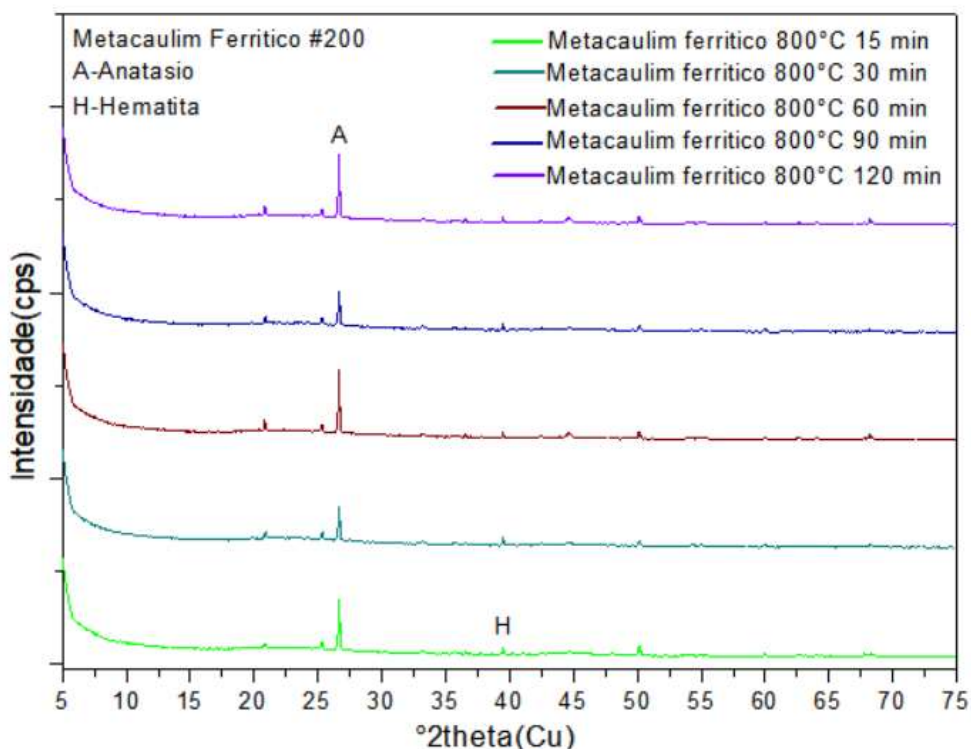


Figura 4.29: DRX do Metacaulim em diferentes tempos.

Percebe-se que o caulim ferrítico a uma granulometria #200 a temperatura de 800°C no tempo de 15 minutos já ocorreu o processo de desidroxilação da Caulinita. No entanto, por volta da de 30 minutos, ocorre uma mudança de fase e a caulinita presente passa a uma nova fase chamada de metacaulinita. Analisando a temperatura de 800°C percebe-se que o gráfico 4.29 apresenta um comportamento diferente, ou seja, não existe mais a presença de fases cristalinas, logo, a caulinita que aparecera como fase predominante na temperatura de 400°C já não existe na de 800°C, comprovando que a partir de 800°C a caulinita desaparece dando lugar a uma fase amorfa (CANDIDO,2013). Nesse sentido, com o objetivo de reduzir gastos com energia, utilizou-se, para produção de geopolímero, o metacaulim tratado a 700°C, visto que alcançou o objetivo de se tornar amorfo. Contudo, é importante ressaltar que o caulim calcinado em uma faixa entre 550°C e 850°C, também vem se mostrando adequado na obtenção de metacaulim aplicado ao desenvolvimento de geopolímero (NARAYANAN, 2019; BRITO et al.,2020, KAZE et al,2022).

4.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS GEOPOLÍMEROS

Por meio do espectro é possível observar características da reação de polimerização, logo 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 JAARVELD, 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).

Figura 4.30 mostra os geopolímeros A, B e C antes e depois da reação de geopolimerização.

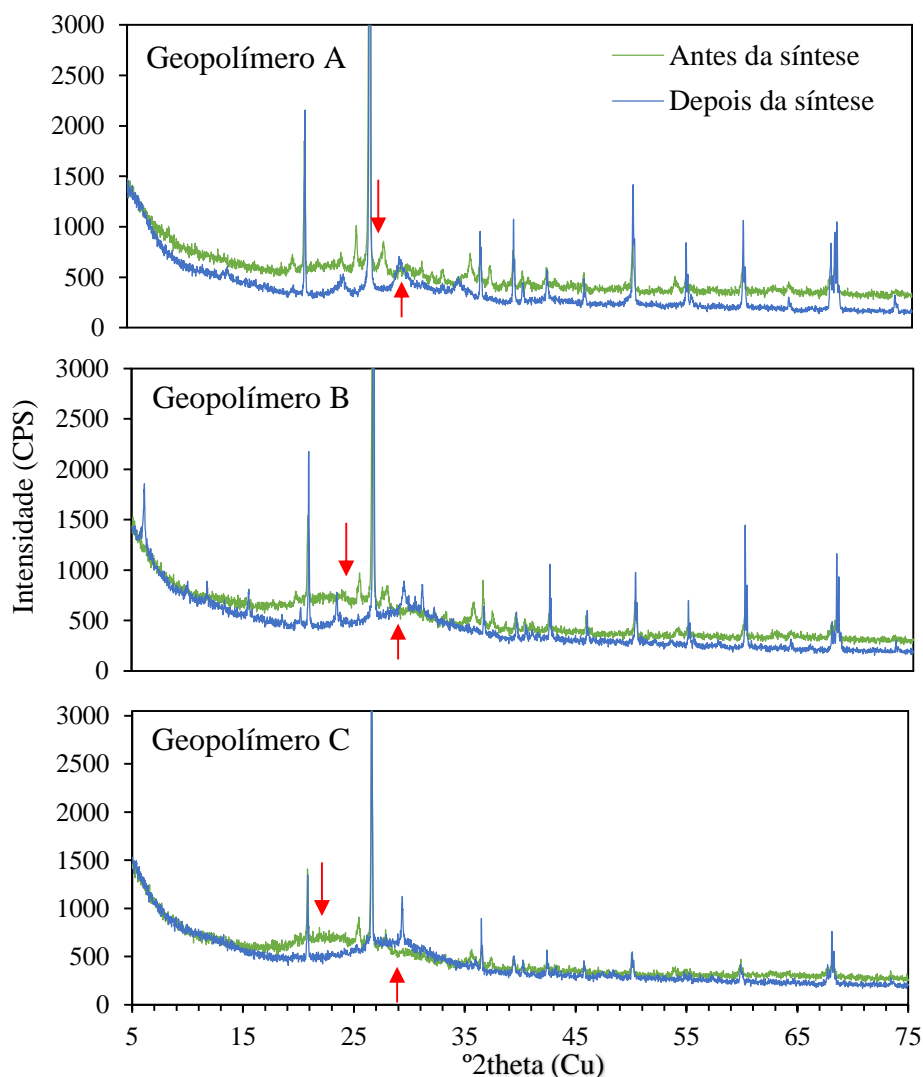


Figura 4. 30: DRX dos geopolímeros A, B e C

Pela figura 4.30 o geopolímero A apresenta baixa formação do halo, indicando menor grau de geopolymerização em relação ao geopolímero B. O geopolímero C pela difração de raios X (DRX) apresentou uma boa definição e deslocamento do halo antes e depois da síntese, indicando que o geopolímero C possui maior resistência mecânica em relação aos geopolímeros com razão de Davidovits superior a 2,65. O que confere com a figura 4.32 que apresenta os resultados de resistência mecânica a compressão em MPa. (BRITO et al,2018).

4.2 MODELO REOLÓGICO

4.2.1 Curvas de fluxos em que os modelos reológicos foram ajustados

A figura 4.31 apresenta as curvas de viscosidade aparente e de tensão versus taxa de cisalhamento, em que os modelos reológicos foram ajustados, para os geopolímeros A, B e C.

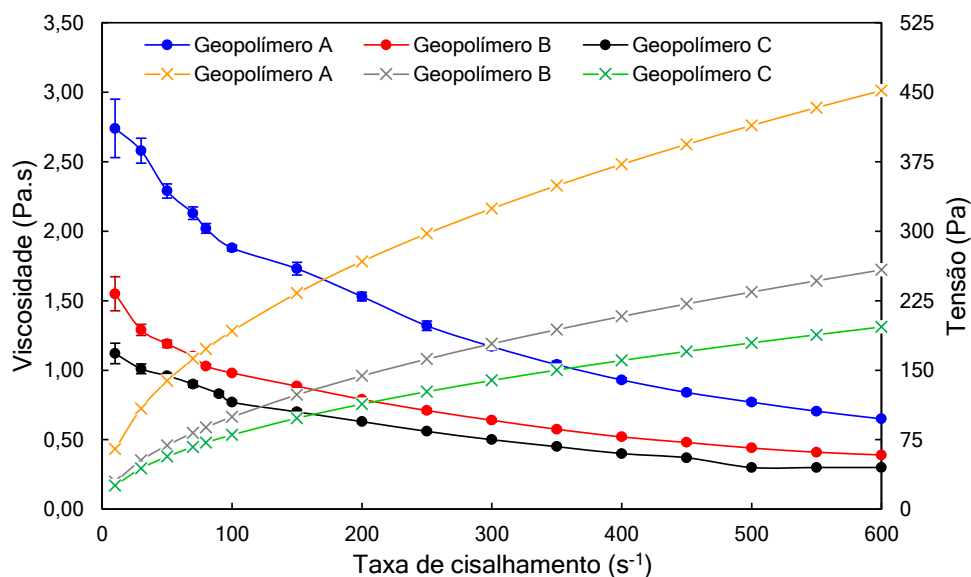


Figura 4.31: Curvas de viscosidade aparente e tensão versus taxa de cisalhamento

De acordo com a figura 4.31 o aumento da quantidade de resíduos cinza volante na composição do geopolímeros, contribui com o aumento da viscosidade aparente, conferindo ao geopolímero uma diminuição na trabalhabilidade da pasta. Infere-se, portanto que o aumento da incorporação de cinza volante na pasta geopolimérica contribui com a elevação da viscosidade e da tensão devido ao aumento de finos na composição (BRITO,2018).

