UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DA ATIVAÇÃO DE GRANITO CINZA CORUMBÁ

Autor: Lucas Ramos Cardoso

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilar

Co-orientadora: Laura Rosa Gomes França

Belo Horizonte

Maio/2015

Cardoso, Lucas Ramos.
C268e Estudo da obtenção de geopolímero a partir da ativação de granito cinza corumbá [manuscrito] / Lucas Ramos Cardoso.- 2014.
100 f., enc.: il.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilar.
Coorientadora: Laura Rosa Gomes França.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: 93-99.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Granito - Teses. 4. Argamassa - Teses. I. Aguilar, Maria Teresa Paulino. II. França, Laura Rosa Gomes. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

Lucas Ramos Cardoso

" ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DA ATIVAÇÃO DE GRANITO CINZA CORUMBÁ "

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilar
Co-Orientadora: Laura Rosa Gomes Fraça

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2015

Lucas Ramos Cardoso

" ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLIMERO, A PARTIR DA ATIVAÇÂO DE GRANITO CINZA CORUMBÁ "

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte, de de

_____

Prof ª Dr ª. Maria Teresa Paulino Aguilar
Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof ª Dr ª. Maria Teresa Paulino Aguilar
Orientadora - (UFMG/DEMC)

_____

Prof ª MSc. Laura Rosa Gomes França
Co-orientadora - (CEFET-MG/DEMAT)

_____

Prof. Dr. Augusto César da Silva Bezerra
(CEFET-MG/DET)

_____

Prof. Ph.D. Paulo Renato Perdigão Paiva
(CEFET-MG/DEMAT)

Dedico este trabalho a minha família,
amigos e professores pelo carinho, apoio
e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meus caminhos, a minha família, principalmente meus avós Arlindo e Teresinha, tios Marcelo, Rodrigo e Janete e a minha namorada Paula por me incentivarem nos estudos.

Agradeço ao professor Paulo Roberto Pereira Andery do setor de pós graduação em Materiais de Construção Civil da UFMG pelo apoio, suporte e atenção durante uma fase difícil deste mestrado.

Agradeço as professoras Laura Rosa Gomes França e Maria Teresa Paulino Aguilar pela brilhante orientação, carinho e apoio.

Agradeço a equipe do CEFET-MG pela colaboração durante o processo experimental deste trabalho, principalmente a equipe do departamento de mecânica e ao chefe de departamento Ezequiel de Souza Costa Júnior, pela disponibilização dos laboratórios para ensaios. Agradeço ao professor Joel Romano Brandão do CEFET-MG pelo apoio com seu amplo conhecimento em mecânica, nas técnicas e aparelhagens utilizadas na fase experimental do trabalho e ao professor Joel Lima pela ajuda durante o trabalho disponibilizando uma sala em seu laboratório para estudos e armazenamento de materiais. Ao professor Augusto César da Silva Bezerra pelo apoio e por disponibilizar o seu laboratório para ensaios, ao professor Paulo Renato Perdigão Paiva pelo apoio com seu amplo conhecimento nas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço a Ivonete da secretaria do setor de pós graduação em Materiais de Construção Civil pelo excelente trabalho, carinho, apoio e educação durante minha especialização e mestrado.

Agradeço a marmoraria MG pela atenção e por disponibilizar amostras de granito para o estudo realizado.

Agradeço a Tobemax pelo fornecimento do britador.

Agradeço ao fotógrafo Bruno Graciano pelas belas fotos capturadas no trabalho.

RESUMO

O cimento geopolimérico é um material aglomerante utilizado para produção de argamassas e concretos alternativos. Esse cimento é obtido por meio da ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina, como metacaulim e cinzas vulcânicas. Estudos na literatura indicam que resíduos, como cinzas volantes, também podem ser utilizados como matéria prima para a produção destes cimentos. O granito é um material rico em SiO_2 e Al_2O_3, e seu resíduo na forma de pó constitui um grande passivo ambiental. Desta forma seria interessante a ativação desse pó com vistas à produção de cimentos geopoliméricos. Neste contexto, este trabalho analisa a ativação do pó de granito Cinza Corumbá, na granulometria média de 18 μm, produzidos em laboratório, de forma a se ter maior controle das variáveis dos experimentos. Foram avaliados pós *in natura* e calcinados à 700°C. A difração de raios X indicou que as pastas e argamassas geopoliméricas possuem estrutura predominantemente cristalina. As argamassas produzidas com pó calcinado e curadas em estufa apresentaram resistência à compressão de 33 MPa em 3 dias, atingindo 36 MPa aos 28 dias. As argamassas produzidas com os pós *in natura* e curadas em estufa apresentaram resistência mecânica à compressão em torno de 20 e 50 MPa aos 3 e 28 dias, respectivamente.

ABSTRACT

Geopolymeric cement is a binding system used in alternative concrete and mortars. It is obtained by alkaline activation of silica and alluminum rich materials like metakaolin and volcanic ash. Literature research indicates that residues such as fly ash and mud can also be employed as raw materials for the production of these cements. Granite is an Al and Si rich material and its dust is an environmental liability. It would be interesting to activate this dust aiming the production of geopolymeric cement. In this context, this paper proposes to evaluate the activation of dusts of Cinza Corumbá granite (aproximately 18 μm) produced in laboratory in order to have more control over the variables of the experiment. Powders *in natura* and calcinated at 700°C were evaluated. DRX indicated a predominantly crystalline material. Pastes and mortars were obtained, with high compressive strenght. The highest compression strenghts were verified in axial compression tests on samples produced with *in natura* powders, cured in heater reaching 33 MPa in 3 days and 36 MPa at 28 days. Mortars produced with *in natura* and calcinated powders, cured in heater, presented mechanical resistence to compression of around 20 and 50 MPa at 3 and 28 days respectively.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS viii
LISTA DE TABELAS x
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS xi
LISTA DE EQUAÇÕES xii
1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVO 3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Geopolímero 4
3.1.1 Conceitos e histórico 4
3.1.2 Propriedades 7
3.1.3 Aplicações 8
3.2 Ativação alcalina 8
3.2.1 Origem e mecanismo de formação 8
3.2.2 Síntese e produção 10
3.2.3 Principais tipos de ativação alcalina 15
3.2.3.1 Ativação de cinzas vulcânicas 15
3.2.3.2 Ativação de cinzas volantes 16
3.2.3.3 Ativação de metacaulim 22
3.2.3.4 Ativação de escórias 28
3.2.3.5 Ativação de solo argiloso 29
3.2.3.6 Ativação de lamas residuais das minas da Panasqueira 30
3.2.3.7 Ativação de lamas resíduais de granito 33
3.3 Granito 36
3.3.1 Considerações gerais 37
3.3.2 Propriedades / composição 39
3.3.3 Granito Cinza Corumbá 39
4 MATERIAIS E MÉTODOS 41
4.1 Materiais 43
4.2 Métodos 44
4.2.1 Obtenção e caracterização do granito 44
4.2.2 Obtenção do granito na forma de pó 46

4.2.3 Calcinação..48
4.2.4 Caracterização dos pós de granito..49
4.2.5 Ativação alcalina ..52
4.2.5.1 Escolha do ativador..52
4.2.5.2 Escolha dos traços..54
4.2.5.3 Obtenção do material ativado ..54
4.2.6 Caracterização das pastas e argamassas geopoliméricas..57
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..59
5.1 Caracterização do granito ..59
5.2 Obtenção do granito na forma de pó..... ...60
5.3 Calcinação..60
5.4 Caracterização dos pós de granito..61
5.4.1 Composição química..61
5.4.2 Identificação das fases presentes..63
5.4.3 Análise granulométrica..64
5.4.4 Análise microestrutural..67
5.5 Ativação alcalina ..69
5.5.1 Escolha do ativador..69
5.5.2 Escolha dos traços..71
5.6 Caracterização das pastas geopoliméricas..... ..72
5.6.1 Identificação das fases presentes..... ..72
5.6.2 Análise microestrutural..... ..75
5.6.3 Análise da variação de massa ..78
5.6.4 Ensaio de resistência à compressão..79
5.7 Caracterização das argamassas geopoliméricos..81
5.7.1 Identificação das fases presentes..81
5.7.2 Análise microestrutural..84
5.7.3 Análise da variação de massa ..87
5.7.4 Ensaio de resistência à compressão..89
6 CONCLUSÃO..92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... ..93
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... ..94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: (a) Diagrama ternário dos materiais cimentícios CaO – Al_2O_3 – SiO_2 e (b) Fases Hidratadas no sistema CaO – Al_2O_3 – SiO_2.....4

Figura 3.2: Representação simplista dos princípios básicos da estrutura dos geopolímeros.....6

Figura 3.3: Tetraedros de SiO_4 e AlO_4.....9

Figura 3.4: Modelo teórico para geopolimerização.....11

Figura 3.5: Esquema de preparação.....14

Figura 3.6: Espéctro de difração de raios X da amostra de cinzas volantes.....20

Figura 3.7: Imagens de MEV da amostra ativada.....21

Figura 3.8: Transformação térmica para obtenção do metacaulim 22

Figura 3.9: Estrutura do (a) caulim e (b) metacaulim.....23

Figura 3.10: (a) e (b) Difratograma da cinza; (c) Difratogramas do geopolímero (15 mol).....25

Figura 3.11: Difratogramas de raios X do geopolímero (12 mol) curado em estufa 2 após 7 dias.....27

Figura 3.12: Imagens de MEV do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados a temperatura (a) ambiente e (b) em estufa. Ampliação 500 X.....27

