



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

JAILES DE SANTANA MOURA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE MATÉRIAS-
PRIMAS NATURAIS E REJEITOS INDUSTRIAIS**

BELÉM - PA
2018

JAILES DE SANTANA MOURA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE MATÉRIAS-
PRIMAS NATURAIS E REJEITOS INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial na Área de Processos de Fabricação.

BELÉM - PA
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Moura, Jailes de Santana, 1990-
Síntese e caracterização de geopolímeros à base de
matérias-primas naturais e rejeitos industriais /Jailes de
Santana Moura.- 2018.

Orientador: Elias Fagury Neto

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

1. Geopolímeros- Propriedades mecânicas 2. Polímeros
inorgânicos- Síntese 3. Polímeros - Morfologia 4. Resíduos
industriais I. Título

CDD 22.ed.620.192

JAILES DE SANTANA MOURA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE MATÉRIAS-PRIMAS NATURAIS E REJEITOS INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Industrial na Área de Processos de fabricação.

Data de aprovação: 26 de janeiro de 2018

Banca examinadora:



Prof. Dr. Elias Fagury Neto – Orientador
PPGEI/ITEC/UFPA



Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo – Membro Interno
PPGEI/ITEC/UFPA



Prof. Dr. Roberto Tetsuo Fujiyama – Membro Interno
PPGEI/ITEC/UFPA



Prof. Dr. Tarciso Silva de Andrade Filho – Membro Externo
PPGQ/UNIFESSPA

Dedico a todos aqueles que mesmo com dificuldades não desistem, persistem e alcançam; e minha família.

AGRADECIMENTOS

Por todos aqueles que, de alguma forma acreditaram em mim. À minha família, por ser minha inspiração de sempre querer algo melhor.

Ao meu Pai Sebastião, mesmo com toda dificuldade me ensinou que desistir não é uma opção; a minha Mãe Ereni, por ser guerreira, e mesmo que indiretamente ensinando que se deseja alcançar seus objetivos, trabalhe por isso que você consegue e principalmente pelo amor, amo vocês.

Aos amigos que foram feitos durante toda a jornada da minha vida. Ao meu irmão Suêd, por sempre me incentivar, sempre querer meu melhor e por ser um exemplo. Ao Charles Oliveira, parceiro de mestrado e amigo das cachaçadas, a Aline (GG) por ser cativante, sempre me desejando o melhor, de uma forma sempre emitindo forças positivas e a toda turma, obrigado mesmo. Meus amigos desde do ensino médio, Bolívia, Jesus, Lucas, Walther, Igor Lixão e Italo Lixão. Aos leprosos do dota, Murílo Lixo, Alex Lixo, Vitor Lixão, Bolívão Lixão e o Caio Lixão. Guaxinim e amigos sempre ownam, report Homem Urso Porco.

Os meus sinceros agradecimentos ao Programa PPGEI pela oportunidade e propiciar o aperfeiçoamento científico, a todos os professores do Mestrado, e também aos meus colegas de trabalho da UNIFESSPA, um especial para o Professor Adriano, por me aguentar por dois anos na mesma sala. À Professora Renata Fagury, pelos conselhos, brincadeiras e as cervejas. Ao Prof. Márcio Mafra, professor mais “canalha” da UNIFESSPA, e por mostrar que a vida tem que ser vivida até o último gole de cerveja.

Ao meu orientador Dr. Elias Fagury, que incrivelmente me aguentou na graduação e no mestrado. O senhor foi uma grande inspiração, não só conselheiro, mas amigo e de certas formas como se fosse um Pai, aquele que me faltou em muitas situações e que o senhor preencheu, estou aqui devido a sua orientação e ajuda, talvez nunca consiga retribuir todos os favores, porém, o que posso fazer é lhe agradecer do fundo do meu coração por tudo, o meu muito obrigado.

PUBLICAÇÕES

1. MOURA, J.S.; FAGURY NETO, E. **Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico post-mortem e metacaulim.** 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Barra dos Coqueiros - SE, maio 2015.
2. MOURA, J.S. *et. al.* **Análise mineralógica e microestrutural de geopolímero desenvolvido a partir de cinza de olaria, tijolo refratário dolomítico post-mortem e metacaulim.** 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN, p. 2450-2460, nov. 2016.

Os limites só existem se você os deixar existir.
~Goku

RESUMO

Geopolímeros são temas amplamente discutidos da Ciência dos Materiais nos últimos tempos, devido ao seu vasto potencial como material ligante alternativo ao cimento. São materiais que contêm aluminossilicatos em sua estrutura e são ativados com uma solução alcalina, formando um polímero inorgânico. A dissertação apresentada realizou a síntese e caracterização de pastas geopoliméricas desenvolvidas a partir de resíduos industriais. No procedimento experimental as matérias-primas utilizadas foram a cinza de olaria como principal fornecedor de sílica, rejeito refratário dolomítico com finalidade de introduzir cálcio no sistema e possibilitar um aumento de resistência mecânica, e para aumentar a capacidade reativa das matérias-primas para um melhor processo de geopolimerização, foi proposto a incorporação de metacaulim e o meio alcalina foi o hidróxido de sódio (NaOH). Foram produzidas duas formulações, a F1 apresentou cerca de 25 MPa de resistência mecânica, enquanto a F2 aproximadamente 12 MPa. Ambas formulações foram caracterizadas por: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) e a análise de espectroscopia no infravermelho por Transformado de Fourier (FTIR). Após as análises, foi possível confirmar os principais fatores que foram responsáveis para diferença de resistência mecânicas entre as formulações. Foi verificado a formação das fases responsáveis pelo processo de geopolimerização, também como distribuição/proporção das matérias-primas, porosidade e observado materiais não reagidos ou parcialmente reagidos. A pesquisa concluiu que a utilização dos resíduos propostos é uma alternativa viável para produção das pastas geopoliméricas.

Palavras-chaves: Geopolímeros, cinza, refratário dolomítico, microestrutura, caracterização.

ABSTRACT

Geopolymers are widely discussed subjects of Materials Science in recent times, due to their vast potential as alternative bonding material to cement. They are materials that contain aluminosilicates in their structure and are activated with an alkaline solution, forming an inorganic polymer. The dissertation presented the synthesis and characterization of geopolymer slides developed from industrial waste. In the experimental procedure, the raw materials used were potash ash as the main supplier of silica, refractory dolomitic refuse with the purpose of introducing calcium into the system and to increase the mechanical strength and to increase the reactive capacity of the raw materials for a better In the process of geopolymerization, the incorporation of metakaolin was proposed and the alkaline medium was sodium hydroxide (NaOH). Two formulations were produced, the F1 had about 25 MPa of mechanical strength, while the F2 had approximately 12 MPa. Both formulations were characterized by: X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled to an X-ray dispersive energy (EDS) spectrometer and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. After the analyzes, it was possible to confirm the main reasons that were responsible for the difference of mechanical resistance between the formulations. It was verified the formation of the phases responsible for the geopolymerization process, also as distribution / proportion of the raw materials, porosity and observed unreacted or partially reacted materials. The research concluded that the use of the proposed residues is a viable alternative for the production of the geopolymeric pastes.

Key words: Geopolymers, fly ash, dolomitic refractory waste, microstructure, characterization.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos. | 24 |
| Figura 2 - Estrutura tridimensional do cimento geopolimérico e anéis geopoliméricos ativados com hidróxido de sódio. | 24 |
| Figura 3 - Figura 9: Fluxograma do procedimento experimental. | 45 |
| Figura 4 - Matéria-prima cinza de olaria. | 46 |
| Figura 5 - Difratoograma de raios X da COL. Q – quartzo; Cr – cristobalita; H – hematita; C – cal. | 47 |
| Figura 6 - Matéria-prima caulim. | 48 |
| Figura 7 - Difratoograma de raios X do metacaulim. | 48 |
| Figura 8 - Matéria-prima rejeito refratário dolomítico. | 49 |
| Figura 9 - Difratoograma de raios X do RRD. C - calcita; Mt - magnetita; Pe – periclásio; L - CaO; B - brucita; Q - quartzo. | 50 |
| Figura 10 - mistura manual da pasta geopolimérica e moldagem. | 53 |
| Figura 11 - Aspecto e aferição de medidas após a cura. | 54 |
| Figura 12 - Máquina Universal de Ensaios. | 55 |
| Figura 13 - Resultados das resistências à compressão (MPa) em relação com o tempo de cura dos geopolímeros. | 56 |
| Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura e Energia dispersiva de raios X. ... | 58 |
| Figura 15 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier. | 59 |
| Figura 16 - Difratoograma de raios-X da Formulação I. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; Y - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; X - Silicato de sódio e alumínio hidratado. | 61 |
| Figura 17 - Difratoograma de raios-X da Formulação II. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; X - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; Y - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de sódio. | 61 |
| Figura 18 - Espectro de infravermelho da cinza de olaria. | 62 |
| Figura 19 - Espectro de infravermelho do metacaulim. | 63 |
| Figura 20 - Espectro de infravermelho do rejeito dolomítico. | 64 |
| Figura 21 - Comparação e análise FTIR das pastas geopoliméricas e metacaulim. . | 65 |
| Figura 22 - Micrografias de MEV de amostras analisadas após 28 dias de cura. Geopolímero F1 (a e b); geopolímero F2 (c e d). | 69 |
| Figura 23 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F1 curado por 28 dias a 50°C. | 71 |
| Figura 24 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F2 curado por 28 dias a 50°C. | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 25 - Comparação das microestruturas dos geopolímeros 1 (a) e geopolímero 2 (b)..... | 73 |
| Figura 26 - Mapeamento por EDS no geopolímero F1, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul)..... | 74 |
| Figura 27 - Mapeamento por EDS no geopolímero F2, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul)..... | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição química do rejeito refratário dolomítico, cinza de olaria e metacaulim. | 50 |
| Tabela 2 - Composição dos geopolímeros sintetizados. | 51 |
| Tabela 3 - Razões molares dos geopolímeros sintetizados. | 51 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPC – Cimento Portland Comum;

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado;

NaOH – Hidróxido de sódio;

DRX – Difractometria de raios X;

MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura;

EDS - Espectroscopia por energia dispersiva de raios X;

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier;

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral;

CaMg(CO₃)₂ – carbonatos duplos de cálcio e magnésio;

RRD – Rejeito Refratário Dolomítico;

ASTM - American Society Testing Materials;

MoR – Módulo de ruptura à compressão;

MK – Metacaulim;

COL – Cinza de olaria;

RRD – Rejeito do refratário dolomítico.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS | 20 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 20 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 20 |
| 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 21 |
| 3.1. GEOPOLÍMEROS | 21 |
| 3.2. ESTRUTURA E MECANISMO DE REAÇÃO DE GEOPOLIMERO..... | 23 |
| 3.3. ESTUDOS PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLIMERO..... | 28 |
| 3.4. FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DO GEOPOLIMERO..... | 31 |
| 3.5. PRINCIPAIS APLICAÇÕES E VANTAGENS | 34 |
| 3.6. MATÉRIAS PRIMAS DOS GEOPOLÍMEROS..... | 37 |
| 3.6.1 Metacaulim..... | 37 |
| 3.6.2. Cinza volante..... | 40 |
| 3.6.3. Rejeito refratário dolomítico | 43 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 45 |
| 4.6. DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS..... | 46 |
| 4.6.2. Cinza de olaria | 46 |
| 4.6.3. Metacaulim..... | 47 |
| 4.6.4. Rejeito refratário dolomítico <i>post-mortem</i> | 49 |
| 4.7. PLANO DE EXPERIMENTOS..... | 50 |
| 4.7.1. Hidróxido de sódio | 51 |
| 4.7.2. Moldagem dos corpos de prova | 52 |
| 4.7.3. Cura térmica | 53 |
| 4.7.4. Determinação da resistência à compressão | 54 |
| 4.7.5. Difractometria de raios X (DRX)..... | 56 |
| 4.7.6. Ensaio de microscopia eletrônica por varredura (MEV)..... | 57 |

4.7.7. Ensaio espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 58

| | |
|---|----|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 60 |
| 5.7. ANÁLISE MINERALÓGICA | 60 |
| 5.8. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) | 62 |
| 5.8.1. Cinza de olaria | 62 |
| 5.8.2. Metacaulim..... | 62 |
| 5.8.3. Rejeito Refratário Dolomítico | 63 |
| 5.8.4. Geopolímero | 64 |
| 5.9. ANÁLISE MICROESTRUTURAL..... | 68 |
| 6. CONCLUSÕES | 76 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 78 |
| REFERÊNCIAS..... | 79 |

1. INTRODUÇÃO

As preocupações ambientais devido às emissões de CO₂ provenientes do processo de fabricação do Cimento Portland Comum (CPC) tem incentivado vários pesquisadores a investigar a adequação do material alternativo para substituir o CPC no concreto. O geopolímero foi introduzido pela primeira vez por Joseph Davidovits em 1972. Abordagem de se utilizar menos CPC aumentou sua popularidade como um ligante ambientalmente amigável e convidou vários pesquisadores para investigar mais profundamente a sua viabilidade como ligantes no concreto (EMBONG *et. al.*, 2015).

Geopolímero é uma nova classe de polímero inorgânico sintetizado por ativação de uma fonte de aluminossilicato com uma solução de hidróxido alcalino ou silicato à temperatura ambiente, ou curado termicamente (HUANG e HAN, 2011).

Shi *et. al.* (2011) apud Vassalo (2013) descrevem em um breve histórico a evolução do método de ativação alcalina. Glukhovsky (1989) descobriu princípios subjacentes à produção dos ligantes hidráulicos por ativação alcalina de materiais aluminossilicatos, denominado “solo-cimento”, nas décadas de 50 e 60. Posteriormente, Krivenko (1997) chamou esses ligantes de “Geocimentos” para destacar a presença nesses materiais de constituintes similares aos ligantes naturais presentes na crosta terrestre. Por fim, Davidovits, na década de 1980, denominou esses ligantes de “Geopolímero”. Palomo *et al.* (1999) estabeleceram dois modelos de sistema de ativação alcalina para os materiais suplementares, que definem a diferença entre cimentos álcali ativados e geopolímeros. O primeiro modelo se aplica aos materiais contendo Si e Ca, como as escórias de alto forno que são ativados com solução alcalina de baixa concentração e que têm o silicato de cálcio hidratado como produto principal da reação. O segundo modelo é referente aos materiais com Si e Al, tipo o metacaulim e as cinzas volantes, que são ativadas com soluções de média a alta alcalinidade e que possuem como resultado da reação um mineral de

aluminossilicatos hidratados, a zeólita, como os polímeros. Davidovits (1994) denomina este segundo modelo de geopolímero.

Das adições minerais com potencialidade de uso em geopolímeros, destaca-se, por ter grande porcentagem de dióxido de silício (SiO_2) em sua composição, a cinza residual resultante da queima de madeira na fabricação de cerâmicas vermelhas. Geralmente, estas cinzas são descartadas em aterros sem um manejo eficiente (CASTALDELLI, 2013).

Há também vários relatos de pesquisadores sobre rejeitos com alto teor de cálcio serem insumos apropriados para produzir um bom geopolímero. A cinza volante é um dos rejeitos muito citados, pois favorece a cura a temperatura ambiente como um resultado da reação do cálcio no sistema (PHOO-NGERNKHAM *et. al.*, 2015).

O refratário dolomítico é utilizado na indústria siderúrgica no forno panela de aço. Após atingir a sua vida útil, é descartado no meio ambiente, no qual em contato com o ar, hidrata tornando-se inviável para diversas aplicações, tais como na indústria cimentícia, entre outras. Por ser rico em óxido de cálcio e óxido de magnésio, foi utilizado neste trabalho para avaliação de sua potencialidade em termos de reutilização.

O metacaulim é uma das matérias primas mais utilizadas para a produção de geopolímeros, por apresentar uma alta reatividade, possuir uma estrutura predominantemente amorfa e também por ser uma fonte de sílica e alumina. Portanto, a utilização de metacaulim vem como uma fonte extra de Si/Al para que possa ocorrer uma geopolimerização eficaz no geopolímero a base de cinza de olaria e rejeito refratário dolomítico.

De acordo com Nath *et. al.* (2016) a microestrutura geopolimérica tem sido discutida na literatura, mas na maioria dos casos, tem sido usada para explicar o desenvolvimento da resistência mecânica. Tem sido relatado que a microestrutura geopolimérica à base de cinzas volantes se desenvolve a partir de uma solução formada, devido à dissolução parcial de cinzas volantes na solução alcalina. A microestrutura bem como a razão Si/Al e Na/Al do gel de aluminossilicato sofrem

alterações em função do tipo de ativador. Relata-se que o produto da reação principal entre o álcali ativado e cinzas volantes é N-A-S-H ($N=Na_2O$, $A=Al_2O_3$, $S=SiO_2$, $H=H_2O$), independentemente do tratamento térmico e o tempo de cura. No entanto, a microestrutura varia, em grande medida, dependendo das características das cinzas volantes e os parâmetros de síntese (NATH *et. al.*, 2016).

O desenvolvimento da microestrutura geopolimérica depende das características das matérias-primas, da concentração do álcali, temperatura de cura e também do tempo de cura. O trabalho atual é uma continuação de pesquisas realizadas pelos autores, cujo alvo foi o desenvolvimento de geopolímeros a base de cinza de olaria, no qual apresentou resultados promissores, tais como, uma elevada resistência mecânica. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo complementar, visando avaliar a evolução da morfologia microestrutural do geopolímero derivada de cinzas de olaria, rejeito do tijolo dolomítico *post-mortem* e metacaulim em relação à concentração de álcalis e temperatura de cura.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi sintetizar geopolímeros a partir de cinzas de olaria, rejeito do tijolo dolomítico post-mortem e metacaulim, e analisar a influência da composição dos geopolímeros na microestrutura formada após a ativação alcalina, além de verificar as transformações de fase ocorridas no material após a formação das novas ligações atômicas desenvolvidas no material resultante, para determinação do nível de geopolimerização.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Identificar as principais fases por difratometria de raios X;
- ❖ Determinação do grau de geopolimerização por espectroscopia de absorção no infravermelho;
- ❖ Além da caracterização morfológica e microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, analisar a composição dos produtos formados através de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS);
- ❖ Fazer uma correlação entre a microestrutura e resistência mecânica dos produtos.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. GEOPOLÍMEROS

Tendo como principal motivação descobrir o segredo da durabilidade de certas edificações romanas, Glukhosky levou a cabo uma série de investigações em torno de cimentos antigos. Essas investigações culminaram numa (re)descoberta de ligantes ativados alcalinamente, propondo uma nova geração de ligantes aos quais deu o nome de “solo-cimento”, cuja formação é semelhante ou praticamente análoga à de muitos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como é o caso das zeólitas, das micas e dos feldspatos (VAZ, 2011).

Glukhovsky e Kryvenko são pesquisadores ucranianos, os quais têm trabalhado no desenvolvimento de cimentos álcali-ativados desde a década de 1950. A partir da década de 1970, um pesquisador francês, Professor Joseph Davidovits, criou os geopolímeros, aplicando técnicas similares aquelas usadas na síntese de zeólitas (GEOPOL, 2017).