Pela figura 4.32 o geopolímero com razão de sílica alumina de 2,65 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), geopolímero C, além de apresentar maior resistência mecânica a compressão possui também melhor trabalhabilidade devido sua menor resistência ao escoamento, ou seja, menor viscosidade aparente (η) (BRITO,2018)

A tabela 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os modelos reológicos, com seus respectivos parâmetros e equações, que representam o comportamento de escoamento do geopolímero A, B e C respectivamente.

Tabela 4.2: Modelo Reológico para o geopolímero A

Geopolímero A	τ_0	K	N	R²
Herschel-Bulkley $\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \kappa\gamma^{n-1}$	1,92	20,85	0,4802	0,9926
Geopolímero A	-	K	N	R²
Ostwald de Waele $\eta = k.\gamma^{n-1}$	-	21,58	0,4751	0,9873
Geopolímero A	τ_0	η_p	-	R²
Bingham $\eta = \eta_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}$	90,34	0,7545		0,9771

Tabela 4.3: Modelo Reológico para o geopolímero B

Geopolímero B	τ_0	K	N	R²
Herschel-Bulkley $\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \kappa\gamma^{n-1}$	0,69	8,42	0,5347	0,9942
Geopolímero B	-	K	N	R²
Ostwald de Waele $\eta = k.\gamma^{n-1}$	-	8,63	0,5309	0,9919
Geopolímero B	τ_0	η_p	-	R²
Bingham	41,55	0,4428		0,9751

$\eta = \eta_p + \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}}$				
-----------------------------------------------	--	--	--	--

Tabela 4.4: Modelo Reológico para o geopolímero C

Geopolímero C	τ_o	K	N	R²
Herschel-Bulkley $\eta = \frac{\tau_o}{\dot{\gamma}} + \kappa\dot{\gamma}^{n-1}$	0,53	7,87	0,5028	0,9949
Geopolímero C	-	K	N	R²
Ostwald de Waele $\eta = k.\dot{\gamma}^{n-1}$	-	8,05	0,4994	0,9937
Geopolímero C	τ_o	η_p	-	R²
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.

Pelos resultados das tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, observa-se entre os modelos de Herschel-Bulkley, Ostwald de Waele e Bingham o que melhor se ajustou ao comportamento reológico da pasta fresca tanto do geopolímero C quanto dos geopolímeros A e B foi o modelo de Herschel-Bulkley, devido seu maior coeficiente de determinação R². O maior coeficiente de determinação é o fator determinante, pois, indica o conjunto numérico de parâmetros (N, K, η_p e τ_o) do modelo reológico que melhor se ajustou aos dados experimentais, (BRITO,2018).

De acordo com as tabelas 4,5 e 6 os geopolímeros A, B e C apresentam comportamento não newtoniano, pois, a viscosidade aparente (η) decresce com o

aumento da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e o índice de comportamento (N) de todos os geopolímeros foram menores que 1.

O modelo de Ostwald-de-Waele, assim como o de Herschel- Bulkley, considera a relação não linear entre a tensão e a taxa. Porém, o modelo de Ostwald- de- Waele não leva em consideração a tensão limite de escoamento (τ_0).

4.2.2 Ensaio de Resistência à Compressão

A figura 4.32 apresenta os resultados de resistência a compressão em MPa, indicando que o geopolímero C possui maior resistência mecânica em comparação ao geopolímeros B e A.

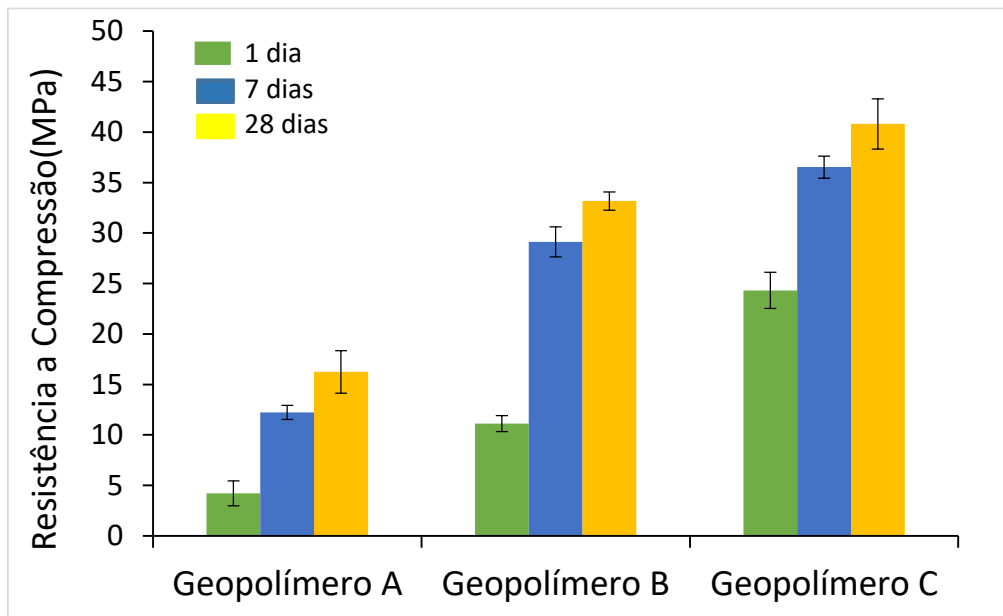


Figura 4.32: Resistência a compressão

O geopolímero C com razão de 2,65 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) apresentou alta resistência a compressão atingindo valores de 24,31 MPa, 36,53 Mpa e 40,80 MPa em 1 dia, 7 dias e 28 dias de cura, respectivamente a temperatura ambiente. Pela Figura 4.32 o geopolímero C atingiu em 1 dia a resistência de concreto do tipo Portland convencional com 28 dias de cura. Verifica-se a importância do cimento geopolimérico frente ao Portland, uma vez que o geopolímero, apresenta-se com excelente tempo de pega e/ou cura para ser aplicado na indústria da construção civil, visto que o cimento Portland apresenta maior tempo de pega e, também menor resistência a compressão comparado ao ligante geopolimérico.

A Figura 4.33 mostra os Geopolímeros de matriz A-150 com variação da concentração molar de 5 a 30 Molar e o de matriz B, com Metacaulim Ferruginoso com diferentes passantes (Tyler).

Os valores de resistência à compressão das amostras de geopolímeros foram obtidos nas idades de 7 e 28 dias de cura, por meio de uma média de três corpos de prova realizado em cada ensaio. Neste sentido, a Figura 4.33 apresenta o resultado do ensaio de resistência à compressão em Megapascal (MPa) para o geopolímero à base de 30% de cinza volante e 70% de metacaulim ferrítico, na passante Tyler 150 (Geopolímero A-150), sintetizado nas concentrações de 5, 12, 20 e 30 molares de NaOH. Pela Figura 4.33 o geopolímero ferruginoso obtido com 12 e 30 molares de NaOH, foram os que apresentaram elevada resistência à compressão, atingindo valores de 49,79 e 41,64 MPa, respectivamente, com 28 dias de cura à temperatura ambiente.

Nesse sentido, fica evidente que os geopolímeros sintetizados com 5 e 30 molares de NaOH apresentaram menor resistência à compressão em comparação aos geopolímeros sintetizados a 12 e 20 molares. E de acordo com os estudos de Brito et al 2020; e Narayanan, 2019. Estudou que não é recomendado utilizar excesso de hidróxido de sódio uma vez que o excesso de hidróxido de sódio, pois além de causar a carbonatação, diminui a resistência a compressão, aumenta a porosidade e também ocorre uma imediata reação de geopolimerização, resultando em uma rápida cura térmica da estrutura (NARAYANAN, 2019; BRITO et al,2019).

Neste contexto, os geopolímeros sintetizados com a concentração de 12 molar de NaOH, foram utilizados como parâmetro ótimo para os ensaios realizados com diferentes frações do tamanho de partícula do metacaulim. Sendo mantida a concentração de silicato de sódio em 10 molar.

A Figura 4.33 mostra o resultado dos geopolímeros sintetizados em diferentes granulometrias composto por cinza volante (20%) e metacaulim ferrítico (80%) (Geopolímeros de matriz B), mantendo a concentração de hidróxido de sódio em 12 molar.