Figura 3.13: Espéctro infravermelho do geopolímero com ativador de 12 mol.....28

Figura 3.14: Resistência mecânica x temperatura.....30

Figura 3.15: DRX da lama.....32

Figura 3.16: DRX da lama de granito 34

Figura 3.17: (a) Rocha ornamental; (b) Rocha semi-ornamental 37

Figura 3.18: (a) Explotação de matação (granito); (b) Explotação de afloramento (granito).....39

Figura 4.1: Fluxograma.....42

Figura 4.2: Granito Cinza Corumbá obtido na marmoraria MG em Belo Horizonte.....43

Figura 4.3: Granito Cinza Corumbá quebrado.....44
Figura 4.4: Frasco volumétrico e amostra.....45
Figura 4.5: Britador de mandíbula em aço manganês.....46
Figura 4.6: Granito Cinza Corumbá britado.....46
Figura 4.7: Moinho de bolas de porcelana.....47
Figura 4.8: Homogeneização de amostras.....48
Figura 4.9: Forno para calcinação do granito.....49
Figura 4.10: Pós de granito calcinado e *in natura*.....49
Figura 4.11: Difratômetro de raios X.....50
Figura 4.12: Ensaio de granulometria por peneiramento.....51
Figura 4.13: Aparelho utilizado para ensaio de granulometria a laser.....51
Figura 4.14: Realização do MEV nos pós calcinado *e in natura*.....52
Figura 4.15: Preparação para moldagem dos CP ativados com silicatos de sódio.....53
Figura 4.16: Ativação com hidróxido de sódio e de potássio na etapa de testes preliminares.....53
Figura 4.17: Misturador utilizado.....55
Figura 4.18: Pastas produzidas com os pós *in natura* e calcinado.....55
Figura 4.19: Esquema dos diferentes tipos de corpos de prova utilizados no ensaio de compressão.....56
Figura 4.20: Corpos de provas das pastas com granito *in natura* e calcinado.....56
Figura 4.21: Estufa para curar amostras.....57
Figura 4.22: Ensaio de compressão axial.....58
Figura 5.1: Aspecto macrográfico das amostras calcinadas.....60
Figura 5.2: Gráfico: resultado de DRX da amostra *in natura*.....63
Figura 5.3: Gráfico: resultado da difração de raios X da amostra calcinada.....64
Figura 5.4: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 6 horas, obtida pela técnica do peneiramento.....65
Figura 5.5: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 6 horas, obtida pela técnica pela técnica de espalhamento do feixe de laser.....66

Figura 5.6: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 21 horas, obtida pela técnica pela técnica de espalhamento do feixe de laser.....67
Figura 5.7: Imagens de MEV do pó de granito *in natura* 50, 500, 1000 e 5000 X.....68
Figura 5.8: Imagens de MEV do pó de granito e calcinado 50, 500, 1000 e 5000 X.....68
Figura 5.9: Teste de ativação com silicato de sódio 1, 1,3 e 2M e do comercial.....70
Figura 5.10: Difratograma das pastas produzidas com o pó *in natura* e curadas em temperatura ambiente.....72
Figura 5.11: Difratograma das pastas produzidas com o pó calcinado e curadas em temperatura ambiente.....73
Figura 5.12 Difratograma das pastas produzidas com o pó *in natura* curadas em estufa.....73
Figura 5.13: Difratograma das pastas produzidas com o pó calcinado curadas em estufa.....74
Figura 5.14: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó *in natura* e cura ambiente.....75
Figura 5.15: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó calcinado e cura ambiente.....76
Figura 5.16: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó *in natura* e curadas em estufa.....77
Figura 5.17: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó calcinado e curadas em estufa.....77
Figura 5.18: Perda de massa das pastas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curadas em temperatura ambiente e estufa 79
Figura 5.19: Resistência à compressão das pastas produzidas com o pó *in natura* e com o pó calcinado e submetidas à cura ambiente e em estufa.....80
Figura 5.20: Difratograma das argamassas *in natura* com cura ambiente.....82

Figura 5.21: Difratograma das argamassas calcinadas com cura ambiente.....82
Figura 5.22: Difratograma das argamassas *in natura* curadas em estufa.....83
Figura 5.23: Difratograma das argamassas calcinadas curadas em estufa.....84
Figura 5.24: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó *in natura* e cura ambiente.....85
Figura 5.25: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó calcinado e cura ambiente.....85
Figura 5.26: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó *in natura* e curada em estufa.....86
Figura 5.27: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó calcinado e curada em estufa..... 87
Figura 5.28: Perda de massa das argamassas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curados em temperatura ambiente e estufa.....88
Figura 5.29: Resistência à compressão das argamassas produzidas com pó *in natura* e com pó calcinado e submetidos à cura ambiente e em estufa.....89

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 3.1 - Diferença entre modelos de ativação alcalina 9

Quadro 3.2 - Composições analisadas com recursos raios X.....31

Tabela 3.1 - Teores ideais que favorecem a ativação alcalina das cinzas volantes…….....17

Tabela 3.2 - Síntese de estudos desenvolvidos no exterior: composição, material de estudos e resistência à compressão em determinadas idades.....18

Tabela 3.3 - Composição química da cinza volante, percentual em massa.....20

Tabela 3.4 - Análise química semi-quantitativa do composto, com auxílio de EDS 21

Tabela 3.5 - Estudos realizados no Brasil com ativação de metacaulim.....24

Tabela 3.6 - Análise química da lama.....30

Tabela 3.7 - Composição química da lama de granito estipulado pela FRX.....34

Tabela 3.8 - Razões molares relevantes do lama de granito.....34

Tabela 3.9 - Teores dos resíduos nas amostras.....36

Tabela 5.1 - Determinação da massa específica pelo método 1 59

Tabela 5.2 - Determinação da massa específica pelo método 2 59

Tabela 5.3 - Composição química do Granito Cinza Corumbá obtida por FRX.....61

Tabela 5.4 - Resultado do ensaio de perda ao fogo.....62

Tabela 5.5 - Análise granulométrica moída por 6 horas, obtida pela técnica do peneiramento.....65

Tabela 5.6 - Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por diferentes horas, obtida pela técnica de espalhamento do feixe de laser..... 66

Tabela 5.7 - Massa no estado fresco e na data do ensaio, das pastas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curadas em temperatura ambiente e estufa.....78
Tabela 5.8 - Massa no estado fresco e na data do ensaio, das argamassas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curadas em temperatura ambiente e estufa.....88

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$(AlO_4)^{5-}$ – alumina

$(CaCO_3.MgCO)_3$ – dolomite

$(Na_2,K_2)(H_2SiO_4)_2$ – álcali-dissilicatos

$(SiO_2)^4$ – tetraedros de sílica

$(SiO_4)^{4-}$ – silicato

IA – família dos metais alcalinos

IIA – família dos metais alcalino-terrosos

IIIA – família do boro

IVA – família do carbono

a/c – fator água e cimento

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al – alumínio

Al_2O – óxido de alumínio

Al_2O_3 – óxidos de alumínio / alumina

As – arsênio

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ba – bário

Be – berílio

C – carbono

C-S-H – silicato de cálcio hidratado

Ca – cálcio

$Ca(OH)_2$ – hidróxido de cálcio

Ca^{2+}– íons de cálcio

$CaCO_3$ – carbonato de cálcio

CaO – óxido de cálcio

$CaSO_4$ – sulfato de cálcio

CO_2 – dióxido de carbono

CP – Corpo de Prova

Cs – césio

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

Fe_2O_3 – óxido de ferro

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

g/cm^3 – grama por centímetro cúbico

H_2O – água

IME – Instituto Militar de Engenharia

K – potássio

kW – quilovolt(s)

K+ – íon potássio

K_2CO_3 – carbonato de potássio

K_2O – óxido de potássio

KOH – hidróxido de potássio

Li – lítio

M – massa molar

m – metro

m^2/g – metro quadrado por grama

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – magnésio

MgO – óxido de magnésio

MK – metacaulim

MPa – megapascal

N – nitrogênio

N – newton

Na – sódio

Na^+ – íons de sódio

Na_2CO_3 – carbona de sódio

Na_2O – dióxido de sódio

Na_2SiO_3 – silicato de sódio

Na_2SO_4 – sulfato de sódio

$NaAlSi_2O_6H_2O$ – analcite

NBR – Norma Brasileira

NaOH – soda cáustica / hidróxido de sódio

O – oxigênio

^oC – graus Celcius

OH – grupo hidróxido

P_2O_3 – anidrido fosforoso

pH – grandeza que indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma substância aquosa

RAS – Reação Álcali-Sílica

Rb – rubídio

Rc – resistência à compressão

Rt – resistência à tração

S – enxofre

Si – silício

$Si_{12}Al_{12}O_{48}.Na_{12}.18\ H_2O$ – sodalite

SiO_2 – sílica

SiO_3 – silicato

SO_4 – sulfato

SP – silicato de potássio

Sr – estrôncio

TGA – análise termogravimétrica

TiO_2 – dióxido de titânio

W – watt

μ – micro

µm – micrometro

1 INTRODUÇÃO

O material mais utilizado na construção civil é o cimento Portland, material constituinte dos concretos e das argamassas. De acordo com Torgal e Jalali (2010), no início do século XX a produção mundial desse cimento era de 1.200 milhões de toneladas anuais, passando para 2.600 milhões de toneladas em 2010, tendo-se uma projeção do dobro deste valor para daqui 40 anos. De acordo com o site cimento.org (2015) foi produzido mundialmente um pouco mais de 4.000 Mton de cimento em 2013, um crescimento de 8,1% em relação a 2012. A produção de cimento Portland está associada um grande impacto ambiental devido à liberação de dióxido de carbono (CO_2), alto gasto energético e demanda de muitos recursos naturais (TORGAL *et al.* 2005).