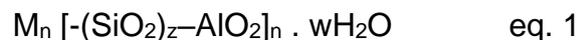
Com o intuito de criar um material resistente ao fogo, devido à vários incêndios catastróficos na França, em 1978, Davidovits propôs que um líquido alcalino pudesse ser usado para reagir com o silício (Si) e o alumínio (Al) em um material fonte de origem geológica ou em materiais de subproduto, como cinzas volantes e cinzas de casca de arroz para produzir ligantes minerais com composição química semelhante à da zeólita, porém com uma microestrutura mista (amorfa a semicristalina). Como a reação química que ocorre neste caso é um processo de polimerização, Davidovits cunhou o termo "Geopolímero" para representar esses ligantes (DAVIDOVITS, 2002a; RANGAN e HARDJITO, 2005).

Quanto às propriedades físicas, os ligantes obtidos por ativação alcalina compreendem fundamentalmente duas etapas: uma de dissolução da sílica e alumina da matéria-prima, quando misturada com uma solução alcalina (ativador); outra de policondensação e endurecimento dos produtos de reação numa estrutura polimérica. Ao nível fenomenológico, alguns investigadores afirmam que existem dois modelos distintos de ativação alcalina. As investigações sobre os ligantes ativados alcalinamente demonstram que é possível sintetizar ligantes a partir de resíduos aluminossilicatados ativados com soluções de elevada alcalinidade. No primeiro modelo, um bom exemplo é o da ativação de escórias de alto forno, um material com elevada percentagem de óxido de cálcio, que, ao ser ativado com soluções alcalinas de baixa ou média concentração, origina produtos de reação do tipo silicato de cálcio hidratado (C-S-H). No segundo modelo, o material composto quase exclusivamente por sílica e alumina é ativado por soluções alcalinas bastante concentradas, originando-se uma reação de polimerização. Esses são os dois modelos descobertos, são referentes a Glukhovsky e Davidovits, respectivamente (MAZZA, 2010).

De acordo com Vaz (2011), os cimentos geopoliméricos tem vindo a ser objeto de estudo por parte da comunidade científica devido às suas potencialidades como alternativa ao cimento Portland comum (CPC). O modo como se formam os geopolímeros lhes confere propriedades mecânicas intrínsecas que despertam o interesse quando comparadas com as propriedades mecânicas do CPC. Numa altura em que se exigem mudanças de maneira a melhorar o desempenho ambiental em qualquer aspecto do nosso cotidiano, os geopolímeros, apresentam vantagens que vão para além da redução nas emissões de CO₂, como por exemplo, a característica de imobilizarem metais pesados na matriz da sua estrutura, a sua grande resistência ao fogo e aos ácidos.

3.2. ESTRUTURA E MECANISMO DE REAÇÃO DE GEOPOLIMERO

Os geopolímeros são membros da família de polímeros inorgânicos. O processo de polimerização envolve uma reação química substancialmente rápida sob condição alcalina em minerais Si-Al, o que resulta em uma estrutura de cadeia e anel polimérica tridimensional consistindo em ligações Si-O-Al-O, como segue a equação 1:

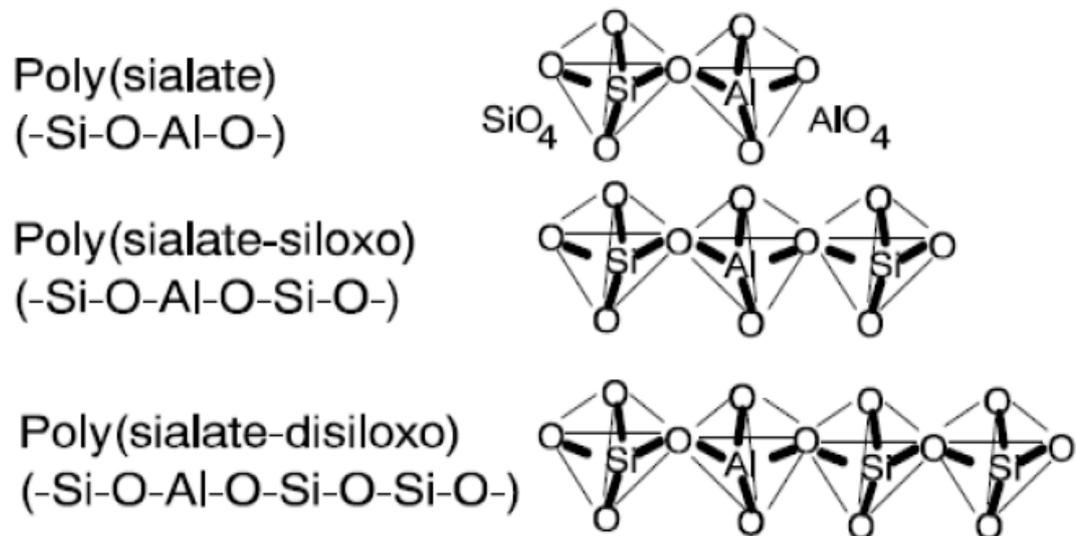


Onde: M = elemento alcalino ou cátion tal como potássio, sódio ou cálcio; O símbolo - indica a presença de uma ligação, n é o grau de policondensação ou polimerização; z é 1,2,3, ou superior, até 32 (RANGAN e HARDJITO, 2005).

Os polissialatos são também outra terminologia adotada pelo Davidovits em 1976 para os geopolímero. Polissialatos é a abreviatura de poli-silico-aluminatos. É um material de grande cadeia molecular constituída de silício, alumínio e oxigênio que apresenta estrutura amorfa à semicristalina (VASSALO, 2013).

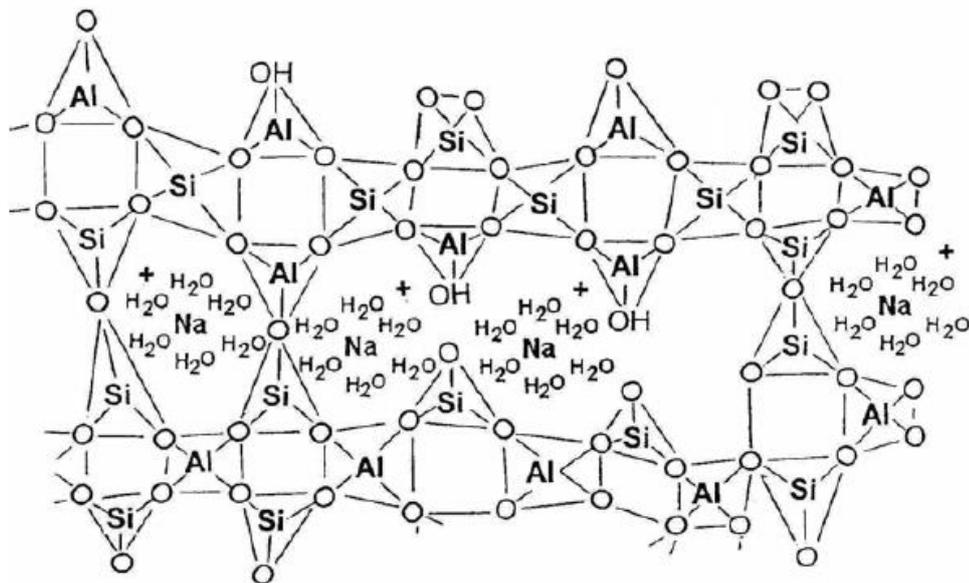
De acordo com Skaf (2008), os polissialatos são polímeros em cadeias ou anéis com Si^{4+} e Al^{3+} em número de coordenação IV com o oxigênio. Os íons positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) ocupam as cavidades da estrutura para balancear a carga negativa do Al^{3+} em coordenação tetraédrica. Quando z é dois, o polissialato é chamado polissiloxossialato ou PSS. Quando M é sódio ou sódio + potássio, o polímero é chamado polissiloxossialato de sódio, Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS. As estruturas destes aluminossilicatos são caracterizadas de acordo com as unidades poliméricas, podendo ser dos seguintes tipos: polissialatos $(-Si-O-Al-O)_n$, polissiloxossialato $(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ ou polidissiloxossialato $(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$ (Fig. 1 e 2).

Figura 1 - Representação esquemática dos polissialatos.



Fonte - Davidovits, 2002 APUD Vaz, 2011.

Figura 2 - Estrutura tridimensional do cimento geopolimérico e anéis geopoliméricos ativados com hidróxido de sódio.



Fonte - Cesari, 2015.

Teoricamente, qualquer material composto de sílica e alumina pode ser alcaliativado, ou seja, em contato com soluções fortemente alcalinas (como NaOH ou KOH) e solução alcalina de ativação de metal alcalino (tipicamente silicato de sódio), curadas em temperatura ambiente ou controladas em laboratório, geopolimerizam-se (MAZZA, 2010).

A geopolimerização é um processo que se baseia na química da ativação alcalina de materiais inorgânicos, e é uma reação exotérmica. É necessário que a alcalinidade seja elevada, para dissolver os materiais aluminossilicatados por meio de hidrólise da superfície das partículas, os materiais que foram rapidamente dissolvidos se tornam uma solução na forma livre de SiO_4 e AlO_4 com estrutura de unidade tetraédrica. Com o desenvolvimento da reação, as unidades tetraédricas se unem por um compartilhamento de todos os átomos de oxigênio, formando o material chamado de geopolímero (CESARI, 2015; LIVI, 2013; MAZZA, 2010).

Os mecanismos de reação dos geopolímeros ainda não são completamente entendidos, embora diversas pesquisas estejam sendo desenvolvidas, porém uma certeza já se foi obtida, que esses mecanismos dependem da matéria prima de origem e do ativador alcalino utilizado. A descrição feita por diversos autores assenta num processo de policondensação, com várias etapas: dissolução da matéria-prima, orientação e re-precipitação dos constituintes geopoliméricos (endurecimento) (MAZZA, 2010; VAZ, 2011).

É importante mencionar que o modo exato como se dão as reações de dissolução e formação de gel dos sistemas geopoliméricos ainda são desconhecidos; contudo, alguns pesquisadores formularam hipóteses sobre as etapas deste processo (CESARI, 2015).

Mazza (2010) afirma que a dissolução tem dois grandes papéis na geopolimerização: a libertação dos polissilatos e a ativação da reação de fixação de superfície (polimerização). Este último vai contribuir de forma significativa para a resistência final da estrutura geopolimérica. Vários pesquisadores têm mostrado que tanto o valor de pH elevado como a alta concentração de sílica solúvel são fatores necessários para se conseguir uma alta dissolução. Em outras palavras, os maiores teores de hidróxido de sódio e silicato de sódio tenderão a produzir geopolímeros com maior resistência mecânica.

Enquanto que Cesari (2015) comenta que os pesquisadores Davidovits, Xu e van Deventer dividem a geopolimerização, de forma sucinta, em algumas etapas: a dissolução dos sólidos reagentes, a transferência das espécies dissolvidas da

superfície dos sólidos para uma fase gel, a reorganização, a polimerização e, finalmente, o enrijecimento do material. No entanto, estas etapas podem se sobrepor, acontecendo concomitantemente, o que torna difícil isolar e examinar cada uma separadamente.

Glukhovsky propõe um conjunto de reações de destruição-condensação para explicar o mecanismo de ativação alcalina. Assim, considera que inicialmente ocorre uma destruição do material de partida através da quebra das ligações covalentes Si-O-Si e Al-O-Al, devido ao aumento do pH da solução em virtude da adição de metais alcalinos, obtendo unidades estruturais pouco estáveis, que posteriormente interagem entre si e formam uma estrutura coagulada a partir da qual ocorrem processos de policondensação, que finalmente produzem uma condensação da estrutura (VAZ, 2011).

Ainda com Livi (2013), que apontam estudos que os produtos gerados começam a se acumular durante o período de indução, no qual existe considerável liberação de calor. E que a estrutura é então condensada com grande salto exotérmico e surge um material cimentício com estrutura fracamente ordenada, mas com elevada resistência. O principal produto desta reação é um gel aluminossilicato amorfo, denominado precursor geopolimérico.

Alguns elementos podem interferir na geopolimerização. Estudos realizados por Temuujin *et. al.* (2009) sobre a influência do cálcio na geopolimerização concluem que compostos desse elemento químico (CaO e Ca(OH)₂) melhoram as propriedades mecânicas dos geopolímeros quando curados à temperatura ambiente, afirmando também que o hidróxido de cálcio é considerado um aditivo mais benéfico do que o óxido de cálcio. Além disso, é provável que melhore a dissolução das matérias-primas e, posteriormente, a reação de geopolimerização. A adição de compostos de cálcio reduz as propriedades mecânicas de geopolímero quando curados em temperaturas elevadas; isso pode ser explicado pelo desenvolvimento insuficiente de rede tridimensional de alumínio causado pela presença de cálcio (apud MAZZA, 2010).

O geopolímero quando comparado ao cimento Portland, pode-se observar uma diferença no processo de reação para obtenção da estrutura final. Os cimentos

Portland pozolânicos dependem da presença de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) para a formação da matriz e ganho de resistência, enquanto os geopolímeros utilizam a policondensação dos precursores de sílica e alumina e um alto teor de álcali para atingirem resistência estrutural formando aluminossilicato hidratado (VASSALO, 2013).

Em relação as condições de cura necessárias para a ocorrência das reações de endurecimento, essas são moderadamente exigentes, sendo comparáveis às que se desenvolvem nos polímeros orgânicos, ocorrendo a temperaturas inferiores a 100 °C (CAVALHEIRAS, 2016).

Skaf (2008) afirma que 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. Skaf (2008) baseado nos pesquisadores Thaumaturgo, Mackenzie, Barbosa e Davidovits ainda afirma que a temperatura ambiente, a cura do geopolímero tem obtido sucesso ao usar matérias-primas calcinadas de origem geológica pura, como o metacaulim (metacaulinita).

De acordo com Vaz (2011) a temperatura na cura tem um papel preponderante no processo da ativação alcalina, funcionando como acelerador da reação e tendo também um papel fundamental no ganho de resistência mecânica, se todos os outros parâmetros permanecerem constantes. O tipo de solução alcalina usada na ativação também é essencial. Quando a solução alcalina contém silicatos solúveis (silicato de sódio ou potássio), as reações ocorrem a taxas mais elevadas do que em relação a soluções com hidróxidos. No caso dos silicatos solúveis as reações em etapas sobrepõem-se umas às outras e o sólido desenvolve-se de tal maneira que a dissolução das ligações covalentes, acumulação dos produtos da reação e a policondensação das estruturas ocorrem simultaneamente.

Em relação a água no processo de geopolimerização, a mesma confere plasticidade à mistura e é essencial para o processo de dissolução dos compostos, além de ser o meio onde acontece a policondensação, ficando livre nos vazios ou

sendo adsorvida à estrutura sólida. O termo cura também é utilizado para descrever as condições de temperatura e pressão em que se processa a policondensação do cimento geopolimérico (MAZZA, 2010). Além de que, de acordo com Livi (2013), a água pode ser expelida, junto com parte do hidróxido de sódio durante a policondensação da fase gel na forma de sólidos brancos.

Resumindo o que é um material geopolimérico, é um produto que pode ser considerado uma rocha sintética cuja estrutura contém uma rede tridimensional amorfa de átomos de silício e alumínio (GEOPOL, 2017).

3.3. ESTUDOS PARA PRODUÇÃO DE GEOPOLIMERO

Nesta seção serão mostrados alguns trabalhos indicando as possibilidades de obtenção dos geopolímeros por meio de estudos teóricos e experimentais, onde são apresentados programas experimentais, processo de fabricação e cura, além dos teores de matéria prima e ativadores.

Phoo-Ngernkham *et. al.* (2015), realizaram em trabalho experimental, uma argamassa de geopolímero (GPM) feita a partir de cinzas volantes com elevado teor de cálcio (HFA). Solução de hidróxido de sódio (NaOH) e solução de silicato de sódio (13,89% de Na₂O, 32,15% de SiO₂ e 46,04% de H₂O) foram utilizados como ativadores líquidos. Foram preparados corpos de provas para o ensaio de ensaio de flexão, em um molde de 50x50x125 mm, onde foram cobertas e mantidas em uma sala a 25 °C. Quando comparado com um produto comercial para material de reparo (RM), a força de cisalhamento média de RM foi de 17,9 MPa, enquanto a GPM foi ligeiramente superior a 20,0 MPa. Portanto, o trabalho teve como objetivo investigar a utilização de cinza volante com alto teor de cálcio contendo cimento Portland como aditivo para produzir um geopolímero como um ligante de reparo, e que de acordo com o autor, o material atingiu o objetivo.

Foi realizada uma pesquisa sobre uma pasta de geopolímero de cinzas com alto teor de cálcio e que foi utilizada como um novo ligante para fazer concreto leve contendo espuma de embalagem usada como agregado leve. Confeccionaram corpos de prova de 50x100 mm, onde os mesmos cobertos com pano úmido e filme plástico para evitar a perda de umidade, e colocado em uma sala controlada de 25 °C por 1 h. Os CPs foram então transferidos para curar em forno a 25, 40 e 60 °C por 48 h. O autor constatou que a resistência à compressão diminuiu com o aumento das proporções de líquido alcalino/cinza e volume de espuma devido ao excesso de líquido e efeito da porosidade a baixa resistência à compressão. Porém a vantagem do uso de geopolímeros de cinzas volantes é a baixa emissão de carbono quando comparado com o cimento Portland e a reutilização de espuma de embalagem para reduzir o ônus da eliminação de resíduos (POSI *et. al.*, 2015).

Noushini *et. al.* (2016) analisaram um conjunto de dados experimentais abrangentes para desenvolver um modelo constitutivo para representar as curvas de tensão-deformação completas para concretos de geopolímero à base de cinzas com baixo teor de cálcio (GPC). O estudo define uma nova relação constitutiva para o concreto geopolímero curado por calor, que prevê apropriadamente a curva de tensão-deformação completa do material. Uma vez que a resistência à compressão e a relação tensão-deformação do concreto de geopolímero parecem ser fortemente dependentes da temperatura de cura e da duração da cura térmica, o efeito desses parâmetros também foi abordado na relação tensão-deformação proposta. Foi observado que a resistência à compressão e o módulo de elasticidade de GPC com base em cinzas volantes aumentaram com o aumento da temperatura de cura de até 75 °C e duração de cura até 24 h. A cura por calor diminuiu a resistência à compressão a longo prazo do concreto cimento Portland em até 34% e o módulo de elasticidade em 18%. Portanto, foi concluído que a inclusão do parâmetro de cura (C) no modelo de tensão e deformação proposto, resulta em uma relação tensão-deformação mais realista para concretos curados a quente. A relação tensão-deformação compressiva proposta neste estudo modela com precisão o ramo ascendente da curva tensão-deformação.

Chindaprasirt e Rattanasak (2016) realizaram um estudo afim de ampliar os métodos de utilização de geopolímeros. Devido à boa resistência ácida do geopolímero, a cobertura com geopolímero é, portanto, um bom potencial para lidar com o ataque ácido de tubos de cimento. Foi proposto a caracterização do material de revestimento geopolimérico sob condições ácidas. A condição utilizada foi com 3% de solução de ácido sulfúrico que representa a pior condição no sistema de águas residuais, além disso, 0,005% de H_2SO_4 (pH = 3) também foi usado para representar as águas residuais industriais práticas não tratadas. Concluiu que a aplicação de material de cobertura geopolimérica poderia proteger os materiais à base de cimento de soluções agressivas. E os principais produtos do geopolímero de cinzas volantes com alto teor de cálcio consistiram em compostos de alumino-silicato e silicato de cálcio hidratado que eram resistentes a essas soluções de imersão. No entanto, a dureza da superfície do geopolímero foi reduzida a baixa dureza com imersão durante 90 dias. Assim, para uma solução agressiva e/ou um longo período de imersão, recomenda-se uma melhoria na estanqueidade com baixo teor de água e aumento da espessura do material de cobertura.