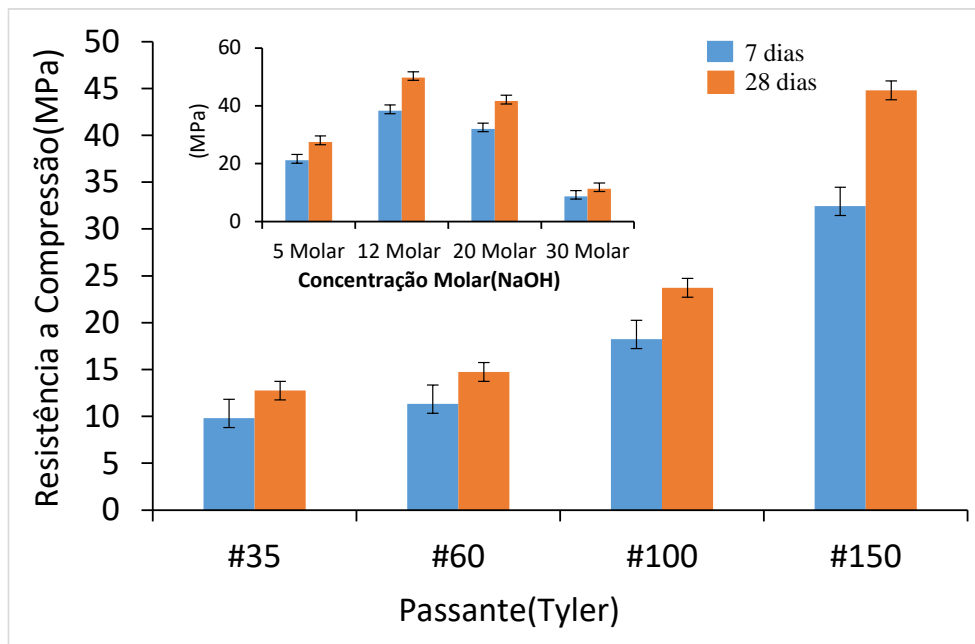


Figura 4.33: Geopolímeros de matriz A-150 com 5 a 30 Molar e o de matriz B Metacaulim Ferruginoso com diferentes passantes (Tyler).

Pela Figura 4.33 observa-se que o aumento da passante das peneiras em mesh Tyler (e conseqüente diminuição do tamanho de partícula), gera como resposta o aumento da resistência à compressão do material, com mínimo de 12,75 MPa, e um máximo de 44,79 MPa, nas passantes mesh #35 e #150 (Tyler), respectivamente, na idade de 28 dias. Este resultado mostra que a diminuição do tamanho de partícula associado com o aumento da superfície específica de reação, resulta em melhores condições de síntese do geopolímero. Os estudos de Santa et al 2021, mostraram que 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 a compressão do material.

A Figura 4.34 mostra o resultado dos ensaios de resistência a compressão para os geopolímeros sintetizados em diferentes granulometrias à base de metacaulim ferrítico (Geopolímeros de matriz C), nas idades de 7 e 28 dias, na concentração de 12 molar de NaOH.

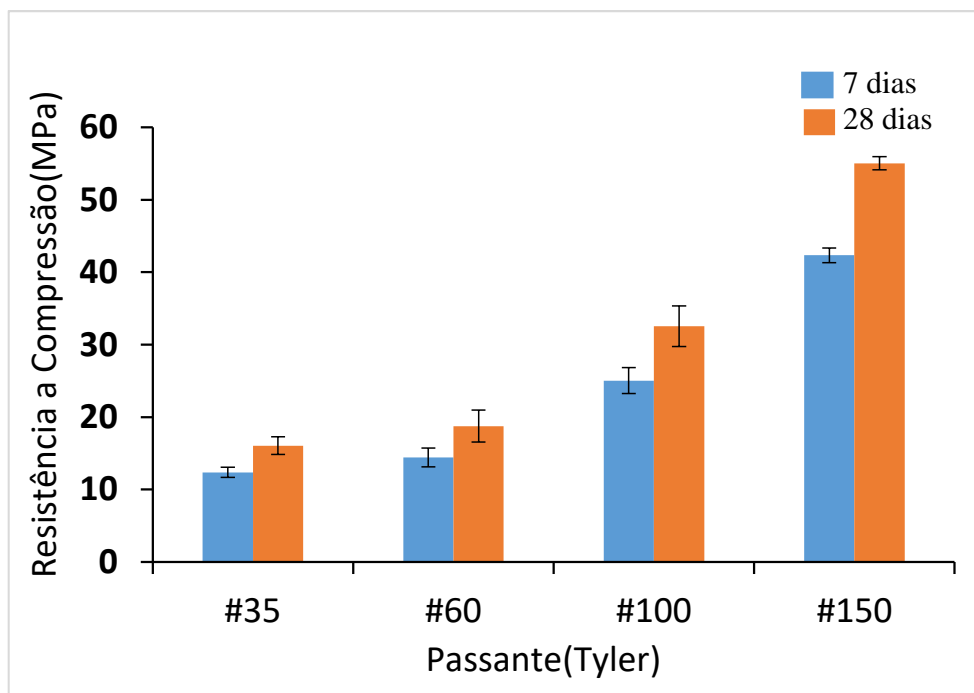


Figura 4.34 Geopolímeros de matriz C

Pela Figura 4.34 observa-se que semelhante aos resultados gerados pelos geopolímeros de matriz B, o aumento da passante das peneiras em Tyler (e consequente diminuição do tamanho de partícula), gera como resposta o aumento da resistência à compressão do material, com mínimo de 16,06 MPa, e um máximo de 55,03 MPa, nas passantes #35 e #150, respectivamente, na idade de 28 dias. Os estudos de Santa et al 2021, mostraram que 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 a compressão do material.

Este resultado mostra que a adição de 20% em massa de cinza volante mantendo a mesma proporção do ativador, diminui a resistência à compressão do geopolímero se comparado ao sintetizado com 100% à base de metacaulim. No entanto, mesmo com a adição da cinza ainda é possível atingir valores consideráveis de resistência à compressão mecânica. Neste contexto, os geopolímeros sintetizados com a concentração de 12 molar de NaOH, foram utilizados como parâmetro ótimo para os ensaios realizados com diferentes frações do tamanho de partícula do metacaulim. Sendo mantida a concentração de silicato de sódio em 10 molar. (BRITO et al, 2019).

Pode-se resumir os resultados pela Tabela 6, a qual mostra os melhores resultados obtidos de resistência à compressão, mantendo a concentração de 10 molar para o silicato de sódio e 12 molares para o hidróxido de sódio.

Tabela 4.5 – Máxima resistência à compressão dos geopolímeros A, B e C.

Geopolímero	Resistência à Compressão (MPa) – Média	
	7 dias	28 dias
A-150 (12M)	38,30	49,79
B-150 (12M)	34,45	44,78
C-150 (12M)	42,33	55,03

Observa-se pela Tabela 4.5 que de fato, os melhores resultados são obtidos para a concentração de 12 molar de hidróxido de sódio, tanto para as amostras sintetizadas com adição de cinza volante, quanto as isentas de adições. Os geopolímeros sintetizados à base de metacaulim e isento de adições possibilitam os melhores resultados de resistência à compressão, em virtude do maior avanço da reação de geopolimerização, e isto está associado ao maior caráter amorfo do material utilizado. Observa-se também que a resistência à compressão aumenta com o tempo de cura térmica e também menor tamanho da partícula da matéria prima, devido à expelição de água no processo de secagem da estrutura. Os estudos de Santa et al 2021, mostraram que 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 a compressão do material.

4.2.3 Análise de Resistência a Compressão

A tabela 4.6 mostra os resultados das analise de resistência a compressão para os geopolímero 100% metacaulim (MC) para o tempo de 7 e 28 dias de cura no qual tem-se a média e desvio padrão.

Tabela 4.6 - Análise de resistência a compressão do Geopolímero 100% Metacaulim Flint.

Geopolímero (100% MC Flint)	Resistência (MPa)	
	7 Dias	28 Dias
G _A	14,00	19,00
	17,00	22,10

	19,98	24,10
Média	16,9933	21,7333
\overline{S}	2,4413	2,0981
G_B	18,00	24,00
	20,50	26,65
	23,98	29,98
Média	20,8267	26,8767
\overline{S}	2,4522	2,4466
G_C	27,89	37,00
	31,99	41,587
	36,20	46,12
Média	32,0267	41,569
\overline{S}	3,3926	3,7232
G_D	43,20	58,00
	50,32	65,416
	57,99	72,18
Média	50,5033	65,1987
\overline{S}	6,0394	5,791

Verificando a granulometria do MCFlint a uma concentração de NaOH a 12 molar, o geopolímero G_D apresenta maior resistência do que os demais 3 geopolímeros, confirmando que a granulometria é um fator importante para a resistência do material geopolimérico que também foi observado na figura 4.35.

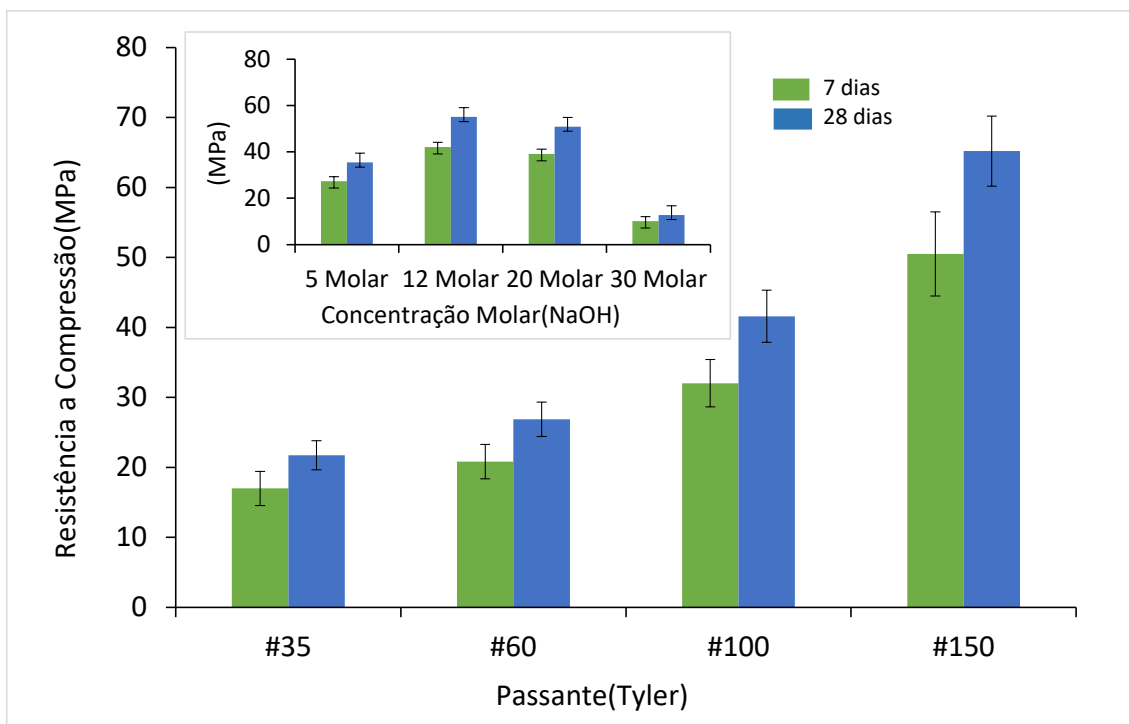


Figura 4.35 - Análise de resistência dos geopolímeros 100% MCFlint.