Inúmeras pesquisas na área do desenvolvimento de materiais vêm sendo realizadas visando minimizar o impacto ambiental decorrente da produção de cimento Portland. Dentre elas destacam-se: a queima de resíduos como combustíveis (GONÇALVES, 2009); o reaproveitamento de materiais de construção civil (NOBREGA, 2009); a busca de novos materiais de construção para a confecção de um concreto / argamassa mais durável (COUTO, 2010); o reaproveitamento de resíduos na construção civil (SOUZA, 2011); e a utilização de resíduos industriais como matéria prima para a fabricação de cimento (JUNIOR, 2000; MUSTAFA AL BAKRI *et al.* 2011). Também têm sido pesquisados novos agentes ligantes que possam substituir parcial ou totalmente o cimento Portland e que produzam compostos cimentícios com maior vida útil (FILHO, 2008; LI, 2013; BORGES *et al.* 2014). Dentre esses materiais destacam-se os cimentos alcalinamente ativados (LI, 2010; LIEW *et al.* 2012; SANJAY KUMAR *et al.* 2013).

Existem diferenças entre os cimentos alcalinamente ativados (PALOMO *et al.* 1999; DAVIDOVITS,1994). Um primeiro tipo é obtido com a ativação de materiais ricos em SiO_2 e CaO, como a escória de alto-forno, utilizando uma solução alcalina de baixa concentração. O produto principal dessa reação é o silicato de cálcio hidratado. Um segundo tipo de material ativado alcalinamente é produzido

a partir de materiais que contém SiO_2 e Al_2O_3, como as cinzas volantes e o metacaulim, sendo o agente ativador de média à alta alcalinidade. O produto da reação é um aluminossilicato hidratado, um polímero semicristalino, de estrutura similar à da zeólita (PALOMO *et al*. 1999). Davidovits (1994) denomina este segundo tipo de cimento alcalinamente ativado de geopolímero. Os geopolímeros possuem alta resistência inicial, boas propriedades refratárias, são não inflamáveis e resistentes ao ataque de agentes químicos externos (DAVIDOVITS, 2002).

Os estudos da literatura sobre geopolímeros se concentram basicamente na ativação de metacaulim, escórias, cinzas volantes e vulcânicas. Apesar de apresentar composição química favorável à ativação alcalina, estudo da literatura sobre a ativação de lama de granito mostrou que essa lama foi utilizada com sucesso somente como agregado (MENDONÇA, 2007). Neste contexto, este trabalho avaliou pastas e argamassas obtidas por meio da ativação alcalina de pó de granito. O granito utilizado, denominado Cinza Corumbá, foi moído em laboratório na granulometria média de aproximadamente 18 μm e ativado utilizando ativadores simples.

2 OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo avaliar a ativação do granito Cinza Corumbá visando a se obter pastas e argamassas geopoliméricas. Para tal os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- estudar a ativação alcalina dos pós de granito Cinza Corumbá;
- caracterizar físico-química, mecânica e micro-estruturalmente as diferentes pastas / argamassas geopoliméricas produzidas;
- estudar a influência da calcinação do granito e de diferentes tipos de cura (ambiente e estufa) no desempenho pastas / argamassas geopoliméricas produzidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Geopolímero

São apresentados a seguir os conceitos, histórico, propriedades e aplicações do geopolímero.

3.1.1 Conceitos e histórico

Os geopolímeros são materiais inorgânicos obtidos através da polimerização de matérias primas ricas em aluminosilicatos como o metacaulim e pozolanas naturais (Fig. 3.1). A ativação alcalina de material rico em aluminossilicato leva a formação do geopolímero (PINTO, 2006). Este produto é aluminossilicato hidratado na forma de gel (CRIADO *et al.* 2007).

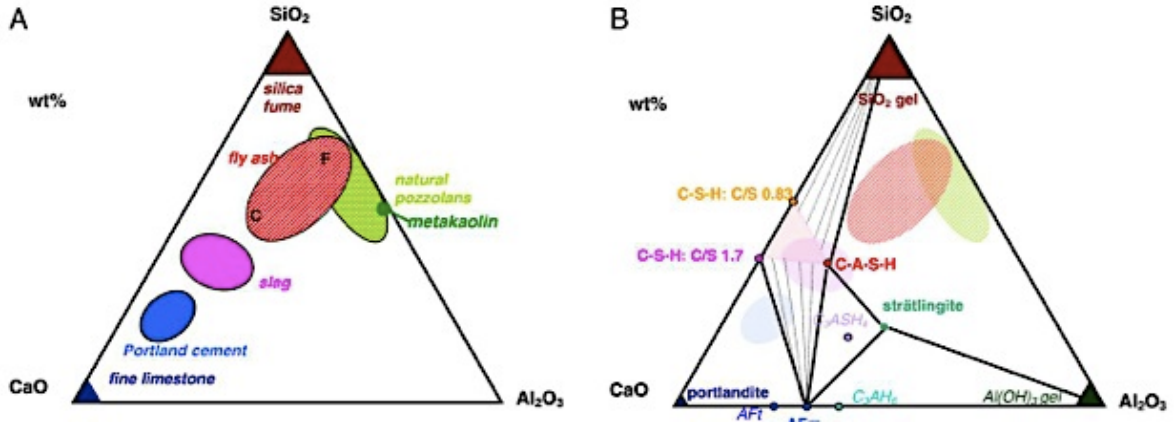

Figura 3.1: (a) Diagrama ternário dos materiais cimentícios CaO – Al_2O_3 – SiO_2 e (b) Fases hidratadas no sistema CaO – Al_2O_3 – SiO_2. Fonte: LOTHENBACH *et al.* (2011).

Davidovits (1994) descreve o geopolímero como uma adaptação moderna dos aglomerantes utilizados pelos Egípcios e Romanos. Ele afirma, com base em estudos, que as pedras das pirâmides do Egito são feitas no próprio local, a partir de aglomerantes, uma mistura de hidróxido de cálcio com cascalho de Gizé, cal, carbonato de sódio e água. Davidovits (1988) *apud* Pinto (2006) detectou fases zeolíticas nas pedras que constituem as pirâmides do planalto de Gizé no Egito e levantou a hipótese de que os egípcios já dominavam a técnica de confecção de cimentos do tipo alcalino. De acordo com tal hipótese, os blocos destas pirâmides são artificiais, fabricados com agregados calcários, lamas argilosas do rio Nilo que contém em abundância sílicas e aluminas de natureza vulcânica, carbonato de sódio, cal e caulim. Por meio das investigações dos ligantes utilizados na

antiguidade é possível identificar a obtenção de rocha sintética, na qual foram misturados caulinita, dolomita ou calcário, com carbonatos de sódio e/ou de potássio (Na_2CO_3 e/ou K_2CO_3), provenientes das cinzas de plantas ou de sais lacustres, que ao serem misturados com água produziram o hidróxido de sódio e/ou de potássio, dissolvendo parte da sílica presente na caulinita e reagindo fortemente com os outros componentes, formando um ligante geopolimérico (PINTO, 2002).

Pinto (2002) investigou um ligante geopolimérico de base alcalina a partir de aluminossilicatos e cálcio presentes na composição da escória de alto-forno industrial, foi desenvolvido a partir dos anos 50 na Ucrânia por Glukhovsky (GLUKHOVSKY, 1957 *apud* PINTO, 2006).

Em 1976, Davidovits patenteou nos EUA cimentos de base alcalina (PINTO, 2006). Davidovits (1988) a*pud* Pinto (2006) afirmou que a reação do carbonato de sódio com a água e cal origina a soda cáustica (NaOH) que em conjunto com a alumina permite a ativação da sílica, originando materiais cimentícios muito semelhantes aos ligantes constituintes das rochas naturais.

O cimento geopolimérico já é uma realidade prática. Pinto (2006) revela que já existem pelo mundo várias fábricas deste ligante de “nova geração: nos EUA (Lone Star, PowerPozz-HRM, Pyrament, Metamax), na França (Geopolimerere), na Alemanha (Trollit) e na Nova Zelândia (MetaMax). No Brasil já existe a Geo-Pol (www.geopol.com.br).

Davidovits (1999) afirma que os geopolímeros possuem estrutura similar a zeólita. Os zeólitos são um grupo de aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos terrosos ou alcalinos (os principais são potássio, sódio, magnésio ou cálcio), que tem como característica fundamental possuir uma elevada superfície interna de contato (DYER, 1988). Pinto (2006) afirma que as zeólitas são formadas na natureza através de cinzas vulcânicas muito finas, praticamente amorfas, em ambientes alcalinos como em água com elevado teor de bicarbonatos ou carbonatos de sódio.

Os geopolímeros são constituídos por uma malha tridimensional onde os átomos de silício alternam-se com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando todos os oxigênios (Fig. 3.2).