Estudos experimentais foram propostos sobre a influência do regime de cura térmica sobre as propriedades mecânicas e de transporte de concreto geopolímero à base de cinzas com baixo teor de cálcio, tais como absorção de água, porosidade, distribuição de tamanho de poro, sortivação e resistividade elétrica. Foi concluído que dependendo do regime de cura térmica, as amostras de concreto de geopolímero à base de cinzas volantes (GPCs) desenvolveram resistência à compressão variando entre 27,4 e 62,3 MPa e o módulo de elasticidade variou entre 13,5 e 25,9 GPa aos 28 dias. A resistência à compressão e o módulo de elasticidade aumentaram com o aumento da temperatura de cura até 75 °C e duração de cura até 24 h. GPCs com cura ambiental atingiram uma força de compressão muito baixa em idades iniciais associadas a uma velocidade muito lenta de desenvolvimento de força por tempo. Parece que a cura ambiental não é uma opção prática para o concreto de geopolímero baseado em cinza volante com baixo teor de cálcio. A condição de cura inadequada, como temperaturas de cura inferiores a 75 °C e durações de cura inferiores a 18 h, aumentou o volume de vazios permeáveis em concreto geopolímero. Para o concreto

geopolímero saturado, a resistividade aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de cura. E por último foi verificado uma forte e linear correlação entre resistência à compressão e resistividade foi observada para o concreto geopolímero. O volume reduzido de vazios permeáveis e menos capilares contínuos atingidos pela aplicação de um regime de cura adequado leva a uma maior resistência e resistência à compressão dos GPCs (NOUSHINI e CASTEL, 2016).

Hanjitsuwan, Phoo-ngernkham e Damrongwiriyanupap (2017) avaliaram a comparação entre o cimento Portland e o resíduo de carboneto de cálcio como um promotor para melhorar o desenvolvimento de força do geopolímero de cinzas volante. Foram examinados os tempos de ajuste, resistência à compressão, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (IV). O estudo mostrou que o cimento Portland (CP) e o carbonato de cálcio (CCR) são promotores adequados para melhorar o desenvolvimento da força das argamassas geopoliméricas BA (BAGMs). Os resultados da análise de resistência à compressão e microestrutura através de análises DRX, MEV e IV mostram que o uso de CP como promotor fornece mais produtos de reação e grau de geopolimerização do que o de CCR. O CCR é composto principalmente de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), enquanto os principais componentes do CP são silicato de tricálcio (C_3S) e silicato de dicálcio (C_2S). A reação entre CP e água criando produtos de hidratação, enquanto as amostras contendo CCR podem reagir com SiO_2 e/ou Al_2O_3 existentes em BA e formar produtos de reação pozolânica. Esta é a principal razão pela qual esses dois promotores fornecem força adicional para a matriz de geopolímeros.

3.4. FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DO GEOPOLIMERO

A resistência à compressão dos geopolímeros depende de uma série de fatores, incluindo a força da fase de gel, a proporção da fase de gel/partículas de Al-Si não dissolvidas, a distribuição e a dureza dos tamanhos de partículas de Al-Si não dissolvidos, a natureza amorfa dos geopolímeros ou a Grau de cristalinidade, bem

como a reação superficial entre a fase de gel e as partículas de Al-Si não dissolvidas (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007).

Van Deventer, Yip e Lukey (2005) relatam que para o ligante geopolimérico com 100% de metacaulim, verificou-se que a força compressiva dessas matrizes aumentou com o aumento da concentração de hidróxido de sódio. Esta observação está de acordo com as descobertas anteriores de que a geopolimerização é acelerada em um ambiente alcalino altamente concentrado. Geralmente, é verificado que o processo de dissolução inicial é causado pela presença de íons hidroxilo. A presença de maiores quantidades de íons hidroxilo favorecerá a dissociação de diferentes espécies de silicato e aluminato, promovendo posteriormente uma maior polimerização entre eles.

Chindaprasirt e Rattanasak (2016) verificaram que geopolímeros podem ser usados como revestimentos para proteção contra-ataques ácidos, e essa proteção depende das matérias primas e do tipo de ativador para produção do geopolímero, como o mesmo é processado deve ser levado em consideração também. Porém para uma solução agressiva e/ou um longo período de imersão, recomenda-se uma melhoria na estanqueidade com baixo teor de água e aumento da espessura do material de cobertura.

Verificou-se que as argamassas geopoliméricas produzidas com areia de resíduos de mineração apresentaram elevados níveis de resistência quando comparadas às misturas somente com metacaulim. O aumento dessa resistência provavelmente ocorre devido ao hidróxido de cálcio e ao óxido de ferro presentes nessa areia, que adiciona um potencial de nucleação extra à mistura. O autor sugere ainda que o aumento de resistência das argamassas estudadas pode acontecer devido à dissolução do quartzo e alumina em presença de alcalóides, que fortalecem as ligações entre a pasta e os agregados. Esse mesmo resultado foi verificado em argamassas geopoliméricas que utilizaram agregados graníticos, que são quimicamente reativos. Ainda revelaram a baixa trabalhabilidade apresentada pelos geopolímeros, atribuída à sua alta viscosidade. O comportamento da alta consistência observada pelo autor ainda foi menor que a observada por outros autores, que até já

mencionaram a necessidade do uso de martelo para colocar o geopolímero no molde. Esse comportamento não foi superado nem mesmo quando um superplastificante foi utilizado nas misturas estudadas; porém, com o aditivo, aumentou o empacotamento e diminuiu a porosidade, aumentando a resistência do produto final (TORGAL, 2007 apud MAZZA, 2010).

De acordo com Cesari (2015) os superplastificantes disponíveis no mercado não foram desenvolvidos para o uso em geopolímeros, no entanto, diversos pesquisadores têm tentado utilizá-los para melhorar a reologia destes materiais. Em sua pesquisa, focada na resistência mecânica em relação ao uso de aditivos, percebeu-se uma tendência ao aumento na resistência inicial com o uso do aditivo à base de policarboxilato tanto para as misturas com solução ativadora a 8M quanto a 12M. De forma que essa melhora foi observada, em alguns casos, até mesmo na resistência tardia. Já o aditivo à base de lignossulfonato, que atuou de forma positiva no espalhamento das misturas com solução a 8M, principalmente, prejudicou a resistência à compressão, reduzindo de forma significativa tanto a resistência inicial quanto a resistência tardia da maioria das misturas onde foi aplicado.

Pesquisas sobre solos estabilizados com geopolímeros para estradas de baixo custo foram realizadas, e os resultados do projeto mostram que o tratamento do solo com os geopolímeros aumenta a resistência e a rigidez do solo, e que o crescimento se prolonga durante bastante tempo, ao contrário do que se verifica nos solos cimentados com cimento Portland que tendem a estabilizar aos 28 dias de cura. Este fato não é de todo prejudicial uma vez que se demonstrou que a resistência a curto prazo é significativa, com certas misturas a atingirem 1 MPa de resistência aos 5 dias de cura (CRUZ *et. al.*, 2012).

P. Chindaprasirt et al. Apud Vaz (2011) num detalhado estudo sobre pasta geopolimérica feita a partir de cinzas volantes, ativadas com hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na_4SiO_4) testou a resistência à compressão e a trabalhabilidade para diferentes razões de silicato de sódio para hidróxido de sódio. No que à resistência à compressão diz respeito, obteve resistências a variar entre 10 a 65 MPa sendo a razão ótima de silicato de sódio para hidróxido de sódio de 0.67-

1.00. Conclui ainda que a variação da concentração de hidróxido de sódio de 10M para 20M tem um pequeno efeito na resistência à compressão.

Duxson et al. (2006) estudaram e afirmaram que a inclusão de impurezas na composição química na matéria-prima dos geopolímeros, como cálcio e ferro em cinzas volantes e escórias de alto forno, tem o efeito de adicionar caminhos de reação durante a geopolimerização. As grandes mudanças das propriedades dos materiais durante a síntese e do produto final, como tempo de pega, trabalhabilidade, resistência e retração, são causadas por estas reações laterais (apud CASTALDELLI, 2013).

Trabalho voltado sobre influência da temperatura de cura na resistência mecânica de um geopolímero. Foi concluído que uma temperatura de cura mais alta resulta em maior resistência à compressão, embora um aumento na temperatura de cura além de 60 °C não aumentou a resistência à compressão substancialmente. Foram utilizadas cinco temperaturas de cura diferentes, isto é, 30 °C, 45 °C, 60 °C, 75 °C e 90 °C. A cura foi realizada em um forno durante 24 horas no caso da Mistura 2 e 4, e 6 horas apenas para a Mistura 2. Os resultados se mostrou satisfatório, e confirmam que a temperatura de cura mais alta resultou em maior resistência à compressão, tanto por 6 horas como 24 horas de cura (RANGAN e HARDJITO, 2005).

Mazza (2010) também relata que se curados a elevadas temperaturas, os geopolímeros apresentam ganho de resistência rapidamente. Esse acelerado desenvolvimento da resistência parece depender principalmente da matéria-prima e do agregado usado. A quantidade de alumínio disponível para reações geopoliméricas parece ter um efeito dominante no controle e ajuste do tempo de pega.

3.5. PRINCIPAIS APLICAÇÕES E VANTAGENS

Tudo começou na sequência de vários incêndios catastróficos na França entre 1970-1973, que envolveu plástico orgânico comum, que incentivou Davidovits a pesquisar sobre materiais plásticos não inflamáveis e não combustíveis. Na busca por

desenvolver novos materiais poliméricos inorgânicos, foi descoberto que condições hidrotermais simples governam a síntese de alguns plásticos orgânico, e que também alguns minerais, tais como feldspatóides e zeólitas, eram resistentes ao calor. A partir desses acontecimentos foi desenvolvido um material amorfo (à semicristalino), composto por aluminossilicatos, que cunhou como Geopolímeros (polímeros minerais resultantes da geoquímica ou geosíntese) (DAVIDOVITS, 2002a).

As primeiras aplicações propostas por Davidovits (2002a) foram na construção de produtos, tais como painéis resistentes ao fogo, composto por um núcleo de madeira confrontados com revestimento de nanocompósito. O campo de aplicação desenvolvido apenas cresceu desde 1979, que inclui engenharia aeronáutica, o setor nuclear, a reprodução de objetos de arte, isolamento térmico de edifícios, modelagem, estamparia, fundição, fundição de metal e etc.

Outra aplicação desenvolvida posteriormente é no encapsulamento de resíduos tóxicos. Os materiais zeolíticos são conhecidos por suas habilidades para absorver resíduos químicos tóxicos. Geopolímeros tem comportamento semelhante as zeólitas e feldspatóides. Eles conseguem imobilizar resíduos perigosos elementares dentro da matriz geopolimérico, assim como atuam como um ligante para converter resíduos de semi-sólido para um adesivo sólido. Elementos perigosos presentes nos resíduos misturados com os compostos geopolimérico são bloqueados no âmbito da matriz tridimensional geopolímero/zeólita (DAVIDOVITS, 2002b).

Como apresentado, as pesquisas sobre os materiais geopoliméricos são recentes, e basicamente se restringem aos países desenvolvidos, como Austrália, Canadá e Europa. Porém é uma tecnologia que vem se destacando devido a ampla gama de aplicações, e que apresenta propriedades interessantes, tais como resistência à compressão, cura rápida, baixa permeabilidade, resistência a ácidos e baixo custo, onde podem ser aplicados como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (VASSALO, 2013; VAZ, 2011).

Devido à alta resistência à compressão inicial, rápido enrijecimento e baixa variação volumétrica, há potencial aplicação no ramo da indústria de concretos pré-

moldados e protendidos, além de recapeamento em pista de aeroporto ou estradas, na fabricação de blocos cerâmicos e na cimentação de poços de petróleo (LIVI, 2013).

Segundo Balaguru et al (1997; 1999), conforme citado por Rangan e Hardjito (2005), relataram o uso de compostos de geopolímero para estruturas de concreto reforçadas, bem como revestimento de geopolímero para proteger as infraestruturas de transporte. Eles relataram que os compostos de geopolímero foram aplicados com sucesso para fortalecer vigas de concreto armado. O desempenho dos geopolímeros foi melhor do que os polímeros orgânicos em termos de resistência ao fogo, durabilidade sob luz ultravioleta e não envolveu substâncias tóxicas.

Através desta característica intrínseca dos geopolímeros o seu campo de aplicação ganha uma vertente mais ampla na indústria da construção e não só. Esta tecnologia tem também a capacidade de atribuir valor agregado a resíduos que são de difícil gestão devido a questões ambientais.

Geopol compara o cimento geopolimérico ao cimento Portland, e afirma que todo profissional que se deparar pela primeira vez com o concreto de cimento geopolimérico, irá se surpreender com a performance deste tipo de cimento. Mesmo aos que têm acesso aos concretos de cimento Portland de alto desempenho, encontrarão no cimento geopolimérico uma ferramenta adequada para os desafios mais arrojados na execução de determinadas obras, pois, qual cimento possibilita a liberação para uso em apenas 4 horas, de um concreto de até 20 MPa. Esta é uma das principais propriedades do cimento geopolimérico. Também apresenta comportamento superior em várias propriedades do cimento Portland, o que faz deste cimento, não apenas um substituto nos concretos e argamassas tradicionais, mas sim um produto de características muito especiais, para ser utilizado nas condições nas quais as propriedades do cimento Portland são insuficientes.

Vaz (2011) pontua algumas vantagens neste tipo de ligantes:

- Elevada resistência à compressão;
- Boa resistência à abrasão;

- Endurecimento e cura rápida e controlável;
- Elevada resistência a diferentes gamas de soluções ácidas e salinas;
- Baixa retração e baixa condutividade térmica;
- Boa adesão a substratos de cimento, aço, vidro e materiais cerâmicos;
- Facilidade de moldagem e obtenção diferentes formas superficiais.

É um material que possui características especiais, pois foi desenvolvido com tecnologia inovadora, empregando principalmente argilominerais naturais e sintéticos de forma distinta em relação à indústria cimenteira tradicional, que tem como principal fonte, matéria calcária para gerar o Clínquer Portland. Essa nova tecnologia contribui amplamente para diminuição do impacto ambiental, já que há queda de 80% de emissão de gás carbônico para a atmosfera. Os materiais geopoliméricos são favoráveis ao meio ambiente e necessitam somente de energia moderada para ser produzido. Eles também podem ser produzidos usando subprodutos disponíveis na indústria como material fonte (GEOPOL).

3.6. MATÉRIAS PRIMAS DOS GEOPOLÍMEROS

3.6.1 Metacaulim

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro (DNPM/PA-2000) a origem do termo caulim é derivada de uma localidade conhecida como “Kauling” na província de Jauchau-Fu, China, que significa colina alta. Nesse local, os chineses utilizavam essa argila na manufatura de porcelanas finas, sendo esta a razão de ser comercialmente conhecido também, como “China Clay”.

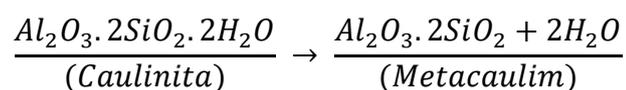
O caulim é uma substância do grupo de silicato hidratado de alumínio, e se constitui basicamente de caulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Geralmente é de cor branca,

podendo ainda ser amarelado ou avermelhado. É muito fino, opaco, altamente homogêneo, de alta plasticidade, podendo ser associado a outros minerais tais como halosita, mica, quartzo, feldspato, alunita, turmalina, anatásio, rutilo e limonita (SILVA, 2003).

A síntese de ligantes de base alcalina deve ser considerada uma geosíntese pelas semelhanças com os mecanismos de formação das rochas da crosta. A caulinita é um aluminossilicato abundante na natureza, um filossilicato com uma estrutura composta por folhas ou camadas justapostas (tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio e/ou magnésio), na lâmina octaédrica, o alumínio está em coordenação com 2 átomos de oxigênio e 4 de hidroxilas e apresenta um comportamento estável, é transformado a baixa temperatura e em um intervalo de tempo bastante curto, numa estrutura tridimensional típica dos tectossilicatos. Esta transformação é alicerçada na capacidade do íon alumínio induzir alterações químicas e cristalográficas na matriz siliciosa (PINTO, 2006; MAZZA, 2010).

Os caulins resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas (meteorização), após submetidos a um tratamento térmico conveniente com vista à desidroxilação e à alteração da já referida coordenação do alumínio, dão lugar à obtenção do metacaulim, que pode também ser ativado alcalinamente (PINTO, 2006; MAZZA, 2010).

Ao aquecer o caulim entre 500 e 900°C durante um período suficientemente longo, dá-se a desidroxilação (perda das hidroxilas, que se agrupam dois a dois, libertando uma molécula de água e deixando no seu lugar um oxigênio) e a concomitante alteração da coordenação do alumínio, que passa a tetraédrica (maioria) e pentaédrica (parcial). A reação básica é a seguinte:



Após a desidroxilação o metacaulim adquire, assim, uma estrutura marcadamente amorfa, com estrutura desordenada e de elevada reatividade. O grau de amorfismo pode ser apreciado pelo padrão tipo das bandas de

absorbância/transmitância no espectro de infravermelho e pelo valor da densidade óptica. Vários fatores influenciam no comportamento reativo da metacaulinita, tais como: tipo de forno, tempo de permanência, taxas de aquecimento e resfriamento (PINTO, 2006; MAZZA, 2010).

Essa transformação do caulim em metacaulim torna este material muito mais reativo, o que lhe confere também propriedades pozolânicas. São correntes as práticas de substituição parcial de cimento Portland por metacaulim, potenciando as reações pozolânicas, e nos EUA (PowerPozz-HRM), na Alemanha (Trollit) ou na Nova Zelândia (MetaMax) são já comercializados metacaulins para esse fim (PINTO, 2006).

De acordo com Pinto (2006) as pesquisas envolvendo caulim como um possível material pozolânica, praticamente começou em 1934 com Olsen, e depois muito mais tarde, uma equipe russa liderada por Berg e Demidenko (1970) sugeriram, sem sucesso, as aplicações industriais da caulinita tratada com álcalis, sem contudo, entrarem em grande detalhe nos pormenores e complexidades das reações químicas inerentes. Foi Purdon quem, por volta de 1940, primeiro propôs o princípio em que se baseia a ativação alcalina, sem contudo, perceber totalmente da dimensão da sua descoberta. Os principais desenvolvimentos práticos, como já mencionado, foram, todavia, alcançados, por Glukhovsky e seus colaboradores a partir de 1957, ao estudarem a química dos cimentos antigos.