A tabela 4.7 mostra os resultados das análises de resistência a compressão para os geopolímeros CV+MCFlint (A) para o tempo de 7 e 28 dias de cura no qual tem-se a média e desvio padrão.

Tabela 4.7 - Análise de resistência do Geopolímeros CV+MC (A).

Geopolímero CV+MCFlint (A)	Resistência (MPa)	
	7 Dias	28 Dias
G_E	23,10	31,00
	27,20	35,36
	31,70	39,90
Média	27,3333	35,42
\bar{S}	3,5122	3,6337
G_F	35,99	48,30
	42,30	54,99
	48,01	61,97
Média	42,10	55,0867
\bar{S}	4,9092	5,5812
G_G	33,00	44,50
	39,40	51,22
	45,00	57,00

Média	39,1333	50,9067
\overline{S}	4,9026	5,1079
G_H	8,30	11,00
	10,12	13,156
	11,90	14,10
Média	10,1067	12,7520
\overline{S}	1,4697	1,2974

Observa-se na tabela 4.7 que o geopolímeros CV+MC FLINT (A) em diferentes concentrações de hidróxido de sódio, em termos de custo benefício, o geopolímero G_F com a concentração de 12 molar é o que se apresenta com o melhor desempenho. 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, 2019; BRITO et al,2019).

Figura 4.36 - Analise de resistência dos geopolímeros CV+MC (A).

A tabela 4.8 mostra os resultados das analise de resistência a compressão para os geopolímeros CV+MC (B) para os tempos de 7 e 28 dias de cura no qual tem-se a média e desvio padrão.

Tabela 4.8 - Analise de resistência do Geopolímeros CV+MC (B).

Geopolímero CV+MCFLINT (B)	Resistência (MPa)	
	7 Dias	28 Dias
G_I	11,798	15,00
	13,40	17,42
	15,89	19,80
Média	13,696	17,4067
\overline{S}	1,6836	1,9596
G_J	14,10	20,10
	17,55	22,815
	20,00	25,98
Média	17,2167	22,965
\overline{S}	2,4202	2,4028

G_K	21,50	27,50
	24,32	31,616
	28,99	35,00
Média	24,9367	31,372
\overline{S}	3,0887	3,0667
G_F	35,00	48,50
	42,32	55,016
	48,10	61,85
Média	41,8067	55,1220
\overline{S}	5,3604	5,4506

Verificando na tabela 4.8 para os geopolímeros com cinza volante e metacaulim variando a granulometria a uma concentração de 12 molar o geopolímero G_F apresenta a maior resistência, no qual também foi observado na figura 4.35.

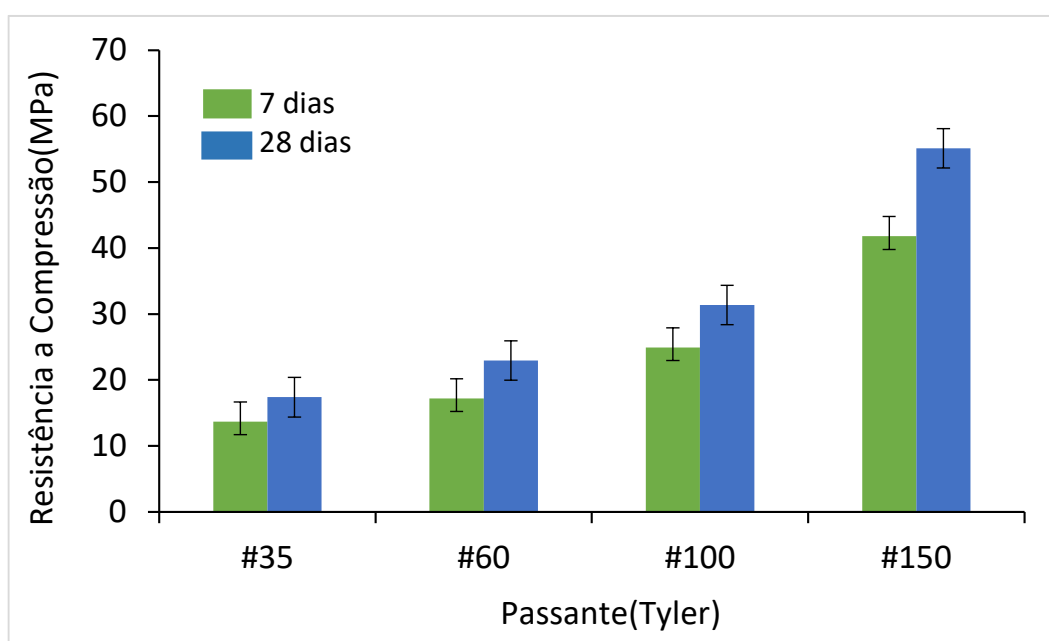


Figura 4.36 - Análise de resistência dos geopolímeros CV+MC (B).

Observando as tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 definimos pela análise de resistência a compressão que a granulometria e concentração de NaOH foram variáveis importante para verificar a resistência do material geopolimérico, assim como a cinza volante que apresenta materiais cristalinos em sua estrutura que afeta a reatividade, pode-se destacar

o geopolímeros G_D e G_F sendo que o geopolímero G_D apresenta maior resistência que o geopolímero G_F que contém cinza volante, mais de acordo com os valores o geopolímero G_F pode ser usado para a confecção de produtos geopoliméricos visto que se tratando de sustentabilidade seria o ideal.

A tabela 4.9 mostra diferentes concentrações de hidróxido de sódio na síntese de diferentes geopolímeros para 7 dias de cura.

Tabela 4.9: 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
\overline{S}	0,7414	2,1905	1,3893	0,5076

A tabela 4.10 mostra diferentes concentrações de hidróxido de sódio na síntese de geopolímeros

Tabela 4.10: 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
\overline{S}	1,6716	0,9994	0,6223	0,2463

A Figura 4.37 exibe a o gráfico referente a concentração molar aos 7 e 28 dias de cura e também as diferentes idades dos geopolímeros A e B

A figura 4.37 exibe dois geopolimeros o B e C, 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 B e no geopolímero C chega a 42,31%

de cinza volante. De acordo com a figura 4.40, percebe-se que a resistência do geopolímero B 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 (BRITO et al, 2019).

Segundo Davidovits (2008), a tecnologia geopoliméricas 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, 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 C ter atingido uma resistência superior ao B, e também superior ao concreto de cimento Portland, em termos ambientais e em custo benefício, o geopolímero B é melhor, uma vez que incorpora mais de 80% de cinza volante em sua composição (BRITO et al ,2019).

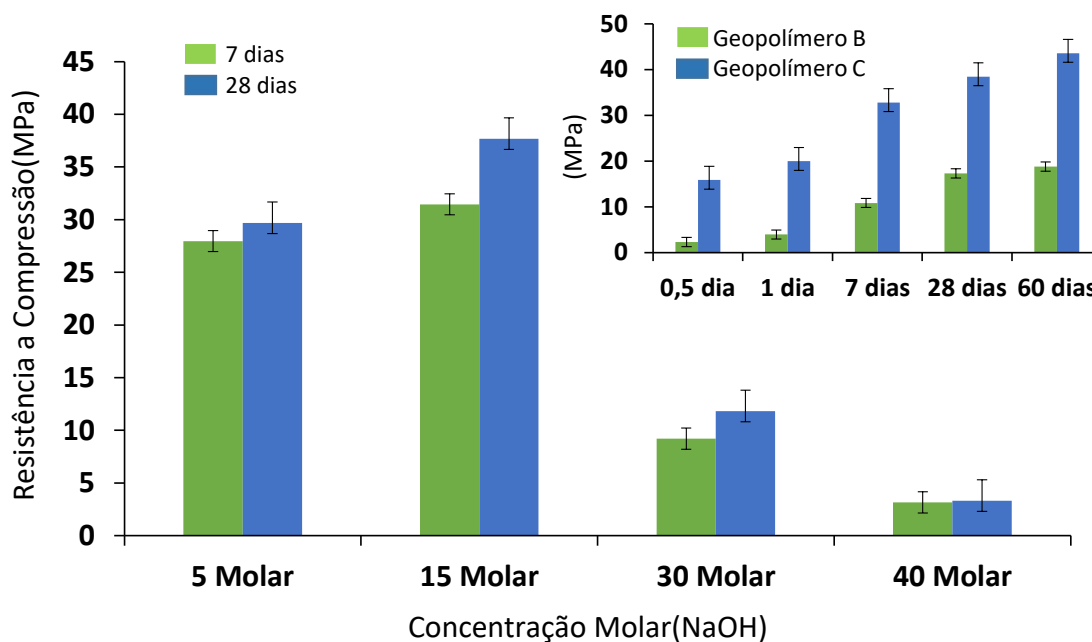


Figura 4.37: Concentração molar aos 7 e 28 dias de cura e diferentes dias de cura.