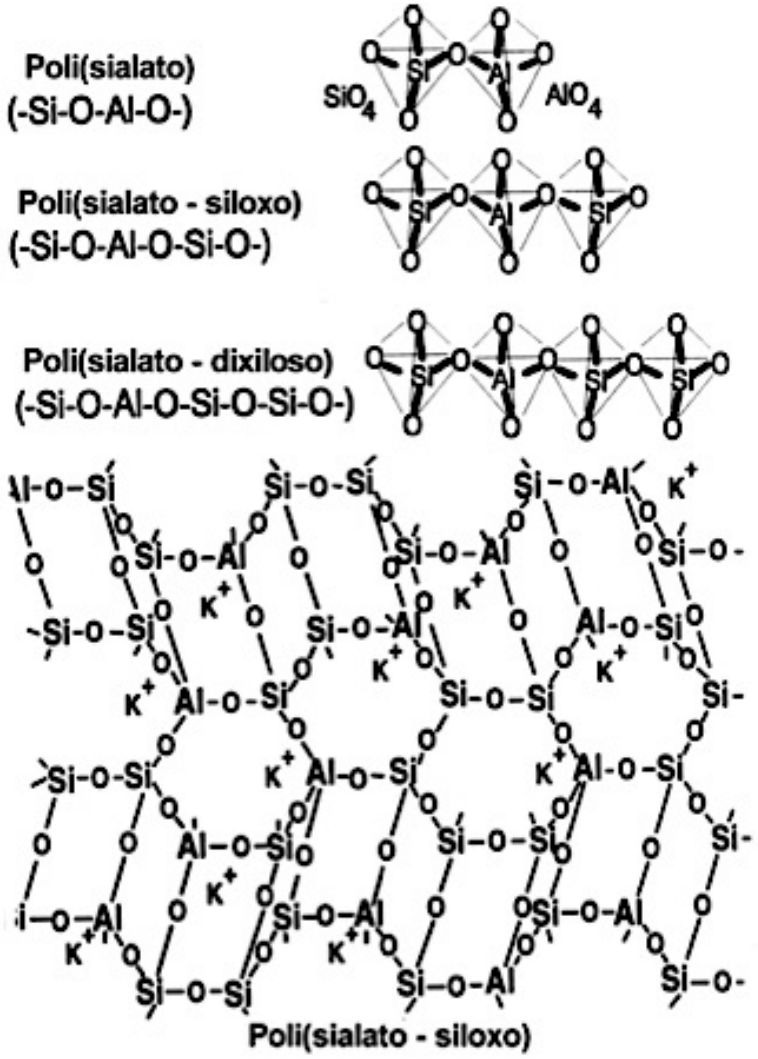

Figura 3.2: Representação simplista da estrutura dos geopolímeros. Fonte: PINTO, 2002.

A estrutura dos polissialatos é obtida pela reação de geo-síntese (ciência para produção de rocha artificial) à temperatura abaixo de 100°C com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994). O sialato é unidade base e é a abreviação para silico-oxo-aluminato, formando uma rede que consiste em tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelo compartilhamento de oxigênio. Obtendo-se, assim, uma estrutura similar à da zeólita cristalina com razão Si / Al > 2. Para a formação dos arranjos poli (sialato-siloxo) e poli (sialato-disiloxo) é necessário a cristalização do gel de silico-aluminato que ocorre em sistemas hidrotérmicos fechados com

temperaturas próximas a 175°C, o tempo de cristalização varia de horas a dias (DAVIDOVITS, 1991).

3.1.2 Propriedades

O início de pega nos geopolímeros é bastante acelerado, não havendo tempo para formar uma estrutura cristalina, caracterizando-os em uma estrutura parcialmente cristalina ou praticamente amorfa (PINTO, 2002). A transição da estrutura amorfa para cristalina depende da temperatura, das condições do ativador e das condições de cura (YAO *et al.* 2009).

Lothenbach *et al.* (2011) afirma que a formação do cimento geopolimérico ocorre mais rapidamente em temperaturas mais elevadas. O autor também afirma que materiais mais finos também aceleram esta reação.

Segundo Davidovits (2002), o geopolímero fabricado com resíduos contendo aluminossilicatos apresenta elevada durabilidade, possui boas propriedades ligantes e refratárias, elevada resistência mecânica à compressão e elevada resistência ao ataque ácido. Davidovits descreve também, a aplicação de geopolímero em refratários, obtido por meio de um procedimento de cura em micro-ondas, que mantém uma estabilidade em temperaturas acima de 1000°C.

Os geopolímeros possuem boa coesão, bom acabamento e dureza superficial (PINTO, 2006). Torgal e Jalali (2010) afirmam que estes materiais também possuem elevado potencial na imobilização de resíduos radioativos. Apresenta baixa porosidade / permeabilidade, proporcionando a redução da capacidade de penetração de agentes agressivos (AILAR *et al.* 2011).

Pinto (2002) descreve o geopolímero com as seguintes características: resistência à compressão variando de 60 a 80 MPa, resistência à tração na flexão variando de 7 a 8 MPa, baixa porosidade, alta resistência inicial, que pode chegar, em muitas situações, a 70% da resistência final em apenas 4 horas, inexistência de reações do agregado com a sílica, baixos níveis de lixiviação em água e taxa de permeabilidade variando de 10^{-8} a 10^{-9} %.

3.1.3 Aplicações

Os ligantes geopolíméricos ganham destaque pela sua aplicação na construção civil mas, também, são utilizados nas indústrias aeronáutica / automotiva. Os geopolímeros, segundo Davidovits (1991 e 2002), tem as seguintes aplicações, dentre outras: dormentes de ferrovias, painéis pré fabricados de edificações, painéis de madeira resistentes ao fogo, sistemas de resinas de alta tecnologia, revestimento de pilares de edifícios, reforços em pontes danificadas de concreto sujeitos a terremotos e furacões, isolamento de painéis e paredes, artefatos decorativos, tijolos cerâmicos, refratários, refratários resistentes ao choque térmico, compósito refratário, isolamento de áreas de aterro ou minas para que evite a contaminação do solo, imobilização de resíduos tóxicos e metais, cimento alternativo para o processo de fabricação de argamassas.

3.2 Ativação alcalina

São apresentados a seguir a origem, mecanismo de formação, síntese, produção e tipos de ativação alcalina.

3.2.1 Origem e mecanismo de formação

A técnica da ativação alcalina é utilizada desde a antiguidade, nos Impérios Romano, Egípcio, Fenício e Grego, com compostos a base de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e formando ligações poliméricas do tipo Si-O-Al-O, existindo com a presença ou não de óxido de cálcio (MENDONÇA, 2007). Durante a ativação alcalina ocorre uma transformação de parte da estrutura, parcial ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis em uma estrutura com propriedades aglomerantes. Em termos químicos, ocorre a dissolução da sílica com a destruição das ligações covalentes, levando à individualização dos grupos tetraédricos $(SiO_4)^{4-}$ ligados ao $(AlO^4)^{5-}$ alternando e compartilhando os oxigênios nos vértices (Fig. 3.3).

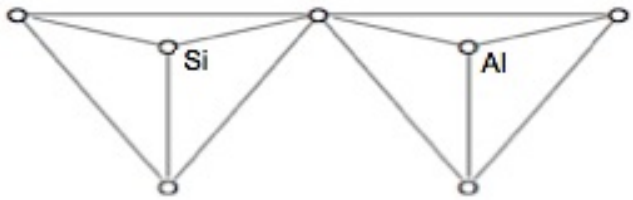

Figura 3.3: Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 - (monômero da rede dos sialatos). Fonte: MENDONÇA, 2007.

Segundo Pinto (2002), genericamente, a ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino terrosos na forma de:

- hidróxidos (ROH, $R(OH)_2$);
- sais de ácidos fracos (R_2CO_3, R_2S, R_2F);
- sais de ácidos fortes (Na_2SO_4, $CaSO_4.2H_2O$);
- sais silicatados do tipo (R_2 (n).SiO_2);

onde R é um íon alcalino do tipo Na, K ou Li.

Alguns pesquisadores afirmam que existem dois modelos distintos de ativação alcalina (PALOMO *et al.* 1999, HARDJITO *et al*. 2004, FÉRNANDEZ-JIMÉNEZ *et al*. 2005). O Quadro 3.1 resume as principais diferenças entre os dois modelos.

Quadro 3.1 – Diferença entre modelos de ativação alcalina.

	Itens	Diferenças entre os modelos	
		1° Modelo	2° Modelo
Diferenças entre os modelos	Composição do material a ser ativado	Aluminossilicato com elevada porcentagem de óxido de cálcio	composto quase exclusivamente por sílica e alumina,
	Exemplo de material modelo (de referência)	escória de alto-forno	metacaulim
	Concentração da solução alcalina	baixa ou média	alta
	Tipo de reação	silicato de cálcio hidratado	polimerização

Fonte: FRANÇA, 2015 (proposta de tese)

Van Jaarsveld (1997) afirma que a ativação da matéria prima deve ocorrer em um ambiente fortemente alcalino, de modo que ocorra a quebra das ligações originais da matéria prima para formar geopolímeros. Palomo *et al.* (1999) afirmaram que por meio da ativação alcalina é possível transformar estruturas parcialmente vítreas ou totalmente amorfas e/ou metaestáveis em um compósito compacto com propriedades cimentantes. Por meio da ativação alcalina de material cimentício com propriedades pozolânicas obtêm-se o geopolímero (PINTO, 2004). A geopolimerização, também conhecida como ativação alcalina, é um fenômeno exotérmico (DAVIDOVITS, 1991).

Segundo Davidovits (1994), para que ocorra a reação de geopolimerização como nas zeólitas sintéticas, a razão molar global do Al_2O_3 / SiO_2 deve estar entre 1: 5,5 e 1: 6,5. Temuujin *et al*. (2009) concluíram em seus estudos que a razão de Si / Al ideal é entre 1,5 e 2, pois valores acima disto diminuem as propriedades mecânicas dos geopolímeros.