O metacaulim melhora a resistência mecânica e reduz o transporte de água e sais no produto final. Os geopolímeros derivados do metacaulim podem exigir muita água devido ao aumento da porosidade e, portanto, tornam-se muito macios para aplicações de construção. No entanto, o metacaulim é importante na produção de geopolímeros para aplicações como adesivos, revestimentos e hidrocerâmica (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007; CASTALDELLI, 2013).

É um material preferível por um grande grupo de desenvolvedores de produtos geopolímeros devido ao seu poder reativo, porém à sua alta taxa de dissolução na solução reagente, controle mais fácil sobre a relação Si/Al e a cor branca, o torna uma das matérias primas mais pesquisadas. No entanto, para concretizar um estado de produção em massa, o metacaulim é caro. Devido a isso, na produção de

geopolímeros fontes alternativas de Si/Al são excessivamente pesquisadas (KOMNITSAS e ZAHARAKI, 2007; RANGAN e HARDJITO, 2005).

Em relação as reservas, na região amazônica encontra-se uma das maiores reservas mundiais de caulim (12%), com qualidades técnicas próprias para a produção de papel, como recobrimento (coating) ou preenchimento (filler). No Pará se encontra o distrito mineral do Rio Capim (reserva medida 211.764.474 toneladas; a reserva indicada é de 255.187.314 toneladas e a reserva inferida é de 99.867.376 toneladas) possui as melhores reservas e estão incluídas entre as maiores do mundo (SILVA, 2003).

3.6.2. Cinza volante

O aumento da população mundial levou a um crescimento desordenado das cidades, acarretando em uma alta demanda de materiais utilizados na construção civil, tais como blocos cerâmicos estruturais, blocos de vedação, tijolos, etc. A fabricação destes materiais se dá através de um local chamado olaria. As olarias são empreendimentos que podem causar diversos tipos de danos ao meio ambiente, pois no processo de extração, beneficiamento e produção dos tijolos, cerâmicas e afins, são realizadas diversas ações que podem causar impactos maléficos ao meio ambiente e a sociedade. Um dos impactos é a produção da cinza residual de lenha que é proveniente da queima de madeiras em fornos de olarias para o cozimento e a produção de cerâmica vermelha. Não há muitos trabalhos divulgados no mundo sobre a aplicação da cinza residual de lenha na construção civil, particularmente voltados aos materiais cimentícios (KEMERICH et. al, 2011; MELO, 2012).

Aliado a este fator, o grande crescimento populacional e o elevado déficit habitacional em todo o mundo fazem com que um dos maiores desafios para o século XXI seja a necessidade de se obter materiais de construção com baixo consumo de energia e capazes de satisfazer aos anseios de infraestrutura da população, sobretudo nos países em desenvolvimento, como materiais alternativos que substituam os convencionais (SILVA, 2015).

Lucena (2007), comenta que as cinzas volantes são os resíduos da combustão de um combustível sólido. As cinzas produzidas pela indústria cerâmica são descartadas em terrenos, aterros não preparados e lixões provocando a poluição de rios, poluindo os solos e, até mesmo, o ar, prejudicando a qualidade de vida das populações que vivem próximos a estes locais, comprometendo a qualidade do ar e acarretando problemas de saúde pública.

As cinzas, que podem ser tanto descritas como resíduos assim também como subprodutos, geralmente provenientes da queima de lenhas quando expostas a elevadas temperaturas (como as utilizadas em fornos de olarias para cozimento na produção de cerâmica estrutural), são um bom exemplo de um material que pode ser reciclado no próprio setor industrial em que é formado, assim como também em outros que não pertençam ao mesmo ramo de manufatura. Normalmente se apresentam na forma de um material particulado, finamente dividido, possuindo características e composições que divergem entre si, inerentes ao material de origem (SANTOS, 2014).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 10004/2004 classifica os resíduos em perigosos (classe I) e não perigoso (classe II), porém os resíduos não perigosos podem ser classificados em não inertes (classe II A) e inertes (classe II B). Entre os resíduos gerados pela cerâmica estrutural destacam-se as quebras de produto final e as cinzas do processo de combustão, as quebras são resíduos decorrentes das perdas do produto acabado após a queima que só podem ser reaproveitadas como matéria prima após sofrer um processo de moagem, classificado como um resíduo inerte. As cinzas obtidas da combustão de lenha predominantemente de eucalipto também se classificam como um resíduo inerte especialmente rico em cálcio, sendo compostos por carbonato de cálcio, apresentando aglomerados de partículas esféricas e porosas e com tamanho médio de 0,15 mm (PEREIRA e PETERSON, 2015).

No Brasil, em torno de 40% da lenha é transformada em carvão vegetal. Tem sua maior utilização no setor residencial com 29% para cocção de alimentos em regiões rurais com uma proporção de que quatro pessoas consomem 1 m³ de lenha por mês. Depois vem o setor industrial em torno de 23% de consumo nas indústrias

alimentícias, de bebidas, cerâmicas, papel e celulose. Nas olarias do Brasil, praticamente a cinza residual de lenha não possui aplicação alguma, sendo apenas depositada em valas cavadas dentro do terreno da olaria ou deixada ao ar livre, gerando poluição atmosférica quando seus finos são carregados pelo vento, como já mencionado (LUCENA, 2007; MELO, 2012).

Um dos destinos proposto por vários pesquisadores é a potencial utilização como matéria prima para produção de geopolímero, e em muitos casos, as cinzas podem causar uma melhoria das propriedades do material cerâmico. He *et. al.* (2013) estudou a síntese e caracterização de cimentos compósitos geopoliméricos a base de lama vermelha e cinza de casca de arroz para materiais de construção. Verificando que os geopolímeros estudados possuem resistência à compressão de até 20,5 MPa, o que é comparável à maioria dos cimentos Portland, sugerindo que os geopolímeros a base de lama vermelha e cinza de casca de arroz podem ser um potencial para utilização em materiais de construção.

Naik *et al.* (2003), explica que a cinza residual de lenha apresenta potencial para ser aplicada como material pozolânico, indicando-a para concretos de média a baixa resistência, para produtos de alvenaria (como as argamassas e na fabricação de cerâmicas), para materiais de base ou para pavimentos de concreto compactados com rolo e para cimentos misturados (apud MELO, 2012).

Em relação a atuar como um possível material pozolânico, Silva (2015) estudou a inserção de cinza de olarias em traços de argamassas para reboco, observando as argamassas contendo cinzas de olarias em sua composição tiveram melhor desempenho mecânico, aos 7 dias de cura que as argamassas convencionais. Afirmando que é viável sua aplicação em argamassas para reboco, tendo em vista que a substituição de 30% de cimento Portland por cinzas de olaria. E por se tratar de matéria prima abundante e renovável, acredita-se que as cinzas produzidas em olarias podem ser empregadas como matéria prima para a obtenção de materiais de construção alternativos, principalmente para atender às necessidades de um material alternativo e de baixo custo para uso em substituição ao aglomerante.

3.6.3. Rejeito refratário dolomítico

Uma aciaria elétrica, tem por objetivo fundir a carga fria (sucata, carburantes e gusa sólido quando adicionado). Essa etapa é classificada, no meio siderúrgico, como refino oxidante ou refino primário. O forno elétrico, vaza o metal líquido para a panela de aço, faz início ao refino secundário ou metalurgia de panela. A panela é transformada em um reator de ajuste de composição final do aço, seu ponto final é no lingotamento contínuo, onde o aço é vazado. Neste contexto, a presença dos refratários parece coadjuvante; porém, nenhuma das etapas descritas anteriormente seria possível sem a presença destes. Dentre os tipos de refratários utilizados na siderurgia, os dolomíticos estão entre os mais eficientes.

Os dolomitos ocorrem principalmente sob a forma de massas rochosas, de origens sedimentares e metamórficas, semelhantes aos calcários e mármore. Os dolomitos puros são brancos ou com faixas de cores em consequência de várias impurezas. São considerados carbonatos duplos de magnésio e cálcio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) que se decompõem no aquecimento, liberando o dióxido de carbono e originando MgO (~ 700 °C) e CaO (~ 900 °C), formando os refratários dolomíticos. As impurezas comuns destes refratários são SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Sua alta refratariedade é explicada pelo fato do óxido duplo apresentar temperatura de fusão acima de 2300 °C. Além da elevada refratariedade, resistem ao choque térmico e não são atacados pelas escórias básicas. Seu grande inconveniente é não resistirem a umidade, hidratando-se com facilidade. Os dolomitos estão distribuídos amplamente por todo o Brasil, de norte a sul. Em Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo, próximos dos centros consumidores, existem calcários puros e dolomíticos, com teores variando desde 0% até 21% de MgO (ANDRADE, 2009; SILVA, 2011; CARVALHO, 2005).

De acordo com Silva (2011) a classe dos refratários corresponde ao grupo de materiais cerâmicos que suportam temperaturas elevadas sem fundir ou deformar e se manter inerte em ambientes severos. Na prática, refratários devem ser usados quando metais não conseguem competir em processos a quente, operacionalmente e economicamente.

Refratários dolomíticos oferecem um bom equilíbrio entre baixo custo e boa refratariedade para certos usos, com boas características metalúrgicas para aplicações em aciarias. São basicamente utilizados na indústria siderúrgica, notoriamente em revestimentos das paredes de painéis de usinas de aços especiais. Nos últimos 20 anos, o uso de dolomíticos aumentou em aplicações que envolvam a produção de aços e nas zonas de queima e de transição de fornos, conseqüentemente, aumentou a quantidade de rejeito do refratário dolomítico (ANDRADE, 2009).

Além de refratário, a rocha dolomita, tem uma variedade ampla de uso, tais como obtenção de blocos para a indústria da construção, material para agregado, cimento, cal e até rochas ornamentais. As rochas carbonatadas e seus produtos são também usados como: fluxantes; fundentes; matéria prima para as indústrias de vidro; agentes para remoção de enxofre, fósforo e outros; corretivos de solos, dentre outros (SAMPAIO e ALMEIDA).

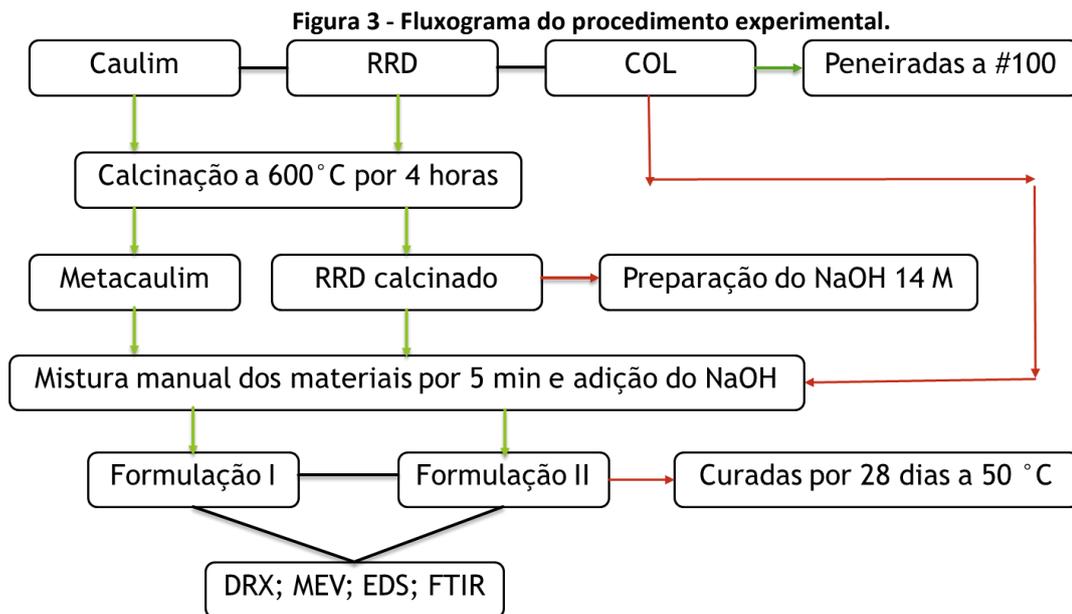
Silva (2011) pesquisou a avaliação do potencial de reutilização de resíduos refratários em massa refratária. Relatando que o resíduo se mostrou processável e aplicável com a escolha da granulometria adequada, a resistência mecânica do corpo verde não foi prejudicada, e que após os tratamentos térmicos, verificou-se o aumento de porosidade, o que prejudicou a resistência mecânica. Por fim, concluiu, que o resíduo apresenta potencial de reuso.

Na literatura, praticamente, os trabalhos desenvolvidos estão relacionados ao uso do calcário como matéria prima para produção de materiais cerâmicos, basicamente não existe trabalho referente a incorporação do rejeito do refratário dolomítico em cerâmica ou em geopolímeros.

É importante ter cuidado no manuseio e controle do descarte dos rejeitos dos refratários dolomíticos (RRD). Afim de minimizar os impactos gerados pelo descarte, além de ser um rejeito com grande potencial como incorporação em materiais cerâmicos, o presente trabalho propõe a sua utilização na fabricação de materiais cimentícios alternativos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos que foram empregados no desenvolvimento do programa experimental buscando-se atingir os objetivos propostos. Os objetivos deste trabalho foram definidos, assim como o programa experimental, motivados pelo interesse em dar continuidade aos estudos a respeito de geopolímeros. Neste trabalho foram adotados os mesmos parâmetros de dosagem e as mesmas matérias primas descritas e utilizadas no trabalho anterior de Moura (2014), fazendo uma avaliação da análise química, mapeamento e a parte microestrutural das pastas geopoliméricas. O fluxograma da Figura 3 apresenta de maneira resumida os passos realizados para o programa experimental.



Fonte: Autor.

4.6. DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

4.6.2. Cinza de olaria

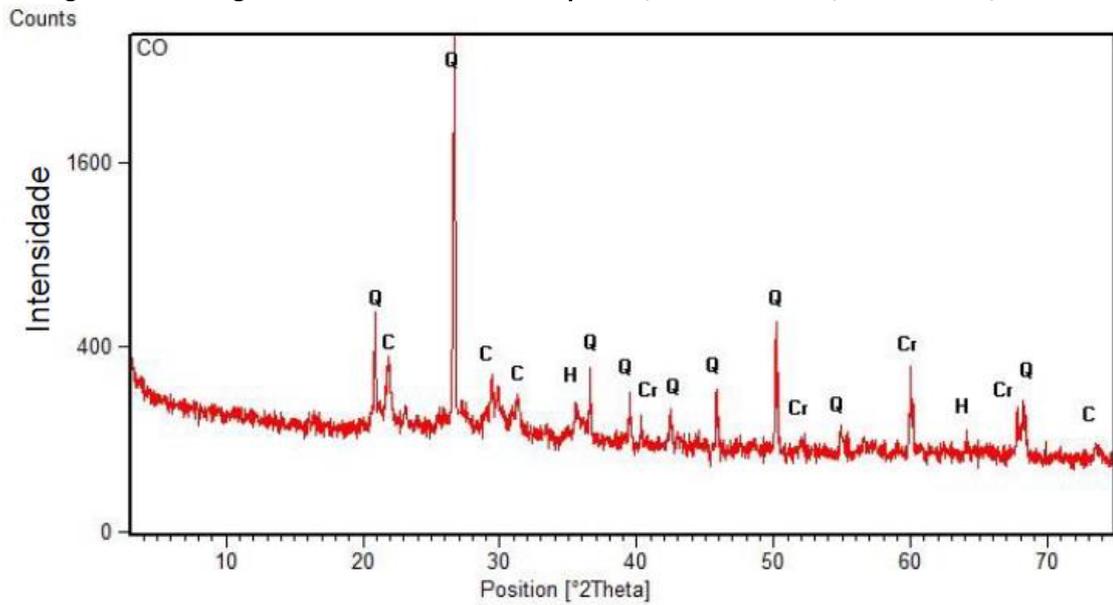
Proveniente das olarias do município de Marabá-PA e de acordo com Skaf (2008) a cinza (Figura 4) é pertencente à classe F (baixo teor de cálcio), classificada de acordo com a ASTM C 618 – 94. A composição química (% em massa) está apresentada na Tabela 1, e seu difratograma de raios X (Fig. 5) indica principalmente a fase quartzo, esses dados foram obtidos a partir do trabalho de Moura (2014).

Figura 4 - Matéria-prima cinza de olaria.



Fonte – Autor.

Figura 5 - Difratoograma de raios X da COL. Q – quartzo; Cr – cristobalita; H – hematita; C – cal.

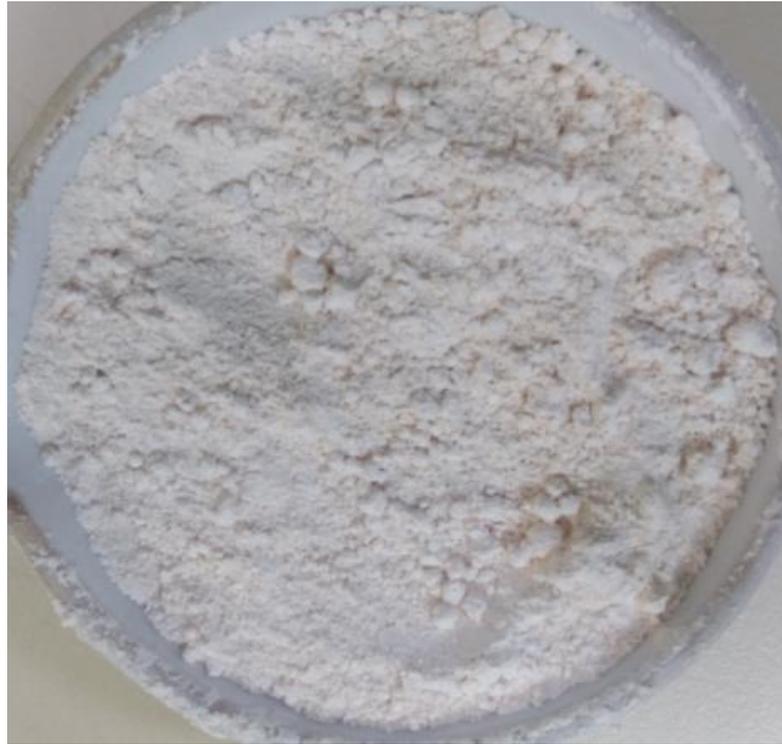


Fonte - Moura, 2014.