A figura 4.37 mostra o geopolímero C 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, 2019; BRITO et al,2019). Os melhores resultados foram obtidos com amostras ativadas com 15 mols /L de hidróxido de sódio na mistura com silicato de sódio e nas proporções de 2:1 entre cinza volante e metacaulim.

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,2019).

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 4.11 exhibe o geopolímero B com diferentes dias e suas resistências mecânicas

Tabela 4.11: Geopolímero B com suas resistências mecânicas

	12 h	1 dia	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	0,21

A tabela 4.12 exhibe diferentes resultados ao geopolímero C com diferentes dias de cura e suas resistências mecânicas

Tabela 4.12: Geopolímero C 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	0,31

Figura 4.38: mostra o Geopolímero com diferentes concentrações molares e resistência a compressão para 1 dia, 7 dia e 28 dias de cura.

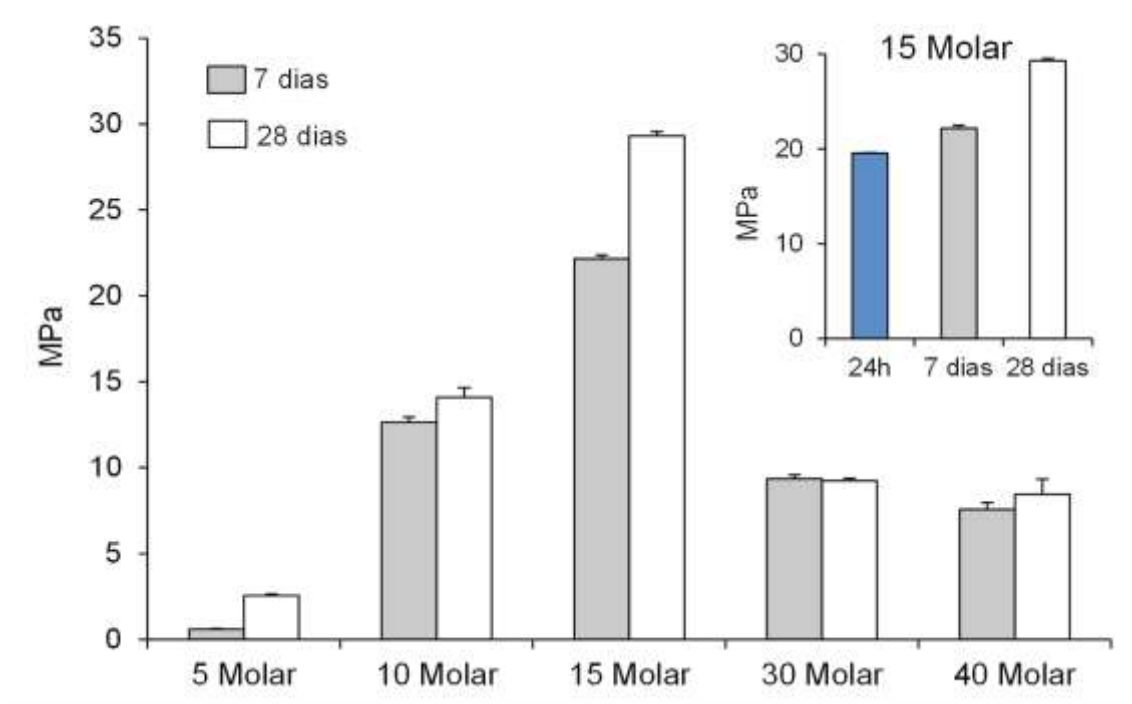


Figura 4.38: Resistência a compressão para 1 (24h) 7 e 28 dias de cura e diferentes concentrações.

A figura 4.38 exibe o geopolímero sintetizado com 10 e 15 molares de NaOH mostrou alta resistência a compressão, atingindo valores de 14,5 e 29,31 MPa respectivamente, com 28 dias de cura a temperatura ambiente. Os sintetizados a 5, 30 e 40 molares de NaOH apresentaram baixa resistência a compressão em comparação aos outros geopolímeros e isso acontece devido o excesso de hidróxido de sódio, que além de causar carbonatação, diminui a resistência mecânica, aumenta a porosidade (DAVIDOVITS,2020).

De acordo com o resultado da Figura 4.38 o geopolímero atingiu em 28 dias de cura uma resistência superior à resistência de concreto convencional com 28 dias de cura a base de cimento Portland. Nos estudos de Brito et al, 2018 e 2019, verificaram que os geopolímeros sintetizados com cinza volante classe C aos 28 dias de cura atinge a a resistência superior à do concreto Portland.

4.2.3 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.

A figura 4.39 apresenta micrografias do geopolímero G_D e G_H , com um aumento de 500x em 5 pontos e a figura 4.40 apresenta a análise quantitativa por EDS obtida da região demarcada, e verifica-se que o geopolímero G_D é denso e homogêneo com poucos poros, típico de um geopolímero com alta resistência mecânica, isso comparando com o geopolímero G_H .

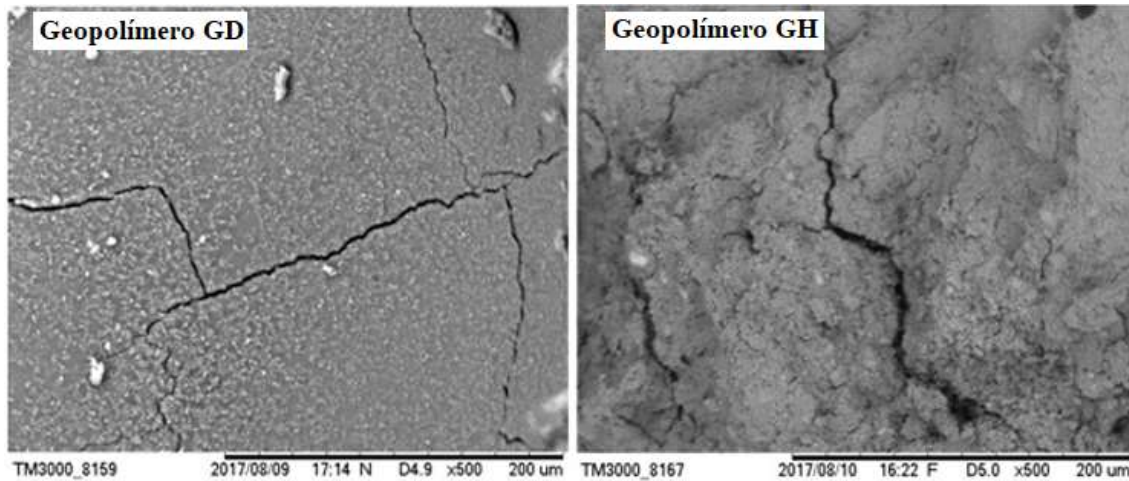


Figura 4.39 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Geopolímero G_D com aumento 500x; Geopolímero G_H com aumento 500x.

Na figura 4.39 é possível observar que o geopolímero G_D apresenta uma densa e uniforme morfologia em comparação ao geopolímero G_H . A maior uniformidade morfológica do geopolímero G_D está de acordo com os resultados obtidos de resistência a compressão e também indica maior grau de geopolymerização depois da reação.

A figura 4.40 apresenta o EDS do geopolímero G_D após sofrer o ensaio de resistência a compressão aos 28 dias de cura.

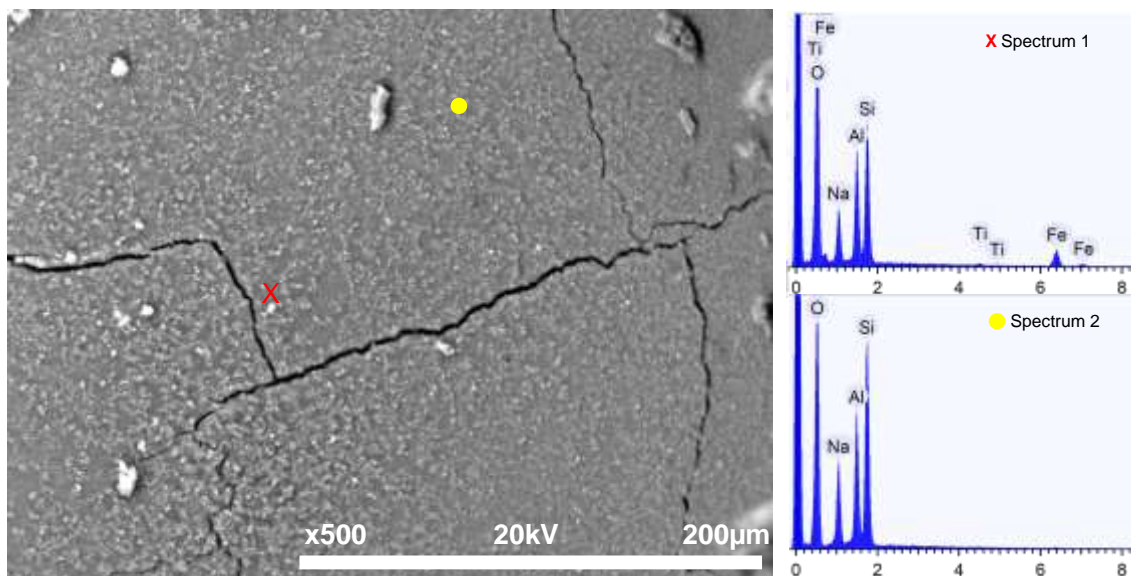


Figura 4.40 - EDS do Geopolímero G_D.