3.2.2 Síntese e produção

A etapa de dissolução dos sólidos reagentes é um processo exotérmico onde as espécies são transferidas dissolvidas na superfície dos sólidos para a fase gel (fase de gelação ou nucleação), ocorrendo uma reorganização da estrutura, a polimerização e o enrijecimento (XU *et al.* 2003). Segundo Duxon *et al*. (2007) as etapas da ativação alcalina para obtenção de geopolímeros são (Fig. 3.4):

i) dissolução da espécie de aluminossilicato dentro de um ambiente altamente básico ou alcalino;

ii) equilíbrio das espécies formadas no processo de dissolução;

iii) alumina e a sílica dissolvidas em solução alcalina originando uma gelificação;

iv) a reorganização do sistema gerando uma rede tridimensional de aluminossilicatos;

v) a polimerização dos minerais dissolvidos em gel estrutural de curta duração, endurecimento final da matriz por exclusão do excesso de água e o crescimento das estruturas (precipitação dos produtos de hidratação formados semelhante à zeólitas naturais).

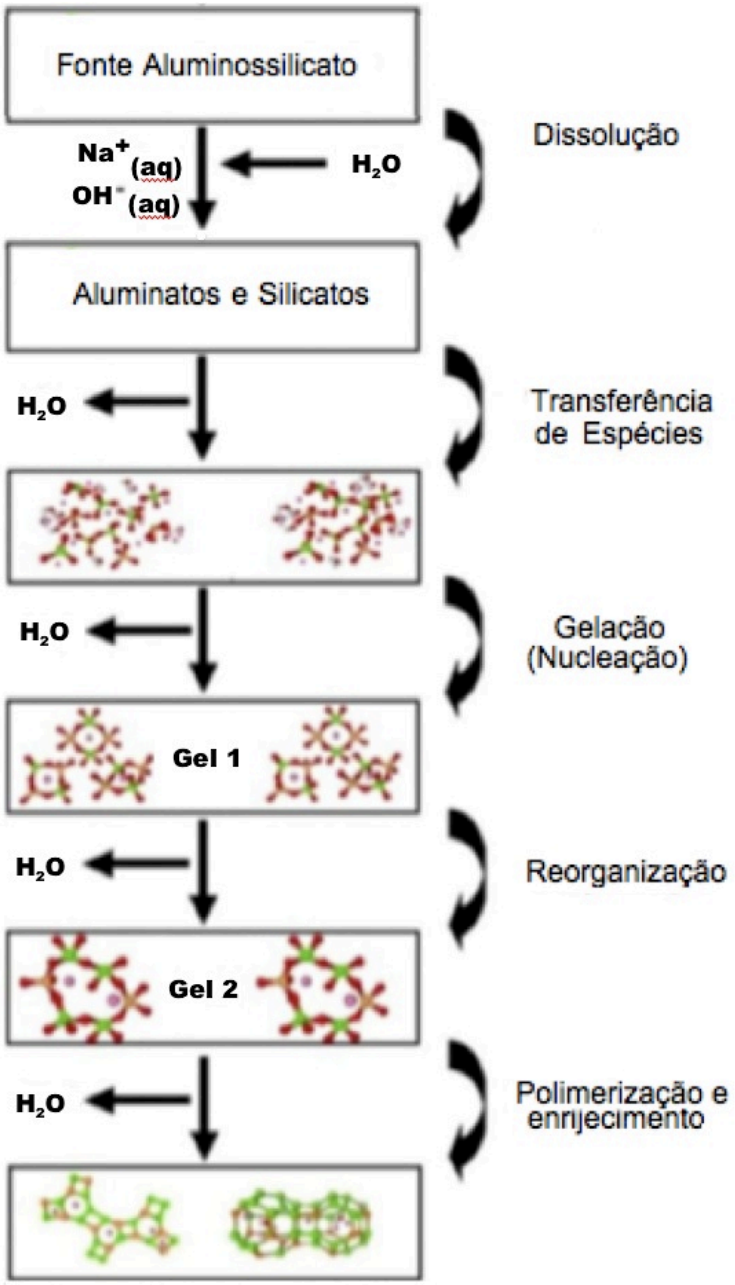

Figura 3.4: Modelo teórico para geopolimerização - Fonte: Adaptado por DUXON et al. 2007.

A dissolução da alumina e da sílica da matéria prima por meio da mistura em uma solução alcalina ativadora (ativação alcalina) produz aglomerantes (TORGAL *et al.* 2005). Pela elevada alcalinidade a Si e Al são dissolvidas por hidrólise da superfície (FERNANDEZ-JIMENEZ, 2005). A dissolução de aluminossilicatos é rápida em pH alto e isto cria uma solução supersaturada de aluminossilicato, nas soluções concentradas isto resultará na formação de um gel.

A transferência de espécie acontece quando em solução é formada uma mistura complexa de silicato, aluminato e espécies de aluminossilicato. As espécies formadas pela dissolução são incorporadas na fase aquosa, que pode já conter silicato na solução ativadora. O equilíbrio entre as espécies tem sido estudado extensivamente.

A gelificação (nucleação) ocorre devido a dissolução da alumina e da sílica da matéria prima. Isto ocorre na etapa anterior, quando misturada em uma solução alcalina ativadora.

A reorganização ocorre após a gelificação. O sistema continua a se organizar na medida em que a conectividade do gel aumenta, resultando em uma rede tridimensional de aluminossilicato comumente atribuída a geopolímeros.

O processo de endurecimento e polimeração dos produtos na estrutura polimérica é a fase de policondensação. Durante a policondensação da fase gel, parte de hidróxido de sódio pode ser expelido na forma de sólidos brancos (VAN JAARSVELD, 1998).

A geopolimerização acontece em temperatura ambiente ou um pouco acima dessa (FENG *et al.* 2012). Pinto (2006) explicou que, para se obter um melhor desempenho, os aluminossilicatos devem submetidos a um processo térmico, no qual acontece uma perda de água para o meio através da evaporação. Ainda segundo o autor, neste processo a estrutura cristalina dos aluminossilicatos se torna quase totalmente amorfa e que facilita sua combinação química.

Para a produção de geopolímero a partir da ativação alcalina é necessário saber a composição do resíduo utilizado e necessário definir a quantidade do ativador por meio de experimentos. É importante conhecer as técnicas de mistura, compactação e cura mais apropriadas. (PINTO, 2002). Para Vassalo (2013) a eficiência da ativação está relacionada à razão molar dos componentes, condição de cura e composições química e mineralógica da matéria prima.

A escolha do tipo de ativador e sua molaridade são fatores importantes que irão influenciar o produto final (XU *et al.* 2003). Segundo Pinto (2004), os ativadores mais comuns na produção de geopolímeros são: os hidróxidos de sódio e potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou potássio e principalmente a mistura destes compostos.

O ativador simples é formado por um composto, e o ativador composto acontece a partir da mistura de compostos alcalinos. Ativadores simples, como o hidróxido de sódio, são de natureza gelatinosa, com uma elevada viscosidade. Estes ativadores dificultam a mistura e a homogeneização da pasta, dificultando também a expulsão das bolhas de ar. (Pinto, 2004).

Suspeita-se que o silicato de sódio ou de potássio tenha função ligante, reorganizando as estruturas, enquanto o hidróxido de sódio atua na dissolução das matérias primas, destruindo ligações dos aluminossilicatos e também, desempenha a função de ligante reorganizando as estruturas (CHENG *et al*. 2003).

Os ativadores são constituídos de metal alcalino ou alcalino-terroso e classificados quanto sua natureza por meio da composição química (PINTO, 2006):

- álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH;
- sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3, M_2SO_3, M_3PO_4, MF;
- silicatos: $M_2O.nSiO_2$;
- aluminatos: $M_2O.nAl_2O_3$;
- aluminossilicatos: $M_2O.Al_2O_3.(2\text{-}6)SiO_2$;
- sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4.

A resistência à compressão dos geopolímeros está diretamente relacionada à proporção dos ativadores utilizados, neste caso foram utilizados como ativadores silicato de sódio e hidróxido de sódio (PINTO, 2004). Palomo *et al.* (1999) sugeriram um esquema de preparação, conforme mostra a Fig. 3.5 no qual, inicialmente, são dissolvidos os componentes solúveis e logo após adicionados os

não solúveis.

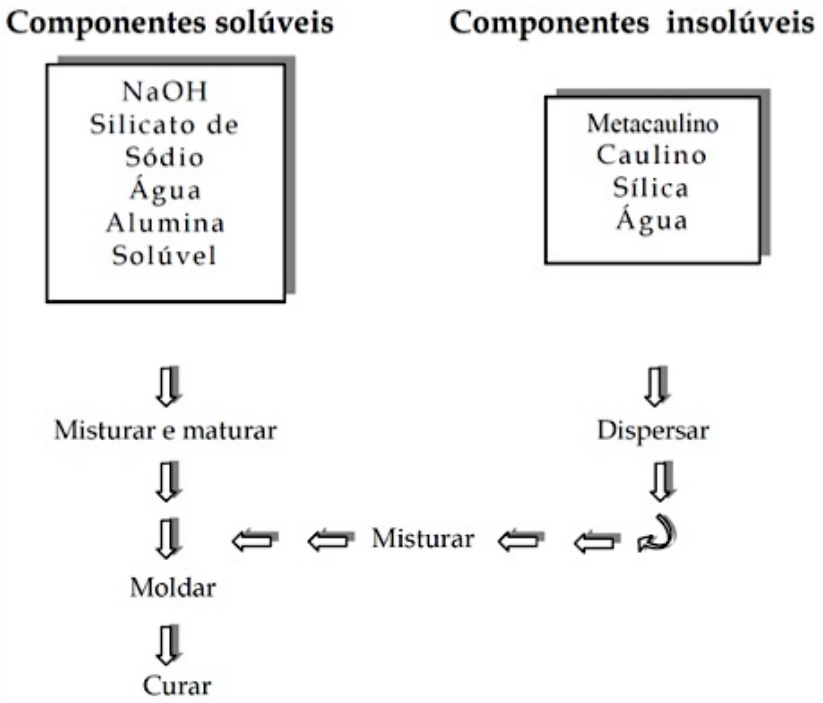

Figura 3.5: Esquema de preparação - Fonte: PALOMO *et al.* 1999.