4.6.3. Metacaulim

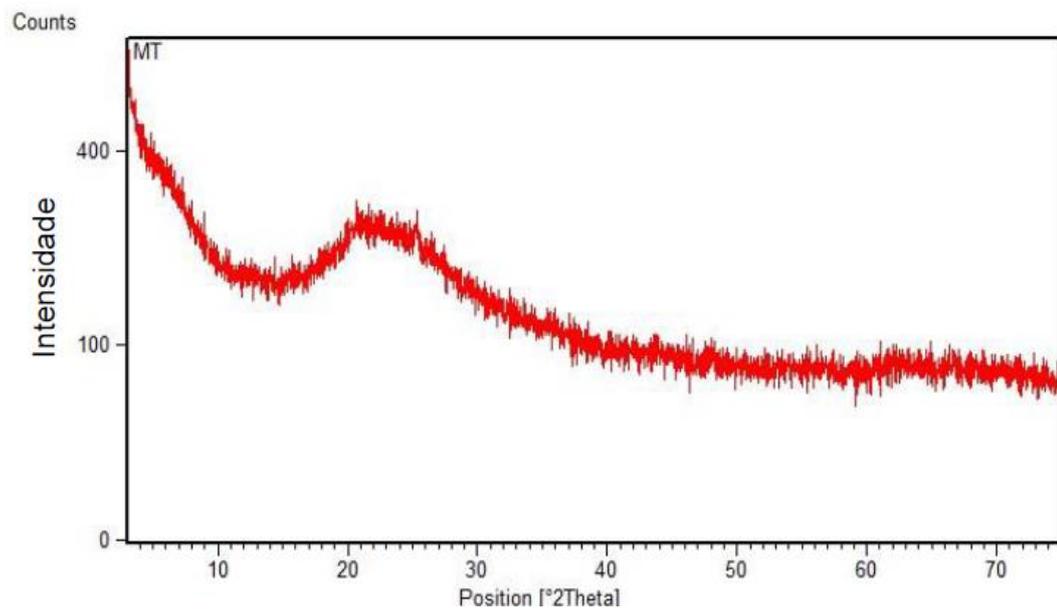
Fornecido pela Ymeris Rio Capim Caulim S.A. Sua composição química está na Tabela 1. Foi necessário calcinar o caulim (Figura 6), afim de melhorar a sua reatividade, foi calcinado em um forno mufla da marca MARCONI, modelo MA 385/3, durante 4 horas na temperatura de 600 °C. O difratograma deste metacaulim mostra que após a calcinação, o material apresenta poucos picos cristalinos e grande halo amorfo, ideal à geopolimerização, pois é a fase que apresenta energia armazenada na estrutura, facilitando a reticulação da mesma (Fig.7).

Figura 6 - Matéria-prima caulim.



Fonte – Autor.

Figura 7 - Difratoograma de raios X do metacaulim.



Fonte - Moura, 2014.

4.6.4. Rejeito refratário dolomítico *post-mortem*

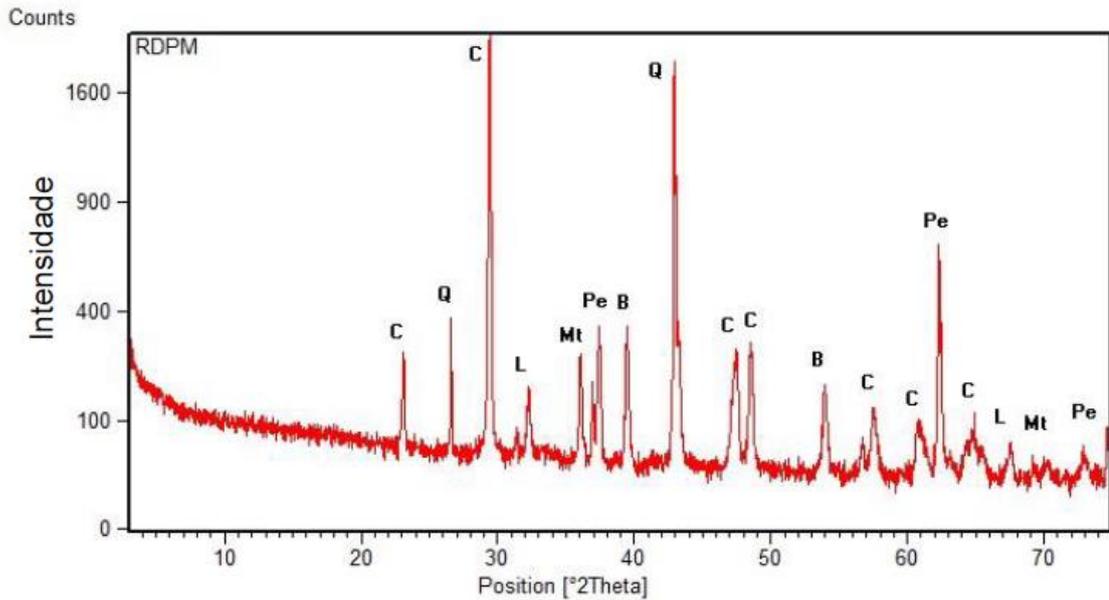
O rejeito (Figura 8) foi fornecido por uma siderúrgica local. Sua composição química está apresentada na Tabela 1. O difratograma deste rejeito indica principalmente as fases calcita, periclásio e brucita (Fig. 9). Com o intuito de eliminar a água resultante da reação de hidratação da dolomita, o rejeito também foi calcinado a 600 °C por 4 horas.

Figura 8 - Matéria-prima rejeito refratário dolomítico.



Fonte – Autor.

Figura 9 - Difratoograma de raios X do RRD. C - calcita; Mt - magnetita; Pe – periclásio; L - CaO; B - brucita; Q - quartzo.



Fonte - Moura, 2014.

Tabela 1 - Composição química do rejeito refratário dolomítico, cinza de olaria e metacaulim.

| Óxidos | Porcentagem em massa | | |
|------------------------------------|----------------------|------------|-----------|
| | <i>RRD</i> | <i>COL</i> | <i>MK</i> |
| SiO₂ | 1,039 | 60,069 | 51,54 |
| Al₂O₃ | 0,046 | 1,314 | 34,92 |
| Fe₂O₃ | 0,814 | 3,643 | 0,54 |
| TiO₂ | - | - | 0,37 |
| CaO | 53,991 | 3,993 | - |
| MgO | 29,110 | 1,314 | - |
| MnO | 0,137 | 0,288 | - |
| Na₂O | - | - | - |
| P₂O₅ | - | - | - |
| K₂O | 0,06 | 2,836 | 0,06 |

Fonte - Moura, 2014.

4.7. PLANO DE EXPERIMENTOS

As pastas geopoliméricas em questão tiveram sua composição baseada em cinza de olaria e metacaulim como fontes de aluminossilicatos, e rejeito dolomítico refratário como fonte de cálcio e o hidróxido de sódio para garantir o pH necessário à

geopolimerização. Cinza, metacaulim e o rejeito dolomítico foram peneirados a 100 mesh Tyler.

Foram confeccionados 4 corpos de prova cilíndricos para cada formulação (2,5 de diâmetro por 5 cm de comprimento), os quais foram moldados manualmente e identificados em seguida. As formulações das pastas geopoliméricas estão descritas na tabela 2. A resistência à compressão foi avaliada para a seguinte idade de cura de 28 dias, sendo que os corpos de prova foram curados em estufa por 50 °C.

De acordo com Cesari (2015), a temperatura da cura e sua duração exercem papéis importantíssimos no desenvolvimento das propriedades dos geopolímeros. Ainda afirma que o aumento da temperatura de cura resulta em maior resistência à compressão.

Tabela 2 - Composição dos geopolímeros sintetizados.

| FORMULAÇÃO | PORCENTAGEM EM VOLUME (%) | | |
|------------|---------------------------|------------|------------|
| | <i>Metacaulim</i> | <i>RRD</i> | <i>COL</i> |
| I | 30 | 30 | 40 |
| II | 30 | 20 | 50 |

Fonte - Autor.

Para se obter as razões molares (Tabela 3) foi necessário realizar a análise química das matérias primas, onde foi definido para cada formulação as seguintes razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{K}^+$ ou Na^+). O objetivo foi definir a quantidade dos diferentes materiais utilizados na formulação.

Tabela 3 - Razões molares dos geopolímeros sintetizados.

| Formulação | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|------------|--------------------------------------|------------------------------------|---|
| I | 6,28 | 1,05 | 6,62 |
| II | 7,14 | 0,92 | 6,54 |

Fonte - Moura, 2014.

4.7.1. Hidróxido de sódio

O reagente responsável pela ativação química do geopolímero escolhido foi o hidróxido de sódio em escamas, comercialmente conhecido por soda cáustica (Vetec).

O hidróxido de sódio foi misturado com água destilada para formar a solução alcalina. É uma solução que age como um ativador alcalino para que ocorra a geopolimerização, primeiramente preparada em um béquer de plástico. Sabe-se que a reação do hidróxido de sódio em contato com a água é uma reação altamente exotérmica e, portanto, libera uma grande quantidade de energia em forma de calor, o que se fez preciso usar uma bandeja com gelo para uma melhor produção do hidróxido. É importante salientar, que todo o processo foi feito com os equipamentos adequados, e que após a temperatura da solução baixar até a temperatura ambiente, esta foi transferida para um recipiente adequado. Foi preparada uma solução de concentração de 14 M.

A quantidade de soluto para a concentração de solução foi determinada a partir da Equação 2, na qual $[NaOH]$ é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio (M ou mol/L), m é a massa de soluto (g), M a massa molecular do soluto (40 g/mol) e V o volume do balão volumétrico (500 mL).

$$[NaOH] = \frac{m}{M \times V} \quad eq. 2$$

4.7.2. Moldagem dos corpos de prova

Os moldes utilizados para confecção dos corpos de prova foram feitos de PVC, com dimensões de 2,5x5 cm, estes foram fixados em uma plataforma plana de um material plástico, com uma cola própria para PVC. Após a fixação dos corpos de provas, houve a necessidade de se utilizar vaselina internamente nos moldes, para facilitar a desmoldagem após a cura, e assim minimizar a ocorrência de possíveis defeitos gerados durante a desmoldagem, podendo interferir na integridade dos corpos de provas e nos resultados dos ensaios.

As formulações foram preparadas e misturadas manualmente, a mistura foi entornada no molde, e logo em seguida foi utilizado um filme plástico de polietileno sobre a superfície dos corpos de prova a fim de minimizar a ocorrência de evaporação da água da mistura durante a cura térmica, salientando que foi de extrema importância

a utilização de luvas para o manuseio da pasta geopolimérica devido a utilização de hidróxido de sódio de alta concentração. Foram confeccionados 4 corpos de prova para cada formulação (Figura 10).

Figura 10 - mistura manual da pasta geopolimérica e moldagem.



Fonte - Autor.

4.7.3. Cura térmica

A cura térmica dos corpos de prova foi feita em estufa, marca Nova Ética do Instituto de Geociências e Engenharias da UNIFESSPA por um período de 28 dias a 50°C. Terminado o período de cura, as portas da estufa eram abertas e mantidas dessa forma ainda com os moldes no seu interior a fim de evitar falhas nos corpos de prova geradas por mudanças bruscas de temperatura. Uma hora após o término do período de cura térmica, os corpos de prova foram retirados da estufa e desmoldados. Os corpos de prova foram medidos e lixados até obtenção de superfícies lisas e planas. A Figura 11 mostra o aspecto dos corpos de prova geopoliméricos, após a cura.

Figura 11 - Aspecto e aferição de medidas após a cura.



Fonte - Autor.

4.7.4. Determinação da resistência à compressão

A determinação do módulo de ruptura à compressão (MoR) que expressa a resistência mecânica à compressão dos corpos de prova cilíndricos seguiu os mesmos procedimentos adotados por Moura (2014). Os procedimentos deste ensaio seguiram a norma ASTM C133-97 e foram realizados em uma máquina universal de ensaios marca EMIC D10000, utilizando célula de carga de 20 kN. Os ensaios foram realizados no laboratório de Ensaio Destrutivos do Departamento de Engenharia de Materiais da UNIFESSPA (Figura 12).

Foram avaliadas as resistências à compressão dos geopolímeros sintetizados a partir do metacaulim, rejeito refratário dolomítico post-mortem e a cinza de olaria, curados por 28 dias. Este ensaio foi realizado em torno de 1 hora após a retirada das amostras da estufa.

A resistência à compressão foi calculada através da Equação 3.

$$R_c = \frac{F_c}{A} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde R_c é a resistência à compressão (MPa), F_c é a carga de ruptura na compressão (N) e A é a área de aplicação de carga (πr^2).

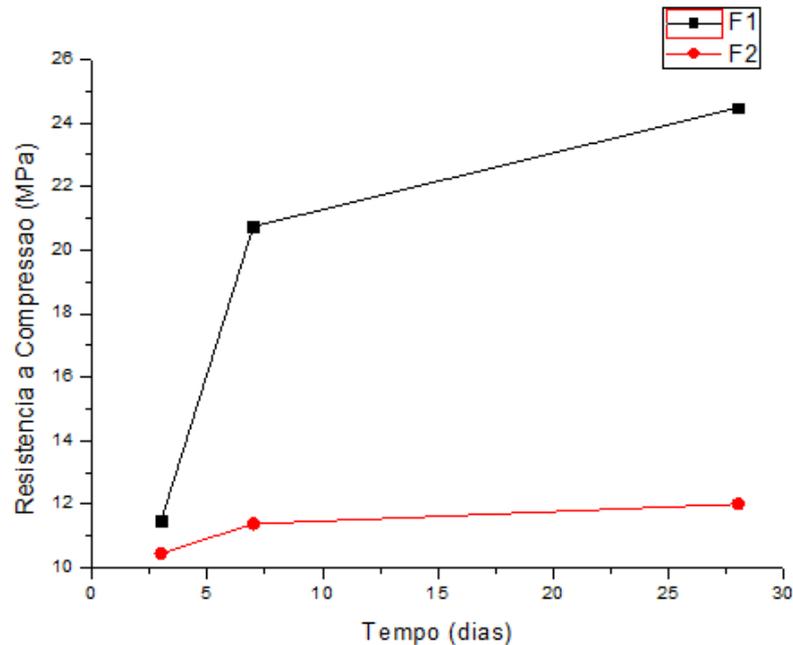
Figura 12 - Máquina Universal de Ensaios.



Fonte - Autor.

No estudo realizado por Moura (2014), os resultados de resistência à compressão obtidos variaram entre 10 a 25 MPa, como pode ser observado na Figura 13. Mostrando-se uma formulação ideal, com uma proporção adequada entre as matérias-primas, com razão Si/Al = 6:1, e obtendo-se os melhores resultados dentre as duas ensaiadas, a FI apresentou uma maior resistência nas idades iniciais e aos 28 dias de cura. Acredita-se que a elevada resistência à compressão seja devido à uma grande dissolução das matérias prima por parte do ativador, favorecendo a geopolimerização da matriz, e uma matriz mais densa. A partir dessa análise pressuposta, a verificação mais detalhada foi necessária.

Figura 13 - Resultados das resistências à compressão (MPa) em relação com o tempo de cura dos geopolímeros.



Fonte - Moura (2014).

4.7.5. Difratometria de raios X (DRX)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difratometria de raios X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo amplamente utilizados na determinação de fases mineralógicas presentes. De acordo com Silveira (2014) o DRX é empregado com o intuito de determinar nos sólidos, as fases cristalinas presentes, cuja cada fase apresenta sinais de difração de raios X característico e regular.

Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta) e com tubo de raios-X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software *X'PertHighScore*

versão 2.1b, também da PANalytical. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Geociências da UNIFESSPA.

4.7.6. Ensaio de microscopia eletrônica por varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura permite a observação e caracterização de diversos materiais (orgânicos e inorgânicos) sólidos em escala micrométrica (μm) e nanométrica (nm). O MEV é amplamente utilizado na investigação da microestrutura superficial de materiais como metais, polímeros, vidros, cerâmicas e carvões ativados, sendo utilizado também para fazer a análise química elementar da amostra em observação quando o aparelho possui uma microsonda acoplada (LIMA, 2010).

A análise por MEV das superfícies de fratura das pastas geopoliméricas, foi efetuada no Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFESSPA, utilizando um aparelho da marca Hitachi, modelo TM-3000 e acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), marca Oxford e modelo ED-3000 (Fig. 14), afim de verificar a composição elementar pontual de determinadas regiões de interesse.

Figura 14 - Microscópio Eletrônico de Varredura e Energia dispersiva de raios X.



Fonte - Autor.

4.7.7. Ensaio espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho mede as transições entre os estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorções distintas. Nesse sentido, objetiva-se, com esta análise, verificar as frequências dessas amostras (SILVEIRA, 2014).

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Análises Química da UNIFESSPA, espectrômetro de marca Agilent Technology (Fig. 15), modelo Cary 630 FTIR, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), com varredura na faixa de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

Figura 15 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier.



Fonte - Autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem como objetivo correlacionar os dados de resistência mecânica obtidos com os resultados da caracterização mineralógica, microestrutural e por espectroscopia de infravermelho.

5.7. ANÁLISE MINERALÓGICA

Nos dois difratogramas (Fig. 16 e 17) podem ser verificados a presença de quartzo, confirmando que esse mineral já estava presente no material precursor, de acordo com a composição química dos mesmos, (Tabela 1) e, portanto, não é produto de síntese.

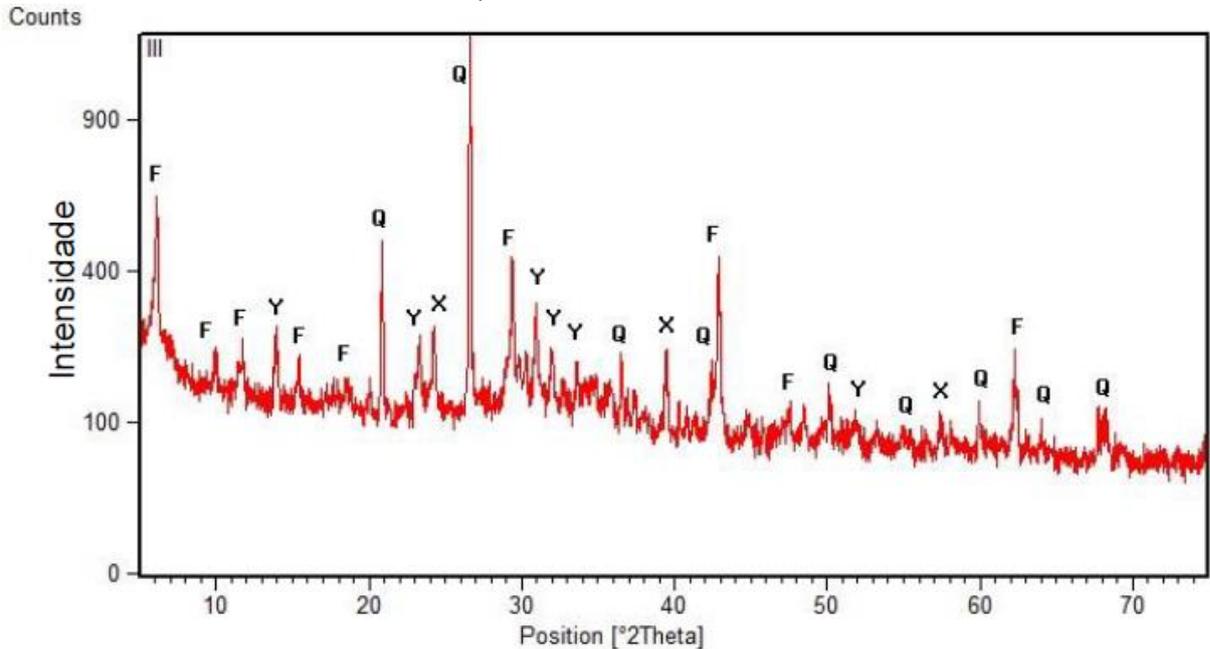
A fase silicato de sódio e alumínio hidratado ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2.5\text{O}_9 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$) pode ser encontrada nas duas formulações, além da ocorrência da fase carbonato de sódio (Na_2CO_3) na formulação II, justificando a ocorrência de efluorescência ou comumente chamada de carbonatação.