No espectro do EDS da figura 4.40 a presença do Al e do Si enfatiza o caráter alumínio silicato da reação de geopolimerização. A presença do Na no espectro é devido ao ativador a base de hidróxido de sódio. Já a presença de Fe e Ti é característico da geopolimerização do metacaulim.

A análise de EDS da amostra sintetizada com geopolímero G_D 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; BRITO et al, 2018).

As imagens dos geopolímeros obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão relacionadas a diferentes formulações. Priorizaram-se as formulações que obtiveram maior resistência à compressão e também aquelas com menor resistência à compressão. Neste aspecto, a Figura 4.41 apresenta o resultado da MEV com expansão de 500 X dos geopolímeros B-35 e B-150.

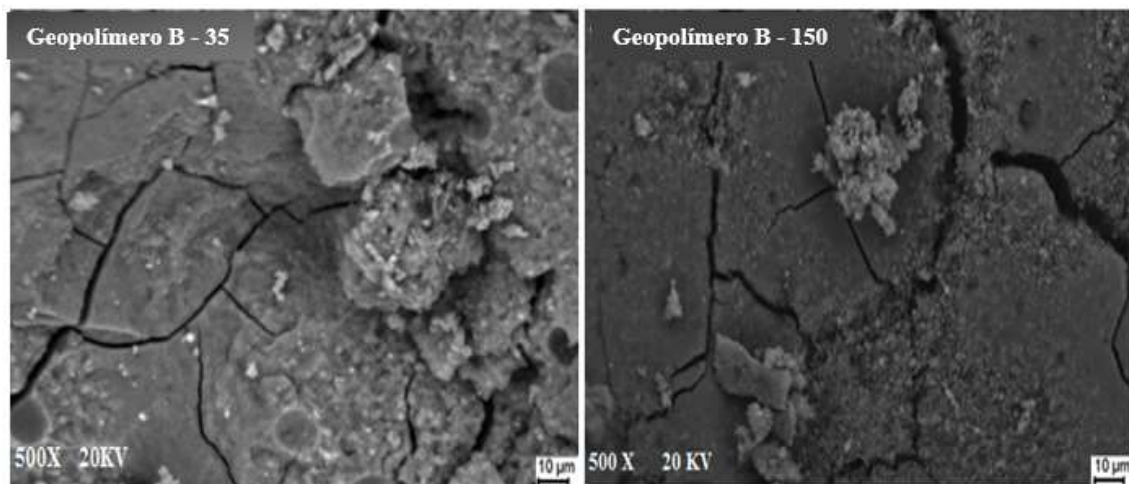


Figura 4.41: Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero B-35 aumento 500x; B) Geopolímero B-150 aumento 500x

Na Figura 4.41 pode-se observar que o geopolímero B-150 apresentou uma morfologia mais homogênea quando comparada ao geopolímero B-35, na mesma proporção entre a sílica e alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). A morfologia mais uniforme do geopolímero B-150 está consoante aos resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão e também indicou um maior grau de reatividade após a síntese, indicando melhores sonas de reação de geopolymerização. No entanto, a baixa uniformidade presente entre as placas do geopolímero B-35 está relacionada possivelmente ao menor grau de reação de geopolymerização. As fissuras presentes entre as placas são devido à retração ocorrida após o processo de cura do geopolímero. Segundo Vassalo (2013); Brito et al 2018, este fenômeno se processa em duas etapas: a primeira com a perda de água não reagida, devido à saturação do material, e a segunda, por reação da água reagida mais o hidróxido de sódio e secagem da estrutura.

Através da microanálise por energia dispersiva (EDS), é possível obter dados da composição química dos elementos com predominância para a região em análise. Desse modo, a Figura 4.42 mostra os resultados da EDS para o geopolímero B-150, com aumento de 500X após ser rompido com 28 dias de cura pelo ensaio de resistência à compressão mecânica.

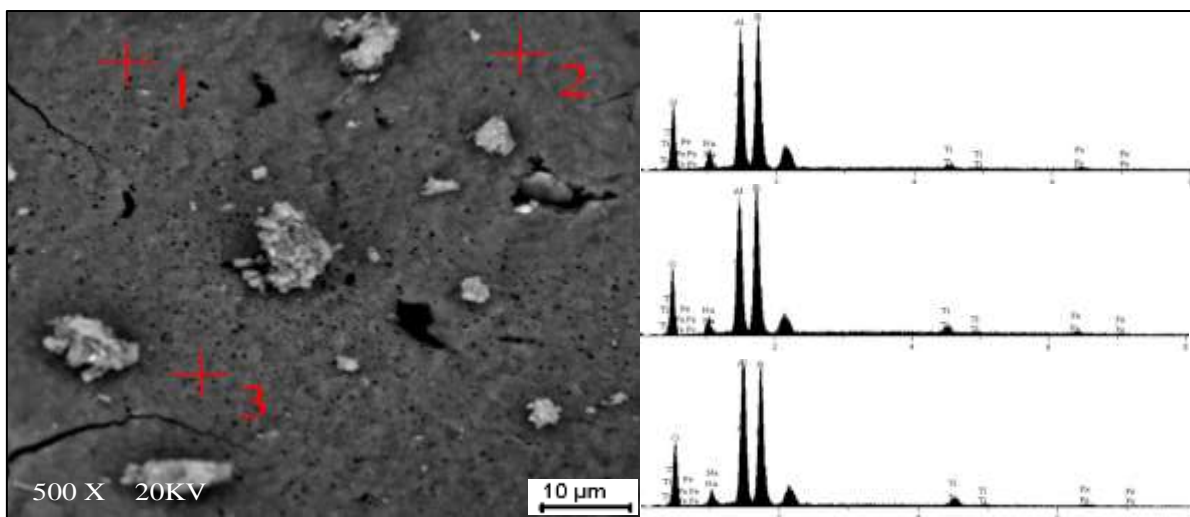


Figura 4.42 – EDS do geopolímero B-150: a) MEV do geopolímero. b) análise química das regiões demarcadas.

No espectro EDS da Figura 4.42, a presença de Al e Si destaca a característica de silicato e aluminato da reação de geopolimerização. As regiões marcadas em vermelho mostram onde houve maior grau de reação, por conta da uniformidade da estrutura. A presença de Na no espectro deve-se ao ativador que é composto por hidróxido de sódio e silicato de sódio, enquanto a presença de Fe e Ti é característica da geopolimerização da cinza volante e do caulim ferrítico. A uniformidade da estrutura geopolimérica confere maior resistência a solicitações externas realizadas por cargas. De acordo com os estudos de Salehi et al (2020), o aspecto morfológico mais denso e uniforme confere maior desempenho mecânico aos geopolímeros e conseqüentemente maior avanço da reação de geopolimerização.

Pela figura 4.43 observa-se que o geopolímero C apresenta uma morfologia mais densa e homogênea que o geopolímero B. Devido a morfologia mais uniforme do geopolímero C, este apresenta maior resistência o que indica maior grau de geopolimerização após a reação. Salehi (2020) 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 4.44 apresenta micrografias do geopolímero C, com um aumento de 500x em 5 pontos e a análise quantitativa por EDS obtida da região demarcada, e verifica-se que o geopolímero C 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 4.43 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação 500 X do geopolímero C em A) e do geopolímero B em B).

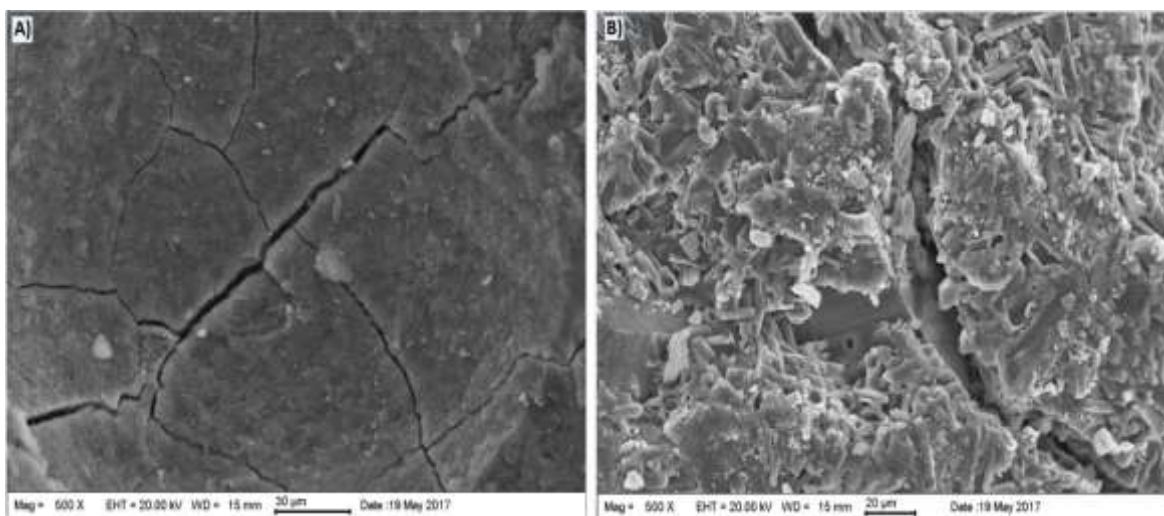


Figura 4.43: Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A) Geopolímero C aumento 500x; B) Geopolímero B aumento 500x.