Em todo processo de produção do geopolímero é possível observar a liberação de água, sendo esta necessária somente para a trabalhabilidade e formação de meio adequado para que a dissolução e transferências das espécies aconteçam, ao contrário da hidratação do cimento Portland (HARDJITO, 2005). Wallah *et al.* (2006) afirmam que a retração da mistura ocorre devido à perda de água nos geopolímeros. Pinto (2006) sugere que para eliminar a perda de água para o meio, os corpos de provas sejam envolvidos em filmes plásticos do tipo polietileno.

A temperatura e o tempo de cura estão relacionados à resistência mecânica: quanto maior a temperatura e maior tempo de cura, maiores as resistências mecânicas dos geopolímeros obtidos na ativação de cinzas volantes com NaOH e KOH (PALOMO *et al.* 1999). No entanto, há um limite de temperatura que não ocorre ganho na resistência à compressão (HARDJITO, 2005). Dependendo do tamanho e natureza dos cristais formados, a resistência à compressão pode ser inversamente proporcional ao aumento da temperatura (PROVIS, 2005). Com a cura em estufa durante 1 hora a 85°C pode-se ter uma resistência à compressão

de 40 MPa em materiais ricos em sílica e alumina e ativados com hidróxidos de sódio e potássio, carbonato de sódio, silicato de sódio e potássio e sobretudo os formados com as misturas destes compostos (DAVIDOVITS, 1991 *apud* PINTO, 2006). Granizo (1998) afirmou que se a cura for realizada em temperaturas superiores à temperatura ambiente e em condições normais de pressão, o geopolímero pode ser quase impermeável.

A pega pode ser controlada por meio da ordem que os materiais são adicionados (DAVIDOVITS, 1982), na dosagem de sílica e do ativador alcalino (VAN JAARSVELD *et al*. 1997, DUXSON *et al.* 2007). Pode-se variar de 2 a 5 horas a redução na resistência à compressão (PALOMO *et al*. 2004).

3.2.3 Principais tipos de ativação alcalina

Pinto (2006) afirma que todos aluminossilicatos dotados de uma história térmica podem ser utilizados como matéria prima. Ainda segundo Pinto, incluem aqui as cinzas vulcânicas (com tratamento térmico natural), as cinzas (de incineração de resíduos com tratamento térmico natural ou queima de carvão nas usinas termoelétricas), os escombros de materiais cerâmicos (tijolos ou telhas com passagens em fornos industriais), as escórias (granuladas de alto-forno) e os metacaulins (caulins resultantes de alterações químicas das rochas feldspáticas submetido a aquecimento térmico para desidroxilação e coordenação do alumínio). São descritos a seguir as cinzas, o metacaulim, as escórias, o solo argiloso e as lamas residuais como os principais tipos de matéria prima para a produção de geopolímero.

3.2.3.1 Ativação de cinzas vulcânicas

Pinto (2006) afirma que a combinação das cinzas vulcânicas com cal viva ou óxido de magnésio formam produtos de óxidos alcalinos terrosos, cálcio e magnésio. Estes óxidos em contato com a água se transformam em hidróxidos alcalinos e posteriormente ocorre a polimerização entre o agente alcalino e as cinzas vulcânicas. Como descrito em Davidovits (1988) *apud* Pinto (2006) as construções egípcias foram feitas no local a partir de polímeros naturais a base

destas cinzas obtendo zeólitos.

O estudo da influência da composição química e mineralógica de cinzas vulcânicas (com fases amorfas e cristalinas) ativadas com NaOH mostra que a resistência à compressão varia entre 14 a 63 MPa em função da fração amorfa. Quando as amostras foram submersas em água ocorreu um decréscimo de resistência à compressão chegando de 1 a 28 MPa, mas sua resistência foi quase totalmente recuperada após secagem em temperaturas de 90°C. (LEMOUGNA *et al.* 2014).

Dois tipos de cinzas vulcânicas ativadas foram estudados a partir de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, com temperatura de cura de 24 ± 3°C e resistência à compressão aos 28 dias. As amostras de cinza vulcânica com um menor teor de CaO na composição mineralógica, baixa área de superfície específica: 2,3 m^2/g e sintetizadas com razões molares de Na_2O / Al_2O_3 entre 1,23 e 1,44 apresentaram baixa resistência à compressão (variando de 9 a 19 MPa aos 28 dias), sendo que as amostras apresentaram fissuras. As amostras de cinza vulcânica com grandes teores de Al_2O_3 + SiO_2 em peso de fase amorfa, alta área superficial específica: 15,7 m^2/g e sintetizados em razões molares de Na_2O / Al_2O_3 entre 1,04 e 1,31 geraram geopolímeros com resistência à compressão entre 23 e 50 MPa aos 28 dias. (TCHAKOUTE *et al*. 2013).

3.2.3.2 Ativação de cinzas volantes

A cinza volante é subproduto das usinas de energia (termoelétricas) a carvão. (GRANIZO, 1998). Segundo Rocha Junior *et al.* (2012), as partículas são tipicamente esféricas e 90% de suas partículas estão abaixo de 10 μm. Para Hardjito (2005), as partículas são geralmente mais finas que o cimento Portland, e variam na faixa de 1 μm a 150 μm. Para Fernández-Jimenez (2005) o diâmetro médio das partículas varia acima de 10 μm. A granulometria depende do grau de pulverização do carvão, do processo térmico envolvido e do tipo de filtro instalado na estação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2003). Quanto mais fina é a granulometria, melhores são as taxas de dissolução e formação do gel (VAN JAARSVELD,

1998). As cinzas, também, são mais reativas e com tendência em diminuir o teor de carbono presente (HARJITO, 2005).

As cinzas volantes podem ser utilizadas como material de construção civil em substituição parcial ao cimento Portland, como filer, aumentando sua trabalhabilidade (HARDJITO, 2005), ou utilizada durante a fabricação do cimento pozolânico como adição mineral (MALLMANN, 1996).

Este material, quando possui um teor menor de cálcio é mais atrativo na ativação alcalina (SILVERSTRIM *et al.* 1997). Segundo Hardjito (2005), o excesso de cálcio interfere no processo de polimerização alterando a microestrutura. A Tabela 3.1 apresenta os teores de outros compostos ideais para ativação alcalina das cinzas volantes.

Tabela 3. 1 – Teores ideais que favorecem a ativação alcalina das cinzas volantes.

CARACTERÍSTICAS	FAIXA IDEAL
Teor de carbono (CO_2)	< 5 %
Teor de hematita (Fe_2O_3)	< 10 %
Teor de sílica reativa (SiO_2)	40% a 50%
Porcentagem de partículas inferiores a 45 μm	80% a 90%

Fonte: Fernandez Jimenez *et al.* 2003.

Temuujin, Van Riessen e MacKenzie (2010) estudaram a variação da quantidade de areia em geopolímeros produzidos com cinzas volantes e utilizando como ativadores hidróxido de sódio e silicato de sódio. A proporção dos ativadores foi calculada com base na composição amorfa da cinza volante. Os resultados de resistência à compressão variaram de 40 a 80 MPa após 7 dias de cura, dependendo da aderência e da resistência do ligante. Concluíram que, quando se aumenta a proporção de areia a resistência não é afetada significativamente.

Uma síntese de estudos desenvolvidos no exterior sobre cimento geopolimérico utilizando como matéria prima a cinza volante foi elaborada por Livi (2013) e é apresentada na Tabela 3.2. Na síntese, os parâmetros destacados foram composição, material de estudo (pasta e argamassa) e resistência à compressão em diversas idades.

Tabela 3.2 – Síntese de estudo de desenvolvimentos de cimento geopolímerico no exterior.

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ESTUDO	Rc (MPa)	IDADE
Katz	1998	CV + HS	Pasta	0,2-6	7 dias
Palomo; Grutzeck; Blanco	1999	CV + HS/HP + SS/SP	Pasta	1,4 - 68,7	2h, 5h, 24h
Palomo et al.	1999	MK+HS+SS	Pasta	4 - 7,5	7, 28, 56, 90, 180, 270
Bakharev; Sanjayan; Cheng	2000	E + SS ou HS+CS + aditivo;	Concreto	até 80	1, 3, 7, 28, 100, 200, 350
Fernández-Jiménez; Palomo	2003	CV + HS	Argamassa	70	180 dias
Palomo; Alonso; Fernández-Jiménez	2004	CV + HS	Argamassa	60	15 dias
Hardjito; Rangan	2005	CV + HS + SS	Concreto	17-67	7 dias
Fernández-Jiménez; Palomo	2005	CV + HS	Argamassa	32-70	20 h
Panias; Giannopoulou; Perraki	2007	CV + HS + SS	Pasta	0,88-25,54	7 dias
Criado et al.	2007	CV + HS+SS	Pasta	48	7 dias
Fernández-Jiménez et al.	2008	CV + HS	Pasta	28	1 dia
Diaz-Loya; Allouche; Vaidya	2011	CV+HS + SS	Concreto	Até 80 (média 50)	3 e 5 dias
Memon et al.	2011	CV + HS + SS	Pasta	45 - 50	28 dias
Bondar et al.	2011	CV + HP ou HS + SS	Pasta	22 - 42	28 dias
Chindaprasirt, Rattanasak; Taebuanhuad	2013	CV + HS + SS	Argamassa	20 – 42,5	3h, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d
Yost et al.	2013	CV + HS + SS	Concreto	47 - 55	1 e 28 dias

Legenda: CV (cinza volante); MK (metacaulim); E (escória); HS (hidróxido de sódio); SS (silicato de sódio); HP (hidróxido de potássio); SP (silicato de potássio); Rc (resistência à compressão).