Ambas formulações apresentam um mesmo tipo de zeólita, a Faujasita-Na $[(\text{Na}_2\text{Ca})_{0.075}(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.22}]$. De acordo com Pinto (2006), as zeólitas não são usadas como materiais de partida, mas são apenas o resultado final de um processo reativo que envolve aluminossilicatos, cal e outros materiais em meio alcalino. Ainda sobre seus estudos sobre construções da antiguidade, foi detectado a presença de uma zeólita, a analcita, um aluminossilicato alcalino (sódico) hidratado a quem se atribuiu a responsabilidade pela resistência ao desgaste.

Também apresentam as fases Silicato de cálcio e alumínio hidratado $[(\text{Ca},\text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_2.5\text{O}_9(6.4\text{H}_2\text{O})]$, e Silicato de sódio e alumínio hidratado $[\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2]$. As duas últimas fases, comprovam a formação da fase gel, que são responsáveis pela formação dos geopolímeros, conseqüentemente, pelo aumento de resistência mecânica. Também houve um aumento no caráter amorfo das amostras, que pode ser constatado pelo o aumento da difusividade dos difratogramas.

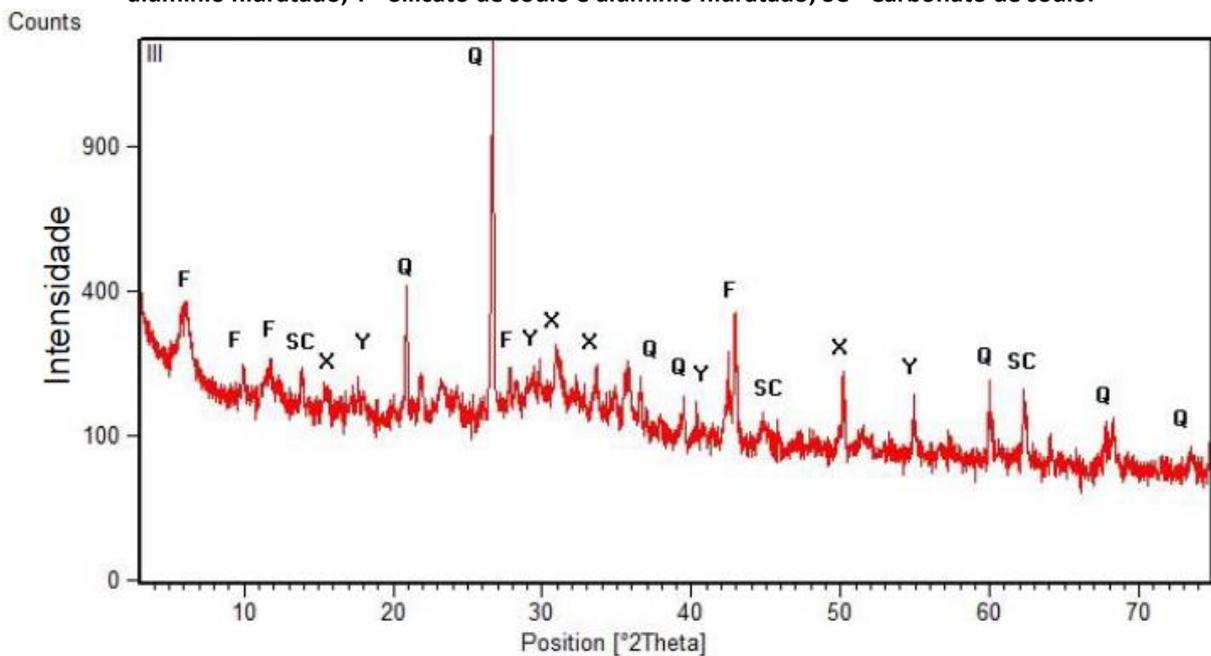
Essa resposta pode ser atribuída a uma aproximação entre as cadeias geopoliméricas devido à capacidade do Ca^{2+} neutralizar as cargas negativas de duas cadeias diferentes.

Figura 16 - Difratoograma de raios-X da Formulação I. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; Y - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; X - Silicato de sódio e alumínio hidratado.



Fonte - Autor.

Figura 17 - Difratoograma de raios-X da Formulação II. Q - Quartzo; F - Faujasita-Na; X - Silicato de cálcio e alumínio hidratado; Y - Silicato de sódio e alumínio hidratado; SC - Carbonato de sódio.



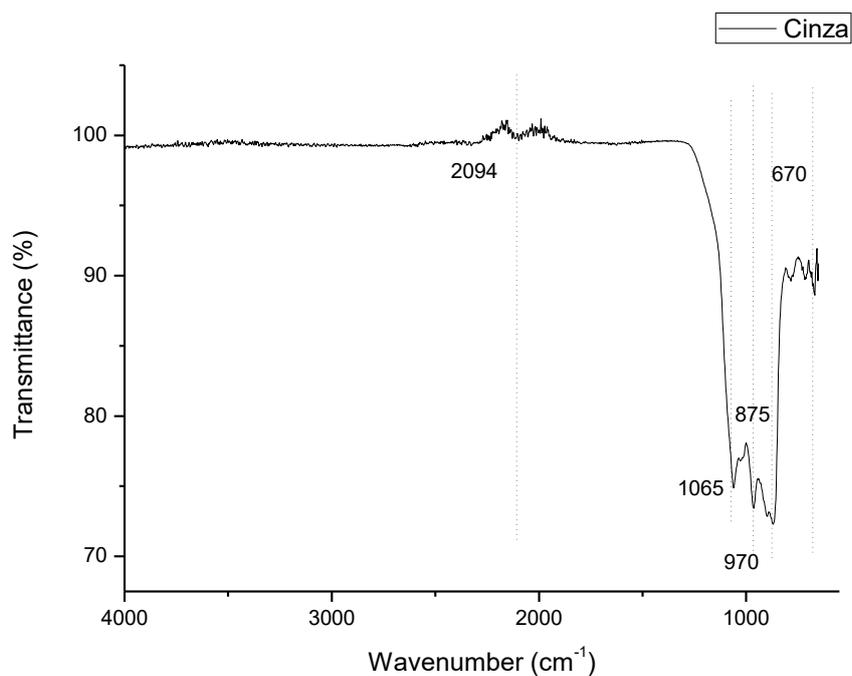
Fonte - Autor.

5.8. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.8.1. Cinza de olaria

O espectro de infravermelho da cinza de olaria identificou as seguintes vibrações: a 2094 cm^{-1} possivelmente relacionadas da ligação H-O-H; 1065 e 970 cm^{-1} estiramento assimétrico da ligação T-O-Si (T = Si ou Al); 875 cm^{-1} relacionado a ligação de estiramento Si-O; 780 cm^{-1} ao estiramento simétrico Si-O-Si; e 670 cm^{-1} as ligações de estiramento simétrico Si-O-Si e Al-O-Si (Figura 18).

Figura 18 - Espectro de infravermelho da cinza de olaria.



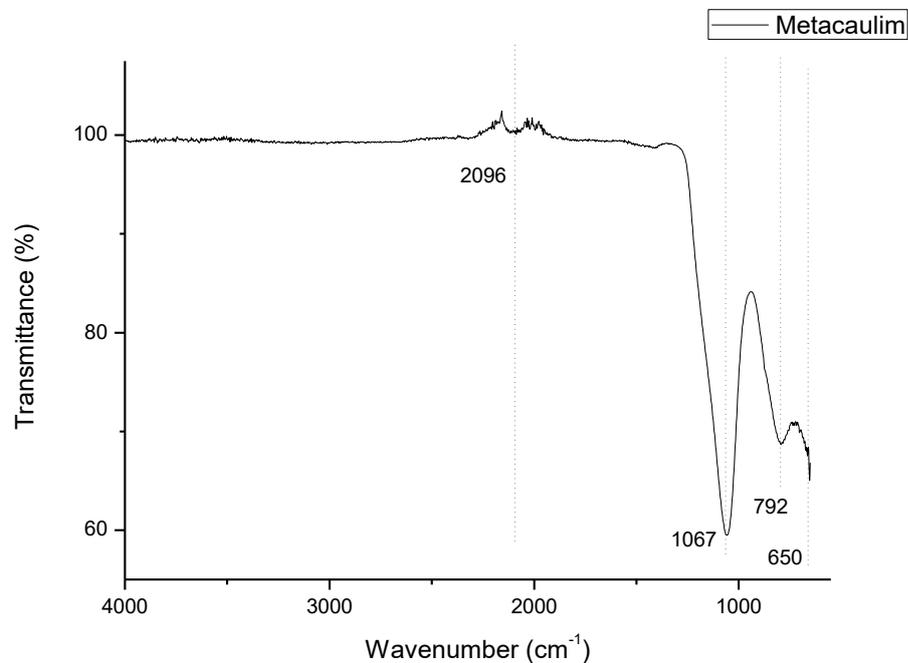
Fonte - Autor.

5.8.2. Metacaulim

O espectro de infravermelho identificou vibrações atribuídas à deformação axial da ligação H-O-H (2096 cm^{-1}); ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e Al-

O-Si (1067 cm^{-1}); ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si (792 cm^{-1}); à estiramento simétrico da ligação Si-O-Si e Al-O-Si (650 cm^{-1}) (Fig. 19).

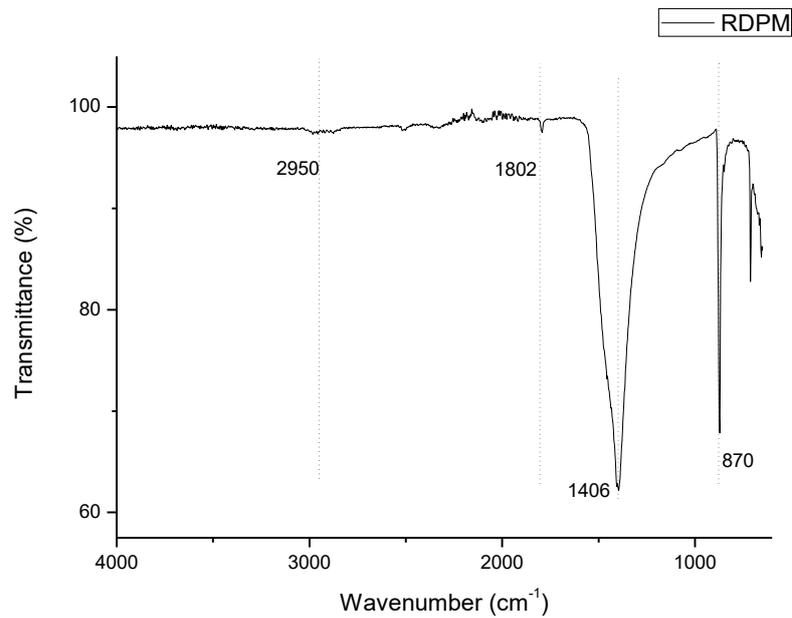
Figura 19 - Espectro de infravermelho do metacaulim.



Fonte - Autor

5.8.3. Rejeito Refratário Dolomítico

O espectro da Figura 20 identificou vibrações atribuída a deformação axial da hidroxila da água (2950 cm^{-1}); também a deformação axial da ligação H-O-H (1802 cm^{-1}); o pico largo a 1406 cm^{-1} está associado a ligação de estiramento vibracional do CO_2 (relacionado a carbonatação atmosférica) e também a 870 cm^{-1} podendo está ligado a uma carbonatação secundária.

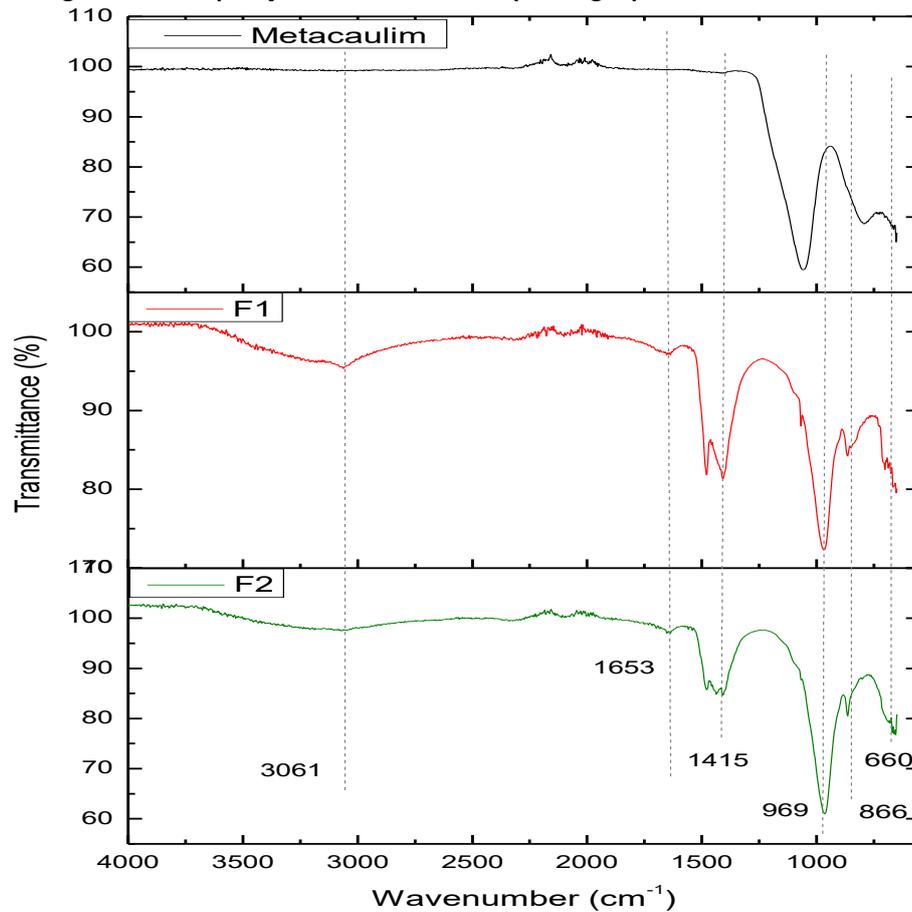
Figura 20 - Espectro de infravermelho do rejeito dolomítico.

Fonte - Autor.

5.8.4. Geopolímero

A análise espectroscópica foi usada para estudar o grau de geopolimerização das pastas dos geopolímeros F1 e F2 com alto teor de cálcio, à idade de 28 dias e com ativador de 14M. Todas as amostras estão situadas na faixa entre 600 a 4000 cm⁻¹. O espectro de FTIR mostra a eficácia da geopolimerização revelando os picos que não estão presentes no metacaulim, mas são muito proeminentes no geopolímero. Os picos de absorção de infravermelho identificados nos espectros de FTIR dos geopolímeros da Figura 21 estão relacionados às fases a seguir:

Figura 21 - Comparação e análise FTIR das pastas geopoliméricas e metacaulim.



Fonte – Autor.

Bandas entre 463-672 cm^{-1} são atribuídas as vibrações dos tetraedros de sílica ou alumina. Bandas próximas a 796 cm^{-1} e a 693 cm^{-1} estão relacionadas à presença de alumínio e quartzo, respectivamente, fazendo parte da composição química do metacaulim. A banda próxima a 800 cm^{-1} está relacionada às vibrações de AlO_4 , enquanto que a banda próxima a 688 cm^{-1} está relacionada às vibrações simétricas de estiramento do Si-O-Si (DE VARGAS, 2015).

De acordo com Vassalo (2013), após a ativação alcalina duas bandas são de importante análise, sendo a primeira compreendida entre 1005-990 cm^{-1} e a segunda 960-944 cm^{-1} . A primeira banda 1005-990 cm^{-1} é atribuída à vibração dos alongamentos assimétricos de Si-O-T (T= Si ou Al) e conhecida como sendo sensível à conectividade e razão Si/Al. A segunda banda 960-944 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamentos assimétricos de estruturas de Si-O-Na, que indica a influência da

concentração de NaOH sobre as bandas. Podemos concluir que tais fases responsáveis pela formação do geopolímero foram verificadas nas análises de DRX, como as fases de silicato de cálcio e alumínio hidratado e silicato de sódio e alumínio hidratado (Figuras 16 e 17), a análise por FTIR confirma as bandas relacionadas a essas fases.

As pastas geopoliméricas possuem uma estrutura básica de Si-O-Al-O, onde a banda principal e característica é próximo de 1000 cm^{-1} no espectro de FTIR. Bandas nesta região estão relacionadas aos estiramentos assimétricos de Al-O-Si, característicos da policondensação dos aluminossilicatos no processo de álcali-ativação. É por esta razão que ocorre um deslocamento da banda 1090 cm^{-1} (Metacaulim) para bandas de menor frequência para as amostras álcali-ativadas ($\sim 1000\text{ cm}^{-1}$). Conforme De Vargas et al. (2015) é importante que o meio esteja fortemente alcalino para dissolver a sílica e alumina, bem como hidrolisar a superfície das matérias-primas, para gerar a policondensação dos aluminossilicatos, de modo que quanto melhor for o processo de policondesação dos aluminossilicatos, mais definida é a banda. Skaf (2008) afirma que o deslocamento das bandas para faixas de vibrações mais baixas, pode ser atribuída a substituição dos grupos SiO_4^{-4} por grupos AlO_4^{-3} , com a diferença de carga sendo compensada pelos íons alcalinos. O Ca^{+2} é um íon compensador de cargas, relatados por vários pesquisadores, portanto, está de acordo com a literatura.

As bandas entre $1400\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ são associadas ao alongamento vibracional de CO_2 (carbonatação atmosférica). Zhang et al (2016) descreve que o carbonato é formado pela reação entre o CO_2 no ar e o Na^+ residual que não participou na geopolimerização, a banda de O-H está sempre associada com CO_3^{-2} , implicando que o Na^+ é difundido para as superfícies das amostras e reagiu com CO_2 , que está de acordo com a análise de DRX, apresentadas anteriormente, das amostras geopoliméricas, onde é verificado a existência das fases silicato de sódio e alumínio hidratado ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2.5}\text{O}_9\cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3), confirmando a ocorrência da carbonatação das pastas. Nos espectros da Figura 21 referente as pastas geopoliméricas, as bandas nesse comprimento de onda ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) são largas e bem definidas, devido ao rejeito do refratário dolomítico ser composto

essencialmente de carbonato duplo de cálcio e magnésio. Entre as duas pastas, a F1 apresenta um pico de maior intensidade, que está de acordo com a sua formulação (vide Tabela 2), que possui 30% de RRD em sua composição, justificando a formação de uma banda mais proeminente.

Os espectros FTIR das pastas F1 e F2, mostraram bandas largas significativas a aproximadamente 3061 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} associadas ao alongamento e dobragem O-H, respectivamente. Lirer et al (2016) afirma que essas bandas estão conectadas às moléculas de água ligadas que são absorvidas superficialmente ou aprisionadas nas grandes cavidades da estrutura molecular. A intensidade dessas bandas foi maior nos espectros FTIR dos geopolímeros, quando comparado ao espectro do metacaulim, indicando tanto um maior grau de adsorção das moléculas de água em sua massa quanto a ocorrência de uma reação de geopolimerização das matérias primas em pastas de geopolímeros.