Figura 4.44 apresenta micrografias obtidas em MEV, após a ativação da mistura do geopolímero C, com suas respectivas regiões demarcadas. A figura 4.44 mostra a análise quantitativa por EDS (obtida por 5 regiões demarcadas com diferentes fraturas e em todas uma ampliação de 500x).

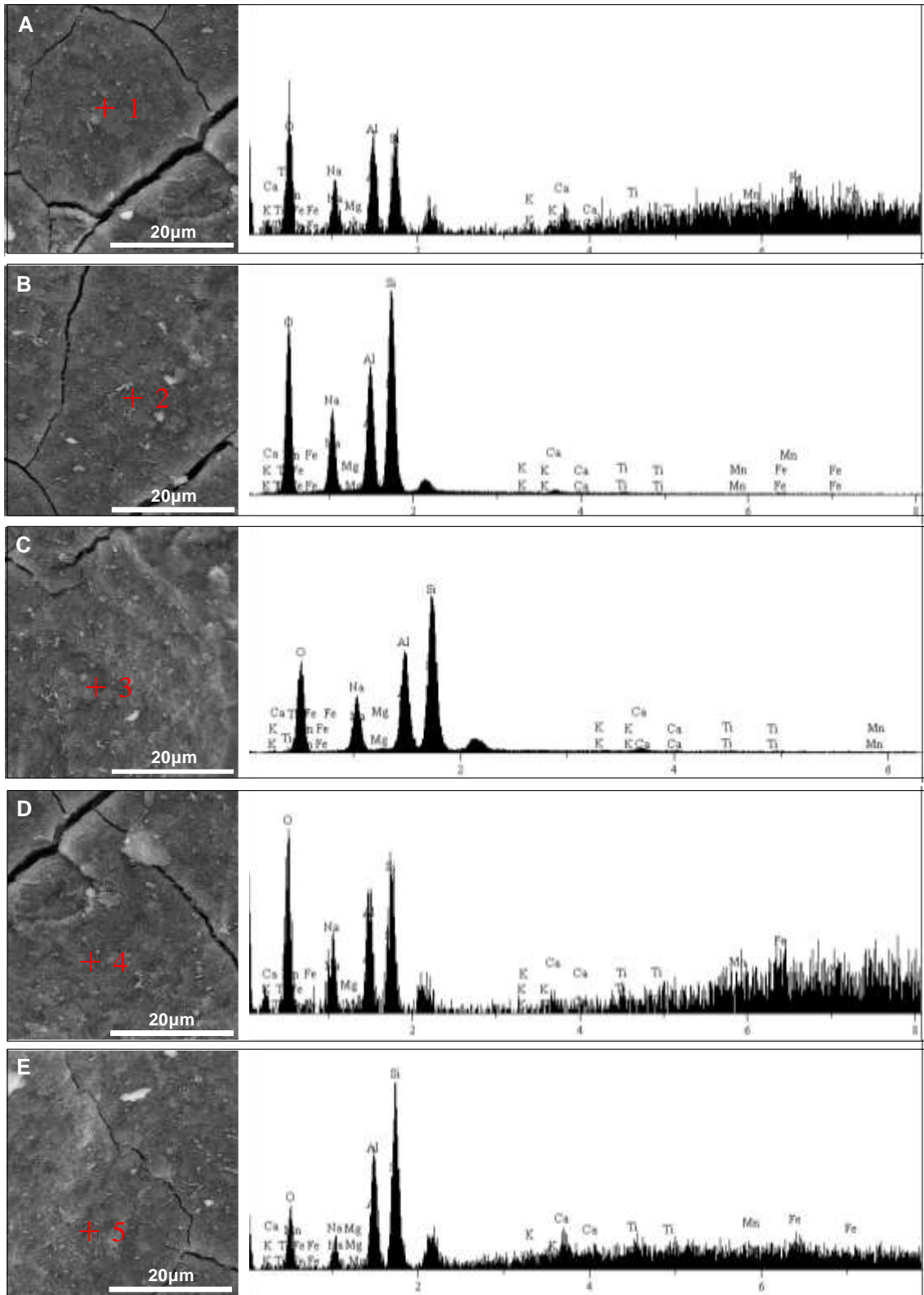


Figura 4.44: Geopolímero C, após a ativação da mistura com 5 fraturas demarcadas, com aumento de 500x

4.3 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 4.13 apresenta o resultado de densidade para os geopolímeros A, B e C Sintetizados a 10 molar de silicato de sódio e 15 molares de hidróxido de sódio.

Tabela 4.13: Densidade dos Geopolímeros

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

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

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A pesquisa possibilitou o desenvolvimento do geopolímero a base de metacaulim Soft, Flint e Ferrítico e cinza volante que continha aluminossilicatos amorfos em sua composição. Os resíduos utilizados foram caulim ferruginoso e cinza volante proveniente da queima de carvão mineral. Pela pesquisa a síntese de geopolímero em faixa da razão de Davidovits de 2,95 a 3,57 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.

A cinética de conversão do caulim Flint e Ferruginoso se mostrou adequada para diminuir os gastos com energia na fase de produção, pois foi verificado e analisado que a 550 °C a uma temperatura de 1 hora e trinta minutos já ocorrera a desidroxilação da caulinita transformando em uma nova fase amorfa. Além disso, foi verificado que a placa geopolimérica produzida se tornou ecologicamente correta e sustentável, pois foi produzida com cinza volante e metacaulim Flint.

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 soft, flint e ferruginoso, 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. Ademais, foi possível notar, também que quanto menor o tamanho da partícula maior a resistência mecânica a compressão. Os ensaios foram analisados em triplicata com 12 horas, 1 dia, 7 dias ,28 dias e 60 dias de cura, todos os resultados foram curados a temperatura ambiente.

Pelos resultados dos ensaios reológicos o melhor modelo que representou os geopolímeros A, B e C foi o de Herschel-Bulkley.

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

Infere-se, portanto que os materiais sintetizados com cinza volante classe C e metacaulim Ferruginoso estão aptos para sofrer ativação alcalina e possuem grande potencial para a produção de materiais geopoliméricos. Ademais, essa placa cerâmica sintetizada de resíduos de caulins contribui com o fator economicosocioambiental, pois possui resíduos industriais no processo de obtenção e, também contribui com o meio ambiente, posto que são reaproveitados em novos materiais usados na construção civil.

REFERÊNCIAS

ALBIDAH, A.; ALQARNI, A. S.; ABBAS, H.; ALMUSALLAM, T.; AL-SALLOUM, Y. Behavior of Metakaolin-Based geopolymer concrete at ambient and elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 317, 2022. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125910.

ALSHAAER, M. Synthesis and characterization of self-healing geopolymer composite. **Construction and Building Materials**, v. 245, 2020. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.118432.

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.

BRITO, W.S.; RACANELLI, L.S.; SOUZA, J.S.; Geopolimerização de lama vermelha: influência da concentração de NaOH na síntese à temperatura ambiente. **Revista Matéria**, V.25, n.1, 2020.

BRITO, W.S.; SILVA, A.L.M.F.; SOUZA, J.S.; et al. Influência da concentração de NaOH na síntese de geopolímeros com reaproveitamento de resíduo industrial. **Tecnol. Metal. Mater. Min.**, V.16, n1, p 45-50, 2019. DOI.ORG/10.4322/2176-1523.20191474.

BRITO, W.S.; SILVA, A.L.M.F.; SOUZA, J.S.; et al. An Assessment of Reuse of Light Ash from Bayer Process Fluidized Bed Boilers in Geopolymer Synthesis at Ambient Temperature. **Advances in Materials Science and Engineering**; V.18, p.1-6, 2018, doi.org/10.1155/2018/1287243.

BRITO, W. S.; BRUM, S. M.; SILVA, A. L.M. F.; et al. Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo. **Revista Matéria**, [S.I.]: fev. 2018.P.8.

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. Synposium of Non-tradition **Cement and Concrete**, ed. by Bilek and Kersner, p. 25-35. 2005.

CANDIDO, V. S., PINHEIRO, R. M., MONTEIRO, S. N. et al., “Desenvolvimento de adoquim cerâmico com argilas caulínicas, chamote e argilito”, *Revista Cerâmica*, v.59, n. 310-316, Rio de Janeiro, 2013.

CHEN, X.; ZHANG, J.; LU, M.; CHEN, B.; GAO, S.; BAI, J.; ZHANG, H.; YANG, Y. Study on the effect of calcium and sulfur content on the properties of fly ash based geopolymer. *Construction and Building Materials*, V. 314, 2022. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021. 125650.

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. AND R. DAVIDOVITS, Ferro-sialate geopolymers, Technical. Geopolymer Institute Library, papers 27, 2020, DOI:10.13140/RG.2.2.25792.89608/2

DAVIDOVITS J., HUAMAN L., DAVIDOVITS R., Ancient geopolymer in South American monument. SEM and petrographic evidence, *Material Letters* 235, 120-124, 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.033

DAVIDOVITS, J. “Geopolymers based on natural and synthetic metakaolin – A critical review”, Elsevier-Geopolymer Institute Virtual Special Issues, 2019.

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: Institute 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.

DIAZ, E. E. S.; BARRIOS, V. A. E. Development and use of geopolymers for energy conversion: An overview. *Construction and Building Materials*, v. 315, 2022. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.125774.

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

FAROOQ, F.; XIN, J.; JAVED, M. F.; AKBAR, A.; SHAH, M. I.; ASLAM, F.;ALYOUSEF, R. Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art

review. *Construction and Building Materials*, v. 306, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124762.

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.

FREIRE, A. L.; JOSÉ, HUMBERTO, J.; MOREIRA, R. Potential applications for geopolymers in carbon capture and storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 118, p. 103687, 2022.