Fonte: LIVI, 2013.

A formação de produtos cristalinos é favorecida com o tempo de cura em cinzas volantes ativadas (PROVIS, 2005), aumentando sua resistência à compressão,

com ganho pronunciado em 24 horas (HARDJITO, 2005). Hardijito *et al.* (2004) afirmam que a cura em estufa aumenta sua resistência mecânica, mas com temperaturas acima de 60°C e 48 horas de exposição o ganho é insignificante.

No caso da cinza volante é indicado uma cura em estufa com temperaturas entre 40 a 120°C, sendo que o tempo de cura pode variar de uma hora e meia a 60 horas, com pressões atmosféricas variando de 0,3 a 100 atm. Posteriormente o material é mantido em sala climatizada com umidade relativa entre 20% a 30%, durante 1 hora ou até 31 dias. (SILVERSTRIM *et al*. 1997).

Temuujin *et al*. (2009) estudaram cinzas volantes ativadas com hidróxido de sódio e silicato de sódio. As cinzas foram moídas e passaram por um processo de vibração mecânica, de forma a reduzir o tamanho das partículas, ocorrendo pouca mudança na composição mineralógica. Resultados revelam que o tamanho das partículas é um fator muito importante no aumento da reatividade da cinza com o ativador alcalino. Após 28 dias, a resistência à compressão de argamassas com cinzas moídas foi 80% maior em relação às argamassas com cinzas não moídas. A redução do tamanho das partículas e a mudança em sua morfologia permitiu uma maior taxa de dissolução das partículas de cinzas.

Vargas *et al.* (2006) estudaram a resistência à compressão de argamassas obtidas através da ativação de cinzas volantes com um ativador de solução mista com NaOH e $Ca(OH)_2$. As cinzas utilizadas tinham um diâmetro médio de 29,21 μm, massa específica de 2,05 g/cm^3, e composição química apresentada na Tabela 3.3. O espectro da matéria prima (Fig. 3.6) mostra um material amorfo, com picos cristalinos de quartzo, mulita e hematita. As amostras foram curadas no mesmo intervalo de tempo de duas formas diferentes: i) em uma sala climatizada com temperatura constante de 22 ^{o}C, e ii) em estufa na temperatura de 70°C.

Tabela 3.3 – Composição química da cinza volante, percentual em massa.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	MgO	K_2O	SO_4
70,79	14,65	2,65	5,90	0,13	2,19	0,26	2,35	0,49

Fonte: Adaptado de VARGAS *et al.* 2006.

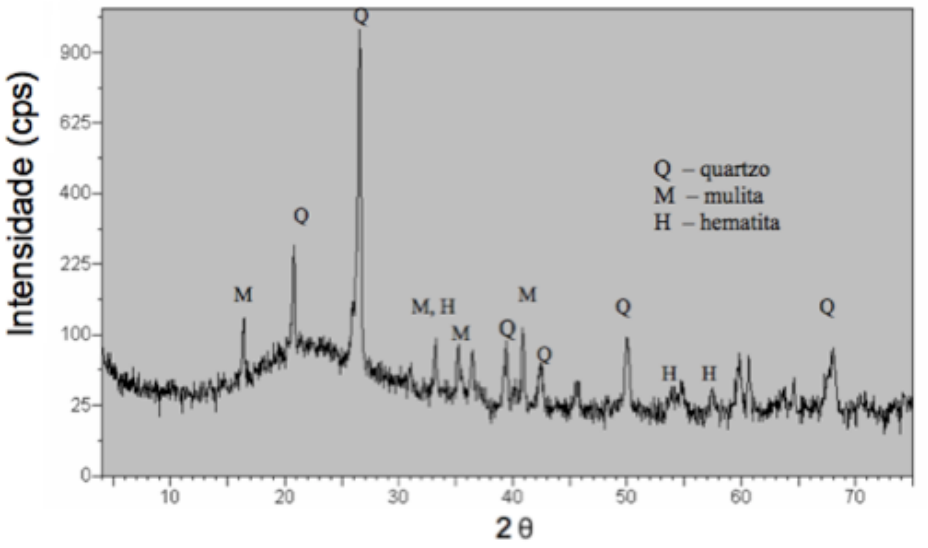

Figura 3.6: Espectro de DRX da amostra de cinzas volantes. Fonte: Transcrita de VARGAS *et al*. 2006.

Vargas *et al*. 2006 concluíram que a ativação da cinza volante utilizando o ativador composto (NaOH e $Ca(OH)_2$), provocou: i) reações deletérias na matriz para determinadas relações molares entre ativadores e cinza volantes, ii) diminuição da resistência à compressão ao longo do tempo, sendo que o decréscimo foi antecipado para as amostras curadas em estufa na temperatura de 70 ^oC até os dias dos ensaios. Ainda segundo os autores, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) / *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) foi possível visualizar regiões com espectro massivo, regiões com cinzas volantes solubilizadas e a formação de produtos cristalinos. A seguir na Fig. 3.7 e Tabela 3.4 são mostradas imagens de MEV da cinza volante ativada e da composição química do composto com auxílio de EDS.

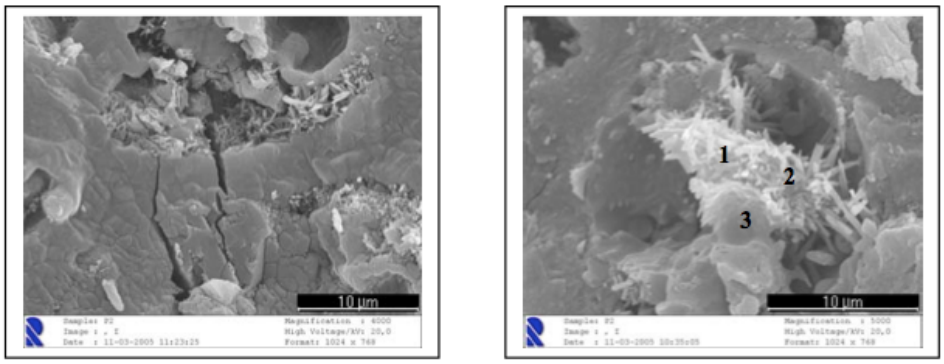

Figura 3.7: Imagens de MEV da amostra ativada. Fonte: VARGAS *et al*. 2006.

Tabela 3.4: Análise química semi-quantitativa do composto, com auxílio de EDS.

	Teor (%)				
Posição	O	Al	Si	Na	Ca
1	51,32	17,40	21,22	5,23	4,81
2	50,50	16,88	24,77	4,82	3,13
3	50,15	22,64	20,32	4,17	2,72

Fonte: VARGAS *et al*. 2006.

Os autores afirmaram que a utilização das técnicas MEV/EDS não foram suficientes para compreender o fenômeno do decréscimo da resistência à compressão. Ainda segundo os autores seria possível obter um melhor entendimento deste comportamento com as técnicas DRX, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética (NMR).

Livi (2013) produziu geopolímeros com uma relação mássica entre o hidróxido de sódio (8M, 12M e 16M) e a cinza volante de 0,5, 0,55 e 0,60. Nos ensaios de resistência à compressão e de tração na flexão foram utilizados corpos de provas prismáticos (4cm x 4cm x 16cm) e as amostras foram rompidas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. As temperaturas de cura utilizadas foram 45 ^{o}C, 65 ^{o}C e 85 ^{o}C. Os melhores resultados encontrados foram: i) nas duas temperaturas mais elevadas de cura, com uma boa resistência inicial e um aumento insignificativo aos 28 dias, ii) para as menores relações mássicas de solução de hidróxido de sódio e cinza volante e com o aumento da concentração molar do hidróxido de sódio. A resistência máxima de flexão e compressão foi de 4,2 MPa e 24,16 MPa respectivamente aos 28 dias. Segundo as pesquisas de Livi, a cura térmica dos

geopolímeros sintetizados com cinzas volantes podem ser realizadas em estufa, câmaras climatizadas, banho térmico ou em até forno micro-ondas entre 2 e 24 horas com temperaturas de até 90°C. Em seguida é desmoldado e mantido em cura úmida ou ambiente até a execução de ensaios. O ligante obtido através da geopolimeração tem o desempenho satisfatório, sendo melhor do que o cimento Portland convencional. (LIVI, 2013).

3.2.3.3 Ativação de metacaulim

O metacaulim é uma matéria-prima utilizada em diversos estudos envolvendo ativação alcalina. Por possuir em sua fórmula silício e alumínio em proporções interessantes para geopolímerização, vem sendo estudado por diversos pesquisadores como uma das matérias-primas mais atrativas para produção de geopolímeros. O maior número de publicações disponível sobre geopolímero utiliza-se como matéria prima o metacaulim.

O metacaulim é proveniente de um minério denominado caulim ou caulino, que apresenta uma microestrutura composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$), mas também pode ser formado pela haloisita ($Si_2O_5(OH)4Al_2nH_2O$). Quando a caulinita é calcinada, sofre uma desidroxilação (perda dos hidróxidos) que se agrupam dois a dois, liberando uma molécula de água, e deixando no seu lugar um o10.xigênio, dando origem ao metacaulim. A estrutura hexagonal da caulinita dá lugar a uma estrutura amorfa (Fig. 3.8).