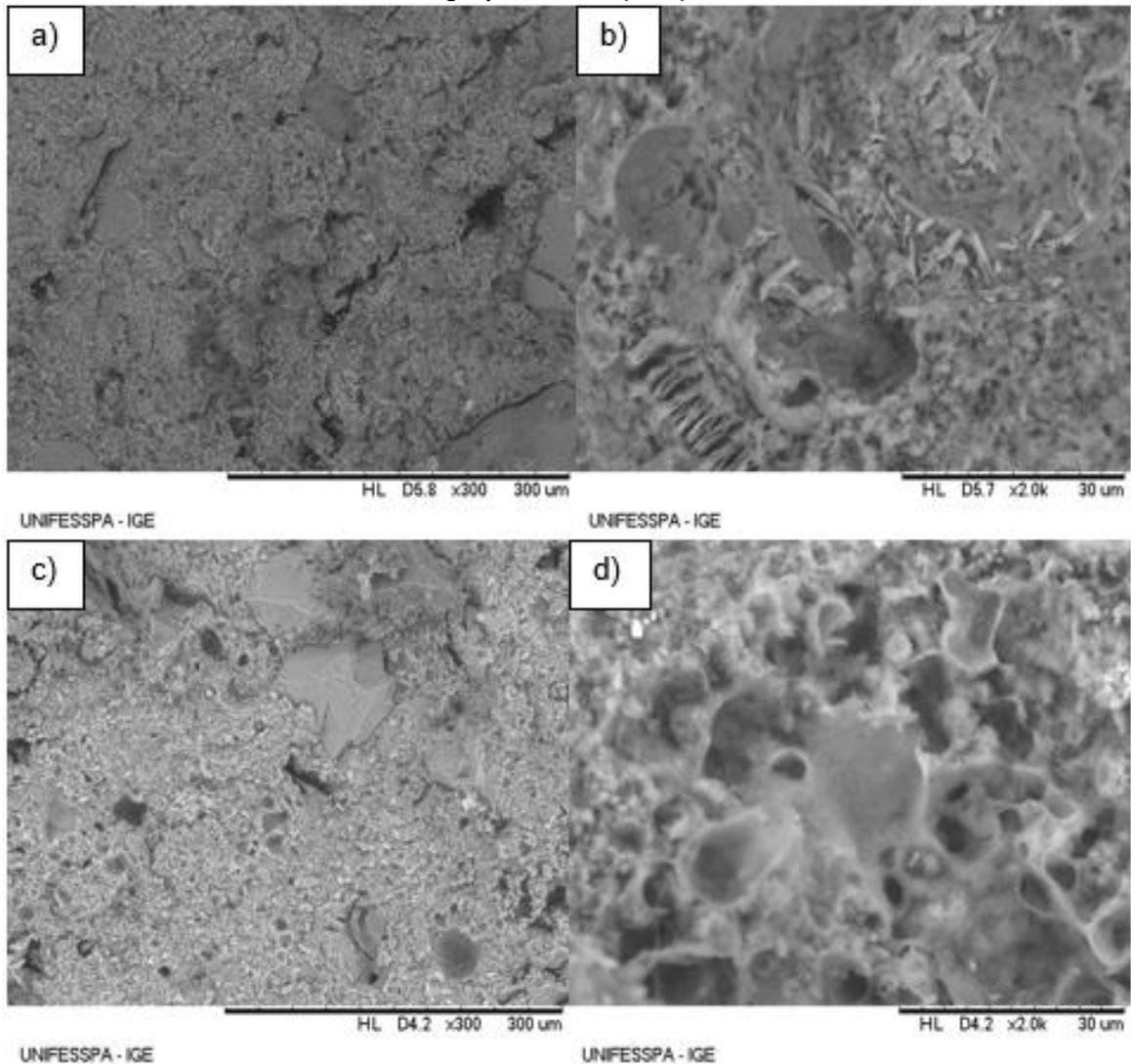
De acordo com um estudo de González-García *et. al.* (2016), que compara o espectro da matéria prima pozolana com pastas geopolimérica contendo cálcio; as bandas de absorção do grupo CO_3^{2-} de CaCO_3 que estão localizadas a 1440 e 875 cm^{-1} do espectro FTIR da matéria prima pozolânica mostra uma diminuição da intensidade e uma mudança para a direita à medida que a reação progride, que denotam alterações na cristalinidade do carbonato, quando comparado com a mesma banda das pastas geopoliméricas. Essas mudanças podem significar que a calcita se dissolve na matriz polimérica pela ação do ativador e que os íons Ca^{2+} estabilizam as cargas de íons de alumínio na matriz de geopolímeros. Que está de acordo com os resultados obtidos do geopolímero F1, que contém uma maior quantidade de Ca^{+2} em sua estrutura, ocasionando uma maior densidade da matriz e conseqüentemente maior resistência mecânica entre as pastas.

5.9. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

De acordo com Nath (2016) com o aumento da concentração de álcalis a razão molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ aumenta, o que é mais eficaz no desenvolvimento da fase geopolimérica. Uma alta concentração de álcalis aumenta o pH, o que favorece o desenvolvimento da fase amorfa. Devido a esses fatores foi preferível utilizar uma concentração alcalina elevada. As imagens dos geopolímeros obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são de superfície de fratura e foram ativadas com solução 14 mol de NaOH.

A Figura 19 mostra a microestrutura observada das pastas geopoliméricas a base de cinzas de olaria. O geopolímero F1 (Figuras 22a e 22b) possui uma maior uniformidade, estrutura de poros mais densos, uma melhor compactação, com a menor quantidade de partículas não reagidas, possuindo uma característica morfológica de forma lamelar. Isto é consistente com a elevada resistência à compressão observada em F1, cerca de 25 MPa (Figura 13). Em contrapartida, o geopolímero F2 (Figuras 22c e 22d) possui uma natureza mais heterogênea, com um aumento do número de partículas não reagidas/parcialmente reagida, além de apresentar uma estrutura mais porosa e com poros de maiores diâmetros, que reflete em sua resistência à compressão, aproximadamente 12 MPa (Figura 13), além de apresentar uma estrutura mais esponjosa, caracterizando-se na forma tubular.

Figura 22 - Micrografias de MEV de amostras analisadas após 28 dias de cura. Geopolímero F1 (a e b); geopolímero F2 (c e d).



Fonte - Autor.

Dombrowski et al. (2007) avaliaram a influência do teor de cálcio no desempenho do ligante geopolimérico à base de cinza volante ativado com NaOH (8 mol/l). Através das medidas de densidade e de micrografias de MEV, verificou-se que as matrizes com maior teor de hidróxido de cálcio foram mais compactas e densas.

Alguns pesquisadores ainda citam, que a cinza volante é um resíduo industrial que não se deriva de um material inicial bem definido. Possuem essencialmente fases vítreas e fases cristalinas em pequenas quantidades. A inclusão de impurezas na composição química do geopolímero, como o cálcio e o ferro das cinzas volantes, tem

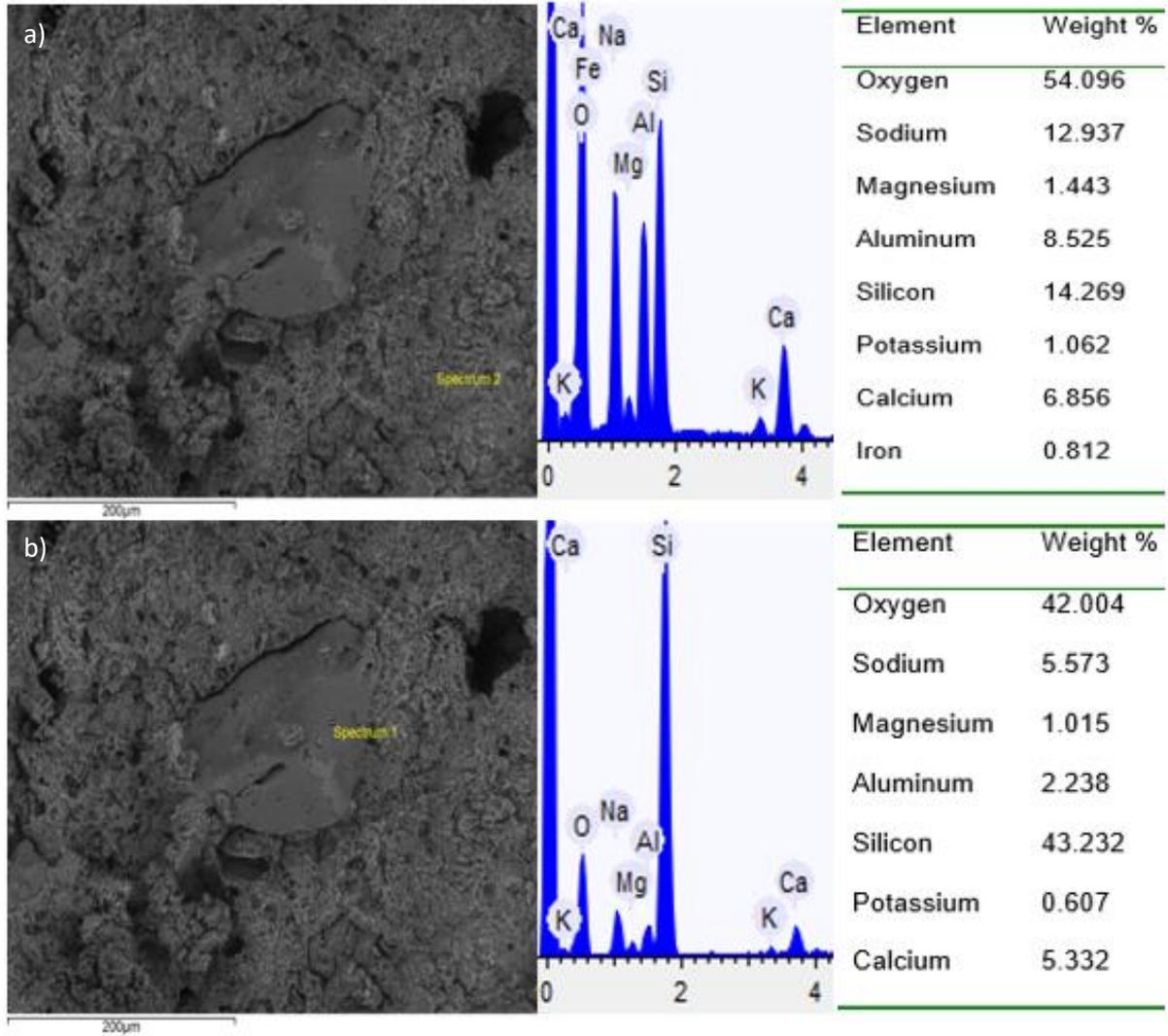
o efeito de adicionar caminhos de reações durante a geopolimerização. Estes caminhos de reações são conhecidos por causarem grandes mudanças nas propriedades dos materiais durante a síntese e no produto final, como resultado de mudanças no tempo de pega, trabalhabilidade, resistência e retração (SKAF, 2008).

A presença de materiais contendo cálcio, por exemplo, escória, calcário e dolomita, exerce uma influência importante nos compósitos geopoliméricos alcali-ativados – estes materiais exercem um efeito favorável, com o tempo, no desenvolvimento da resistência. Os íons cálcio entram na estrutura tetraédrica do geopolímero e compensam a carga nos átomos de alumínio – geralmente este balanceamento é feito pelos íons Na^+ ; contudo é bem provável que os íons Ca^{2+} interconectem as cadeias individuais Si-O-Al-O dando origem a uma estrutura mais forte caracterizada por altos valores de densidade e resistência (DAVIDOVITS, 2008).

As partículas não reagidas/parcialmente reagidas podem ser observadas nas Figuras 23 e 24 com o auxílio do EDS. O geopolímero F1 (Figura 23), apesar de apresentar partículas não reagidas, em uma menor proporção, tais como o quartzo, possui uma matriz bem definida, coesa, na qual houve um alto grau de geopolimerização. O EDS permite evidenciar que houve um grau mais baixo de geopolimerização ocorrido em F2 (Figura 24), confirmando a existência de partículas não reagidas e parcialmente reagidas. A formação do geopolímero é confirmada pela presença da matriz N-A-S-H e C-A-S-H, além da presença de Mg, proveniente do rejeito refratário dolomítico.

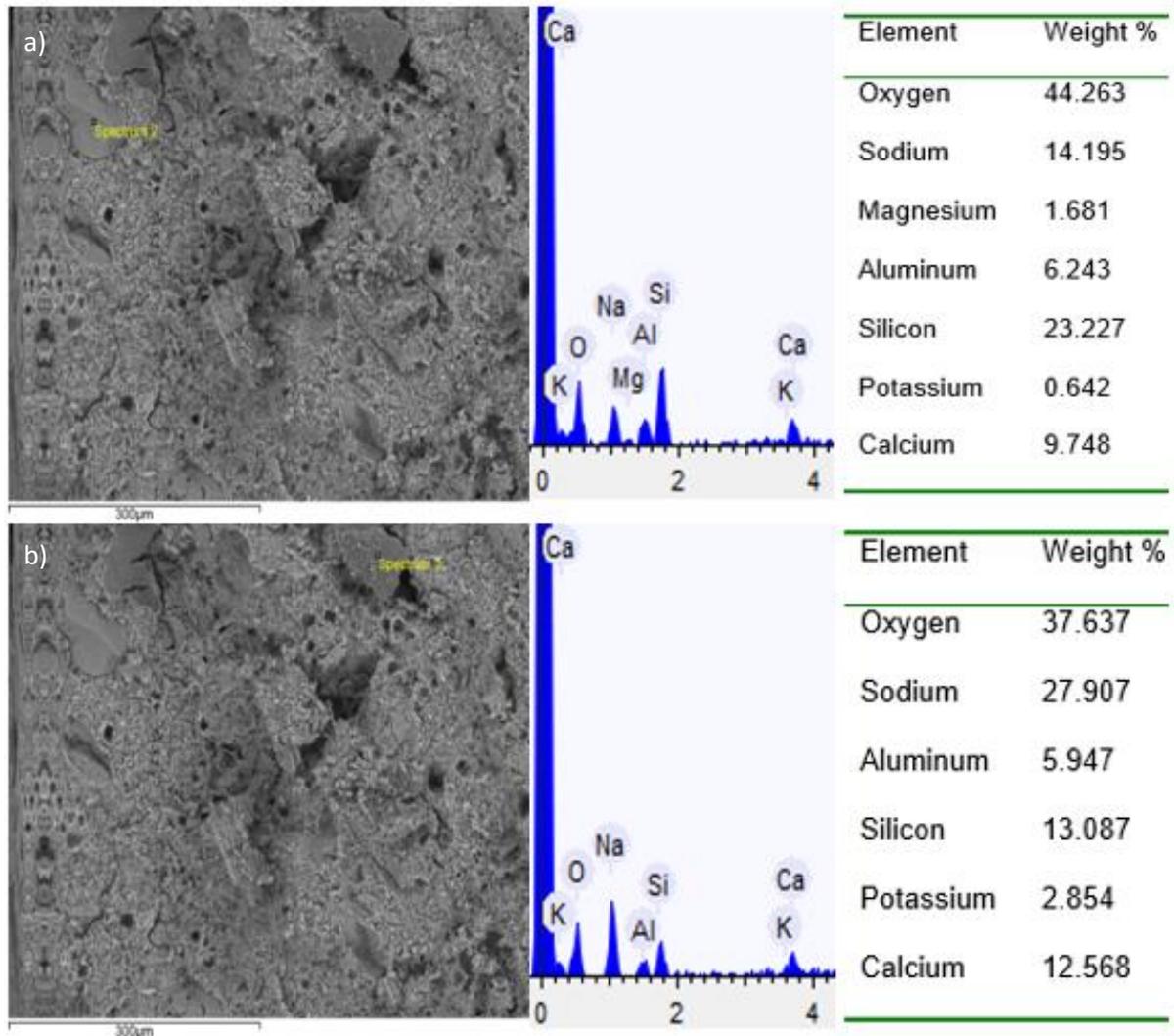
Alguns fatores são de extrema importância para que possa ocorrer uma elevada reação de geopolimerização. Dentre estes destaca-se a água em excesso ou em falta, que influencia nas propriedades da pasta geopolimérica. A água é um fator importante na geopolimerização, a qual é necessária como meio de reação de modo que o aluminossilicato dissolve-se por hidrólise alcalina. Além de que a presença de matérias primas não reagidas podem estar associadas à baixa reatividade da própria matéria prima e/ou à ativação alcalina insuficiente do material (LIU *et. al.*, 2006).

Figura 23 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F1 curado por 28 dias a 50°C.



Fonte - Autor.

Figura 24 - Micrografias de MEV, espectros de EDS e resultados da análise química pontual da microestrutura do geopolímero F2 curado por 28 dias a 50°C.

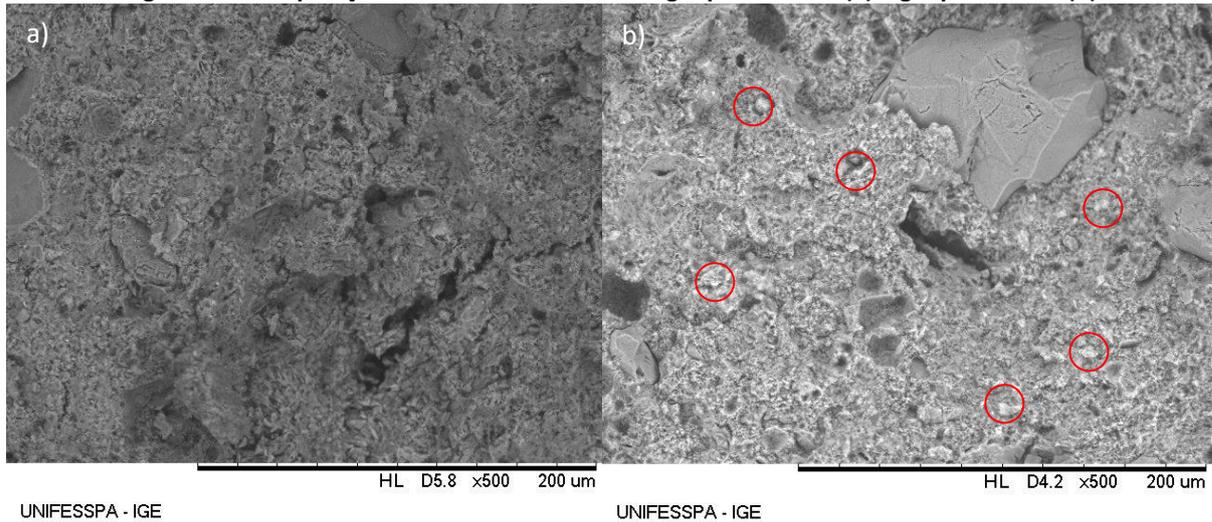


Fonte - Autor.

Na Figura 25b, pode-se verificar uma microestrutura com vários pontos esbranquiçados (conforme indicado pelos círculos vermelhos), enquanto a outra (Fig. 25a) mostra uma matriz basicamente sem partículas claras. A análise por EDS comprova, em certos pontos, uma concentração maior de sódio na formulação 2 (Fig. 24b), aproximadamente 27%. Por conseguinte, é razoável concluir que a formação do ligante geopolímero é deficiente, e que há uma grande formação das fases carbonato de sódio e silicato de sódio e alumínio hidratado, que está de acordo com a análise de DRX, e que conseqüentemente influencia na resistência mecânica da formulação 2. He *et. al.* (2012) afirma que devido à alta alcalinidade, alguns NaOH não reagidos

podem precipitar após a evaporação da água durante a cura. Por outro lado, o NaOH dissolvido também pode reagir com CO_2 no ar para formar Na_2CO_3 , que então precipita como microcristais após evaporação da água. De fato, algumas pequenas partículas brancas foram observadas na superfície exposta de amostras de geopolímeros curados.