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

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

HU, Y., LIANG, S., YANG, J., *et al*, “Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud”, *Construction & Building Materials*, v. 200, pp. 398–407, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.122>.

KAYA, M., KOKSAL, F., GENCEL, O., *et al*, “Influence of micro Fe₂O₃ and MgO on the physical and mechanical properties of the zeolite and kaolin based geopolymer mortar”, *Journal of Building Engineering*, v. 52, pp. 104443, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104443>.

KAZE, C. R.; ADESINA, A.; LECOMTE-NANA, G. L.; ASSAEDI, H.; ALOMAYRI, T.; KAMSEU, E.; MELO, U. C. Physico-mechanical and microstructural properties of geopolymer binders synthesized with metakaolin and meta-halloysite as precursors, *Cleaner Materials*, v. 4, 2022. DOI: 10.1016/j.clema.2022.100070.

KAZE, C.R., LEMOUGNA, P.N., “Characterization and performance evaluation of laterite based geopolymer binder cured at different temperatures”, *Construction & Building Materials*, v. 270, pp. 121443, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121443>.

KRISHNA, R. S.; MISHRA, J., ZRIBI, M., ADENIYI, F.; SAHA, S.; BAKLOUTI, S.; SHAIK, U. A. S.; GOKQEG, H. S. A review on developments of environmentally friendly geopolymer technology. *Materialia*, v. 20, 2021. DOI:10.1016/j.mtla.2021.101212

LIU, J., DOH, J. H., DINH, H. L., ONG, D. E., ZI, G., & YOU, I. Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A

current state of the art review. *Construction and Building Materials*, v. 329, p. 127134, 2022.

LI, X., WANG, P., GUO, Z., *et al*, “Effect of Fe²⁺/Fe³⁺ on high-strength ceramsite prepared by sintering geopolymers using iron ore tailings”, *Ceramics International*, v. 48, n. 4, pp. 5681–5688, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.113>.

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

NGNINTEDEM, D.L.V., LAMPE, M., TCHAKOUTÉ, H.K., *et al*, “Effects of iron minerals on the compressive strengths and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer materials”, *Gels (Basel, Switzerland)*, v. 8, n. 8, pp. 525, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/gels8080525>. PubMed PMID: 36005126.

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.

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. 2019.

NGNINTEDEM, D.L.V., LAMPE, M., TCHAKOUTÉ, H.K., *et al*, “Effects of iron minerals on the compressive strengths and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer materials”, *Gels (Basel, Switzerland)*, v. 8, n. 8, pp. 525, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/gels8080525>.

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

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.

RACANELLI, L.A. ;SOUZA,J.S.. et.al Estudo do desempenho mecânico de geopolimero produzido com alto teor de ferro. **Matéria** 1517-7076 v.28 n. 1 2023.

SÁ RIBEIRO, M.G., SARDELA, M.R., KEANE, P.F., *et al*, “Lateritic soil geopolymer composites for ceramics and engineering construction applications”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 19, n. 4, pp. 2148–2159, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.14046>.

SANTA, R.A.B.; PADOIN; SOARES, CÍNTIA; RIELLA, H.G.; Microstructural characteristics of geopolymer materials with twenty eight days of curing and after eight years stored at room temperature. **Journal of Cleaner Production**, p. 302-307, 2021.

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.

SHEHATA, N.; SAYED, E. T.; ABDELKAREEM, M. A. Recent progress in environmentally friendly geopolymers: A review. **Science of The Total Environment**, v. 762, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143166.

SINGH, N.B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. *Construction and Building Materials*, v. 237, 2020. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2019.117455

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.

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.

TAHIR, M. F. M., ABDULLAH, M. M. A. B., ABD RAHIM, S. Z., HASAN, M. R. M., SAAFI, M., JAYA, R. P., MOHAMED, R. Potential of industrial By-Products based geopolymer for rigid concrete pavement application. **Construction and Building Materials**, v. 344, p. 128190, 2022.

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.

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.

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.

YAVUZ, E., GUL, N. I. K., KOCKAL, N. U. Characterization of class C and F fly ashes based geopolymers incorporating silica fume. **Ceramics International**, 2022.

YE, T., XIAO, J., DUAN, Z., LI, S. Geopolymers made of recycled brick and concrete powder–A critical review. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127232, 2022.

ZHANG, G., WANG, S., WANG, B., ZHAO, Y., KANG, M., WANG, P. Properties of pervious concrete with steel slag as aggregates and different mineral admixtures as binders, **Construction and Building Materials**, v. 257, p. 119543, 2020.

ZHANG, J., Meng, B., Wang, Z., Xiong, J., Tang, W., Tan, Y., & Zhang, Z. Numericalsimulation on cleaning of clogged pervious concrete pavement. **Journal of Cleaner Production**, v. 341, p. 130878, 2022

ZHANG, P., HAN, X., HU, S., WANG, J., WANG, T. High-temperature behavior of polyvinyl alcohol fiber-reinforced metakaolin/fly ash-based geopolymer mortar. **Composites Part B: Engineering**, p. 110171, 2022.

APÊNDICE

Artigos e patentes

REVISTAMATÉRIA

ISSN 1517-7076 artigo e-12174, 2018

V.23 N.03

Avaliação do comportamento reológica e mecânico de geopolímero sintetizado com reaproveitamento de resíduo

Evaluation of the rheological and mechanical behavior of the synthesized geopolymer with residue waste

Washington da Silva Brito¹, Sebastião Martins Bruun², André Luis Mileo Ferraioli Silva²,
Augusta Maria Paulain Ferreira Felipe¹, José Antônio da Silva Souza³

¹ UFPA/ITEC/Departamento de Engenharia Química CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil.
e-mail: wsbrito3@gmail.com, smartinsbruun@yahoo.com.br, ampf@ufpa.br



² UFPA/ITEC/PRODERNA – programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, Belém, PA, Brasil.

Hindawi
Advances in Materials Science and Engineering
Volume 2018, Article ID 1287243, 6 pages
<https://doi.org/10.1155/2018/1287243>



Research Article

An Assessment of Reuse of Light Ash from Bayer Process Fluidized Bed Boilers in Geopolymer Synthesis at Ambient Temperature

Washington S. Brito ¹, André L. Mileo Ferraioli Silva ¹, Rozineide A. A. Boca Santa,²
Kristoff Svensson,³ José Antônio da Silva Souza,³ Herbert Pöllmann,³
and Humberto Gracher Riella²

¹Pará Federal University, 66075-110 Belém, PA, Brazil

²Chemical Engineering Department, Santa Catarina Federal University, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

³Department of Geosciences and Geography, Martin Luther University of Halle-Wittenberg, Halle 06108, Germany

Correspondence should be addressed to Washington S. Brito; wsbrito3@gmail.com

Received 31 March 2018; Accepted 20 May 2018; Published 13 June 2018

Geopolimerização de lama vermelha: influência da concentração de naoh na síntese à temperatura ambiente

Red mud geopolymerization: the influence
of naoh concentration in the synthesis
at room temperature

Washington Silva Brito¹, Lêda de Azevedo Racanelli²,
José Antônio da Silva Souza¹

¹ UFPA/ITEC/PRODERNA – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

² UFPA/ITEC/PPEQ – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, CEP: 66075-110, Belém, PA, Brasil.
e-mail: wsbrito3@gmail.com, lbsracanelli@hotmail.com, jass@ufpa.br

Artigo Original

<https://doi.org/10.4322/2176-1523.20191474>

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NAOH NA SÍNTESE DE GEOPOLÍMERO COM REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUO INDUSTRIAL

Washington da Silva Brito¹
André Luis Míleo Ferraioli Silva¹
Kristoff Svensson²
Herbert Pöhlmann²
Rozineide Aparecida Antunes Boca Santa³
Humberto Gracher Rieña³
José Antônio da Silva Souza⁴

Resumo

A concentração molar do ativador alcalino é um parâmetro importante na síntese de geopolímero com reaproveitamento de cinza volante e metacaulim. O trabalho de pesquisa tem como objetivo avaliar o desempenho mecânico dos geopolímeros com razão de Davidovits ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 2,65, sintetizados com diferentes concentrações molares de NaOH (5, 15, 30 e 40 Molar) no ativador. A reação de geopolimerização foi conduzida a temperatura ambiente de 28°C e como ativador utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_2SiO_3) alcalino 10 Molar. Os geopolímeros sintetizados com 5 e 15 molar de NaOH apresentaram alta resistência a compressão. Apresentando 40,8 MPa com 28 dias de cura para o geopolímero sintetizado com 15 molar. Os geopolímeros sintetizados com 30 e 40 molar de NaOH apresentaram baixa resistência a compressão.

Palavras-chave: Geopolímero; NaOH; Cinza leve; Metacaulim.

Desenvolvimento de geopolímeros a partir da ativação alcalina de cinza volante**Development of geopolymers from alkaline ash gray activation**

Recebimento dos originais: 15/01/2019

Aceitação para publicação: 19/02/2019

Washington da Silva Brito

Estudante de Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia –UFPA

Rua Augusto Corrêa, 1 - Guamá, Belém - PA, Brasil.

E-mail: wsbrito3@gmail.com

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2018 000647 9

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34621748000123

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-7258

Fax: (91) 3201-7258

Email: spi@ufpa.br

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de
Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2018 004776 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 34821748000123

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Av. Augusto Correa n. 1 Cidade Universitaria José da Silveira Netto,
Guamá

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66075-110

País: Brasil

Telefone: (91) 3201-7258

Fax: (91) 3201-7258

Email: spi@ufpa.br