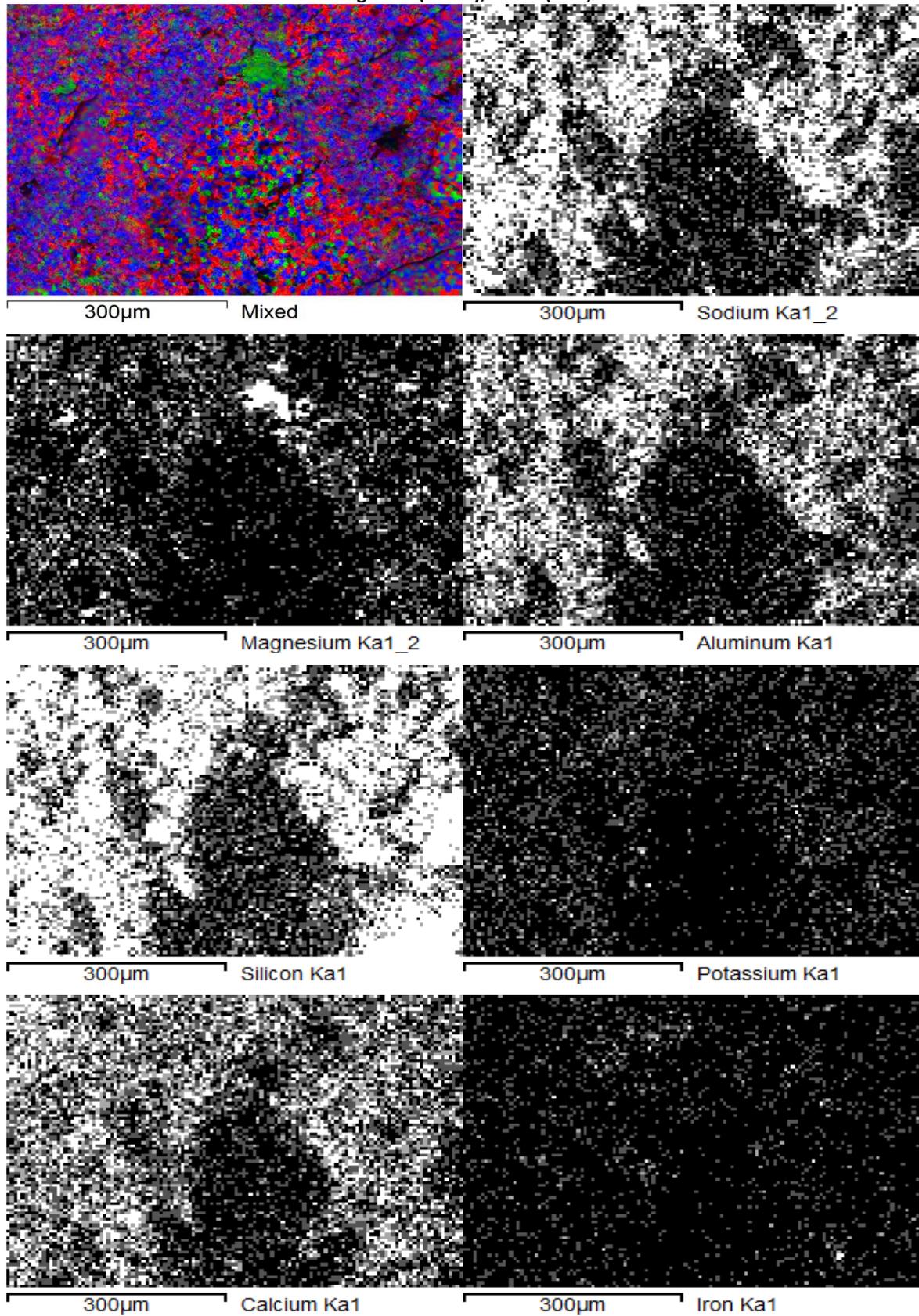
Figura 25 - Comparação das microestruturas dos geopolímeros 1 (a) e geopolímero 2 (b).



Fonte - Autor.

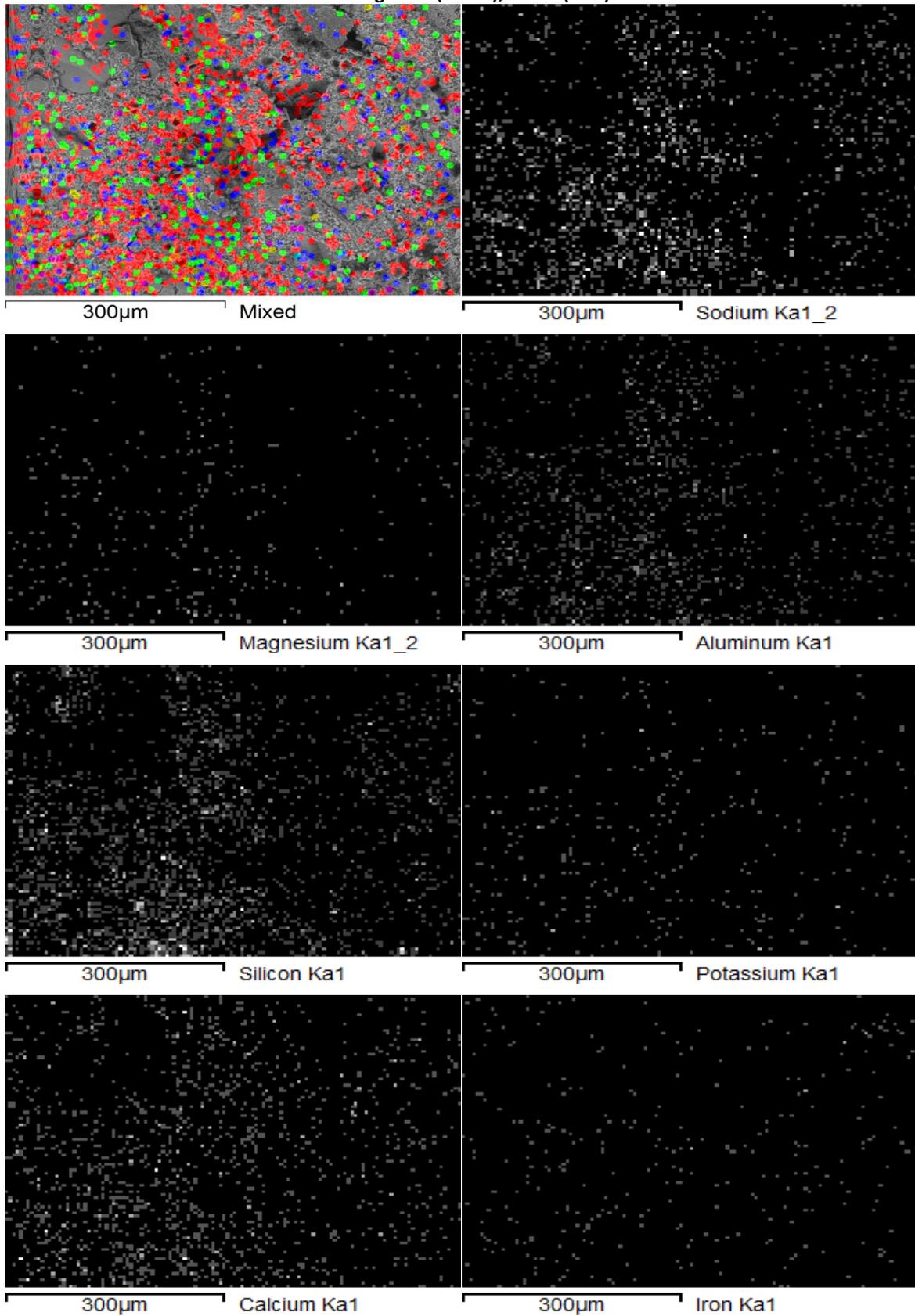
As Figuras 26 e 27 mostram os mapeamentos dos elementos formados nos compostos resultantes da geosíntese. Observa-se que F1 mostrou a melhor proporção entre as matérias primas, comprovando um dos fatores responsáveis pelos melhores resultados de resistência à compressão, na trabalhabilidade e densidade em relação a formulação do geopolímero F2. Conclui-se, portanto, que houve uma melhor homogeneidade de distribuição dos componentes para F1 e uma dissolução dos aluminossilicatos pelo ativador alcalino mais eficiente, havendo uma alta taxa de geopolimerização.

Figura 26 - Mapeamento por EDS no geopolímero F1, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul).



Fonte - Autor.

Figura 27 - Mapeamento por EDS no geopolímero F2, curado por 28 dias a 50°C. Onde: Cálcio (vermelho), Magnésio (verde), Sódio (azul).



Fonte - Autor.

6. CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

No que diz respeito ao rejeito refratário dolomítico, o teor de CaO parece fortalecer o geopolímero formando um gel Ca-Al-Si, fase verificada no DRX, e também o comprimento de onda de 969 cm^{-1} obtido pela análise de infravermelho, referente as ligações T-O-Si (T=Si ou Al). A cinza de olaria, mostrou-se um material que pode ser aplicado na fabricação de geopolímero como uma fonte alternativa de sílica, com vantagem que sua estrutura se encontra basicamente amorfa, não precisando ter gastos energéticos para a sua transformação.

Na análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os picos próximos à banda de 950 cm^{-1} comprovam o potencial reativo das amostras pelo fato de ser uma característica dos geopolímeros. O processo de geopolimerização foi comprovado pelo deslocamento dos picos do metacaulim quando comparados com as pastas geopoliméricas, comprovando a existência da fase gel, atribuído a uma boa proporção e dissolução das matérias primas.

A análise microestrutural e o mapeamento por EDS dos geopolímeros à base de cinza de olaria, rejeito refratário dolomítico e metacaulim permitiu avaliar a homogeneidade de distribuição dos componentes e o grau de geopolimerização das estruturas. A pasta geopolimérica F1 apresentou microestrutura menos porosa, o que refletiu no melhor desempenho mecânico em relação ao geopolímero F2. Atribui-se a este fato uma melhor proporção das matérias primas, com uma distribuição mais homogênea, ocorrendo uma razão ideal de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, havendo solubilização da estrutura dos aluminossilicatos para a formação da matriz geopolimérica de maneira mais eficiente. O MEV e o EDS confirmaram o melhor desempenho da distribuição dos materiais, através do mapeamento dos elementos.

A microestrutura e as propriedades dos geopolímeros dependem fortemente da natureza das matérias-primas iniciais, mesmo que as características

macroscópicas dos geopolímeros baseados em aluminossilicato possam parecer similares, já que a mesma ligação de silício e alumínio e os mesmos ligantes da fase gel estão presentes. Através de investigações microestruturais, ficou claro que a proporção dos materiais de partida influencia a homogeneidade da microestrutura do geopolímero, que por sua vez afeta a resistência à compressão.

A utilização de um material no processo de reciclagem depende de sua disponibilidade e quantidade produzida, custos e facilidade de transporte e consumo energético requerido para seu emprego. O presente trabalho foi pioneiro, em reutilizar resíduos e coprodutos na fabricação de um material menos agravante para a natureza, mostrando eficácia nos resultados obtidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Utilizar outras molaridades para o hidróxido de sódio;
- ✓ Modificar o tempo e a temperatura de cura;
- ✓ Usar diferentes tipos de agregados para produzir concreto geopolimérico;
- ✓ Utilizar outros subprodutos para confecção de geopolímero.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, F. **Comparativo entre tijolos MgO-C e Dolomítico para aplicação no revestimento refratário da panela para a fabricação de aços de construção mecânica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. **The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids**. 4th International conference on Geopolymers, St. Quentin, France, 2005.
- CARVALHO, M. D. **Correlação das microestruturas de amostras de dolomitas do quadrilátero ferrífero, mg com as temperaturas iniciais de hidratação das dolomas**. Tese (doutorado) - Minas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005.
- CASTALDELLI, V. N. **Estudo de geopolímeros utilizando cinzas residuais do bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- CAVALHEIRAS, J. A. S. **Estudo da reciclagem de resíduos de fibras de vidro em geopolímeros, argamassas e telas de impermeabilização**. Dissertação (mestrado) – Universidade Aveiro, 2016.
- CESARI, V. F. **Influência do uso de aditivos dispersantes em pastas de geopolímero produzido com cinza volante e hidróxido de sódio**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.
- CHINDAPRASIRT, P.; RATTANASAK, U. **Improvement of durability of cement pipe with high calcium fly ash geopolymer covering**. Construction and Building Materials. Tailando, v. 112, p. 956-961, 2016.
- CRUZ, N. *et. al.* **Solos estabilizados com geopolímeros para estradas de baixo custo**. Direção de Coordenação Técnica Rodoviária da Mota-Engil – Engenharia e Construção, Portugal, 2012.
- DAVIDOVITS, J. **Geopolymer chemistry and applications**. 2ª edition, France, 2008.
- DAVIDOVITS, J. **Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications**. Geopolymer 2002 Conference. Austrália, p. 1-9, Out. 2002.
- DAVIDOVITS, J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications**. Market Trends and Potential Breakthroughs, Austrália, p. 1-16, Out. 2002.

DE VARGAS, A. S. et al. **Argamassas geopoliméricas à base de cinzas volantes álcali-ativadas contendo areia de fundição**. Cerâmica. São Paulo, vol.61, no.359, jul./set. 2015.

EMBONG, R. et al. **Strength and microstructural properties of fly ash based geopolymer** concrete containing high-calcium and water-absorptive aggregate. Journal of Cleaner Production, Malasia, v. 112, p. 816-822, Jun. 2015.

GEPOL. **Origem do cimento geopolimérico**. Disponível em <<http://www.geopolymer.com.br>>. Acessado: 02/08/2017.

GONZÁLEZ-GARCÍA, D. M. et al. **Structural study of geopolymers obtained from alkali-activated natural pozzolan feldspars**. Ceramics International. v. 43, p. 2606-2613, Nov. 2016.

HANJITSUWAN, S.; PHOO-NGERNKHAM, T.; DAMRONGWIRIYANUPAP, N. **Comparative study using Portland cement and calcium carbide residue as a promoter in bottom ash geopolymer mortar**. Construction and Building Materials. Tailândia, v. 133, p. 128-134, 2017.

HE, J et al. **Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites**. Cement & Concrete Composites. USA, v. 37, p. 108-118, 2013.

HE, J. et al. **The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study**. Construction and Building Materials. USA, v. 30, p. 80-91, 2012.

HUANG, Y.; HAN, M. **The influence of $-Al_2O_3$ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products**. Journal of Hazardous Materials, China, v. 193, p. 90-94, 2011.

KEMERICH, P. D. C. et al. **Avaliação de impactos ambientais na implantação e operação de olaria**. Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal, v. 8, n. 1, p. 134-150, 2011.

KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. **Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry**. Minerals Engineering. Grécia, v. 20, p. 1261-1277, 2007.

LIMA, R. B. **Processo para a produção de carvão ativo a partir do subproduto resultante da lixívia alcalina da cinza da casca do arroz**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.

LIRER, S. et al. **Mechanical and chemical properties of composite materials made of dredged sediments in a fly-ash based geopolymer**. Journal of Environmental Management. v. 191, p. 1-7, Dez. 2016.

LIU, M. Y. J. *et. al.* **Microstructural investigations of palm oil fuel ash and fly ash based binders in lightweight aggregate foamed geopolymer concrete.** Construction and Building Materials. Malásia, v. 120, p. 112-122, 2016.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

LUCENA, M. M. **Efeito da introdução de resíduo de cinza de forno cerâmico em massa para cerâmica estrutural.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 85p, 2007.

MAZZA, S. C. **Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento portland.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.

MELO, F. C. A. C. **Análise de argamassas com substituição parcial do cimento portland por cinza residual de lenha de algaroba.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

MOURA, J. S. **Desenvolvimento de geopolímero a partir de cinza de olaria, refratário dolomítico post-mortem e metacaulim.** Monografia em Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2014.

NATH, S. K. *et. al.* **Microstructural and morphological evolution of fly ash based geopolymers.** Construction and Building Materials. India, v. 126, p. 756-765, Mar. 2016.

NOUSHINI, A. *et. al.* **Compressive stress-strain model for low-calcium fly ash-based geopolymer and heat-cured Portland cement concrete.** Cement and Concrete Composites. Sydney, v. 73, p. 136-146, 2016.

NOUSHINI, A.; CASTEL, A. **The effect of heat-curing on transport properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.** Construction and Building Materials. Sydney, v. 112, p. 464-477, 2016.

PEREIRA, S.I.;PETERSON, M. **Estudo da incorporação de cinza proveniente da queima de lenha de eucalipto na formulação de massa de uma indústria cerâmica estrutural do sul-catarinense.** Monografia em Tecnologia em Cerâmica – Universidade do Extremo Sul Catarinense. Santa Catarina, 2015.

PINTO, A. T. Geo-Pol. **Introdução ao estudo dos geopolímeros.** Apostila, Vila Real, p. 92, 2006.

PHOO-NGERNKHAM, T. *et. al.* **High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material.** Construction and Building Materials. Tailândia, v. 98, p. 482-488, Ago. 2015.

POSI, P. *et. al.* **Properties of lightweight high calcium fly ash geopolymer concretes containing recycled packaging foam.** Construction and Building Materials. Tailândia, v. 94, p. 408-413, 2015.

RANGAN, B. V.; HARDJITO, B. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.** Research Report, Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, 2005.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e Dolomito.** Capítulo 16.

SANTOS, L. L. **Adição de cinza da lenha de algaroba (*Prosopis juliflora*) em massa cerâmica para revestimento.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal da Paraíba, 154p, 2014.

SILVA, M. E. **O caulim do Rio Capim.** Dissertação (mestrado) - Universidade Candido Mendes. Rio de Janeiro, 2003.

SILVA, R.D. S. **Avaliação do potencial de reutilização de resíduos refratários em massas refratárias.** Monografia em Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

SILVA, D. C. M. G. **Estudo da inserção de cinzas de olarias em traços de argamassas para reboco.** ANAIS DO 57º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Bonito, MS, 2015.

SILVEIRA, A. S. **Aproveitamento das cinzas da casca de arroz como suporte catalítico heterogêneo na síntese do biodiesel por reação de hidroesterificação.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, PB, 2014.

SKAF, T. B. **Influência de matérias-primas na microestrutura e resistência de compósitos geopoliméricos.** Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2008.

VASSALO, E. A. S. **Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

VAN DEVENTER, J.S.J.; YIP, C.K.; LUKEY, G.C. **The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation.** Cement and Concrete Research. Australia, v. 35, p. 1688-1697, 2005.

VAZ, L. F. C. **Estudo do efeito de adjuvantes em geopolímeros obtidos de resíduos de minas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Da Beira Interior, Covilhã, 2011.

ZHANG, M. et al. **A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers**. Cement and Concrete Composites. v. 78, p. 21-32, Dez. 2016.