Figura 3.8: Transformação térmica para obtenção do metacaulim. Fonte: AUTOR, 2015.

A transformação química da caulinita por um processo térmico foi realizada por Davidovits (1999) por 6 horas a uma temperatura de 750°C a 800°C. Davidovits

relata ainda que temperaturas entre 550°C a 650°C ou maiores que 900°C, provocam um déficit na desidroxilação. Segundo Pinto (2006) a calcinação pode ser realizada durante um longo período em uma temperatura de 500°C a 900°C. Para Murat *et al.* (1986) *apud* Pinto (2006) a temperatura ideal é de 700°C. Quando calcinadas em temperaturas maiores, 1000 a 1100°C, o material resultante será composto em grande quantidade de mulita ($3Al_2O_3.2SiO_2$). Na Fig. 3.9 é possível observar a estrutura do metacaulim.

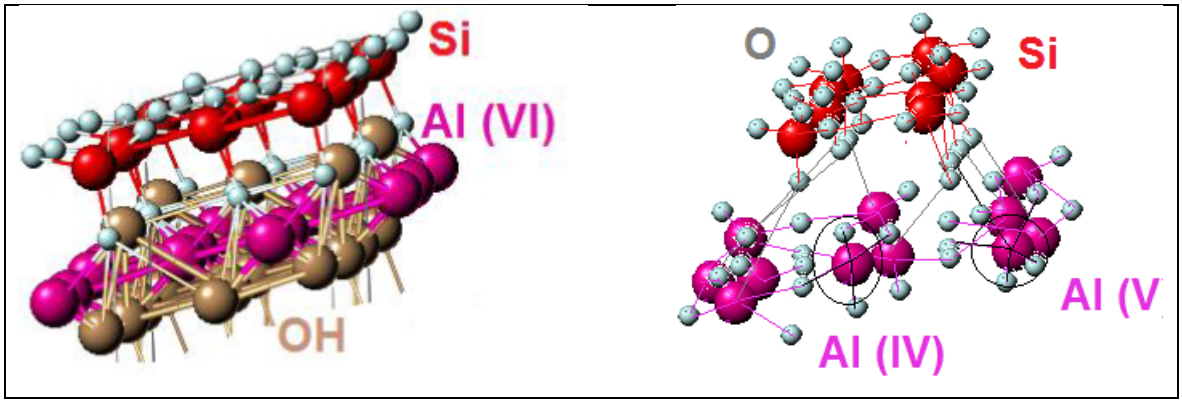

Figura 3.9: Estrutura da (a) caulinita e (b) metacaulinita, ilustrando a distorção da folha octaédrica e mudança de coordenação do Al (VI) da caulinita para Al (V) e Al (IV) da metacaulinita, e saída dos grupos hidroxilas sob aquecimento. Fonte: MELO, 2011.

Para produzir geopolímeros a partir da ativação do metacaulim, Davidovits (1982) sugere proporções e razões molares para melhor desempenho na trabalhabilidade e resistência mecânica:

- no ativador : $SiO_2 / Na_2O = 1,85$
- no metacaulim : $0,20 < Na_2O / SiO_2 < 0,48$

  $3,30 < SiO_2 / Al_2O_3 < 4,50$

  $0,80 < Na_2O / Al_2O_3 < 1,60$
- entre o ativador e o metacaulim: $10 < H_2O / Na_2O < 25$

onde o Na, pode ser substituído pelo K ou Li.

Pinto (2004), produziu argamassas geopoliméricas a partir de metacaulim ativado com hidróxido de sódio, nas molaridades 12M, 15M e 18M, e adotando relações molares entre os compostos do geopolímero conforme Davidovits (1982). Os melhores resultados de resistência mecânica à compressão e condições de trabalhabilidade foram obtidos com as amostras de concentração molar de 15M.

Segundo o autor, fatores importantes que devem ser observados na etapa da mistura: i) a preparação do ativador, que deve ser feita com antecedência, o suficiente para evitar as elevadas temperaturas (processo exotérmico) nesta etapa, ii) a reação química é afetada pela temperatura durante a ativação alcalina, pois a homogeneização na mistura da pasta pode levar ao aumento da temperatura e acelerar o endurecimento da pasta, prejudicando a trabalhabilidade na moldagem e a compactação (PINTO, 2004).

Kirschner e Harmuth (2004) ativaram alcalinamente pastas de metacaulim e concluíram que a relação atômica Na_2O / SiO_2 é inversamente proporcional a resistência à compressão. Kong *et al.* (2008) concluíram que quando se utiliza a razão Si / Al de 1,5 a 1,7 se obtém melhor desempenho na resistência residual do ligante geopolimérico a base de metacaulim até a temperatura de 800°C.

Davidovits (1976) *apud* Pinto (2006) patenteou nos EUA um cimento de base alcalina misturando em proporções adequadas calcário ($CaCO_3$), dolomita ($CaCO_3.MgCO)_3$ e caulim resultando em um produto de características cimentícias que se assemelha a analcita e a hidrosodalita.

A Tabela 3.5, de Livi (2013), mostra estudos desenvolvidos no Brasil utilizando como matéria prima o metacaulim.

Tabela 3.5 – Estudos realizados no Brasil com ativação de metacaulim.

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ESTUDO	Rc (MPa)	IDADE (d)
Dias; Thaumaturgo	2001	Aglomerante geopolimérico	Concreto	52	28
Pereira; Oliveira; Silva; Thaumaturgo	2005	MK+CIM+HP	Concreto	61	720
Pereira; Silva e Thaumaturgo	2006	MK+CIM+HP+ SS	Concreto	50	7
Mauri; Dias; Cordeiro; Dias	2009	MK+HP+SS	Argamassa	30	n.i.
Mazza	2010	MK+CIM+HP+ SS	Argamassa	30	28
Blissari; Spricigo; Conte; Uggioni; Bernardin	2011	CP+HS	Pasta	2-8	30
Santa	2012	CP + MK + HS + SS	Pasta	1 – 22	1 a 90

Legenda: MK (metacaulim); CIM (cimento); SS (silicato de sódio); HP (hidróxido de potássio); CP (cinza pesada).

Fonte: Livi, 2013.

Foi investigada a síntese de cinza pesada em combinação com metacaulim na proporção 2: 1 ativado com hidróxido de sódio (NaOH) nas molaridades 5M, 10M e 15M, silicato de sódio (Na_2SiO_3) e solução composta de hidróxido de sódio com silicato de sódio. Os melhores resultados obtidos foram nas amostras elaboradas com as soluções de 15M pois a reação foi rápida e as características do geopolímero (em termos de relações molares) foram condizentes com parâmetros da literatura. Nestas condições, também houve um menor tempo de cura: 24 horas em temperatura ambiente e maior resistência à compressão: de 10 MPa em 24 horas, com valores crescentes até 90 dias para 25 MPa. Concluiu-se que a combinação das matérias primas e ativadores é uma boa alternativa para a produção de geopolímero. Foi observado, nas análises de espectometria eletromagnética por DRX dos produtos, que houve um deslocamento acentuado nos picos do difratograma, quando comparado com os picos da matéria-prima (Fig. 3.10). Na sua investigação concluiu que as cinzas perdem parte da sua estrutura amorfa tornando-se semi-cristalina e consequentemente diminuindo sua reatividade (caracterizando mudança no estado amorfo da matéria-prima). O metacaulim foi adicionado para aumentar a reatividade. Ainda, segundo a autora, por meio do MEV é possível verificar que nas amostras sintetizadas com 15M e ativador composto, a matriz ficou mais densa e com menos trincas e imperfeições. (SANTA, 2012).

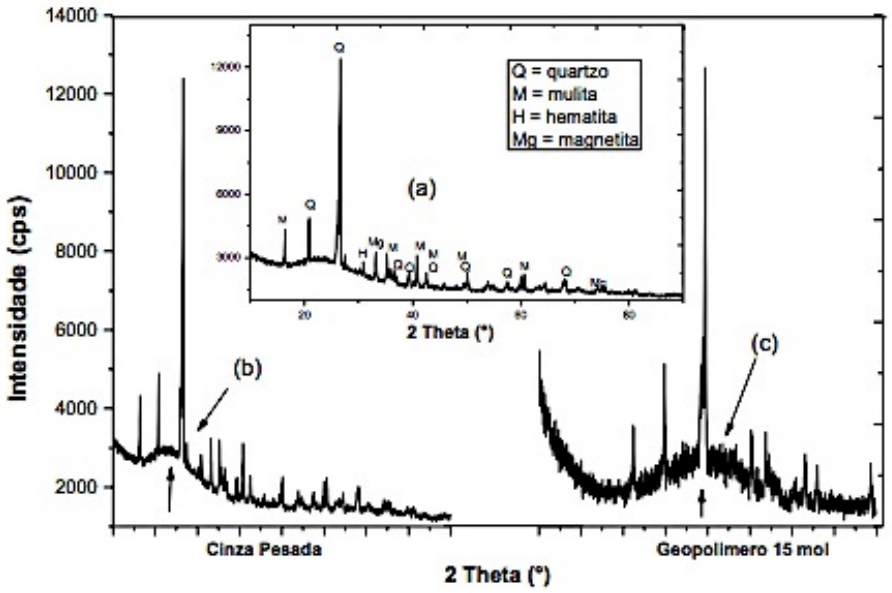

Figura 3.10: (a) e (b) Difratograma da cinza, (c) Difratogramas do geopolímero (15 mol). Fonte: SANTA, 2012.

Cheng e Chiu (2003) ativaram metacaulim e escória de alto-forno (para melhoria das propriedades refratárias) com KOH e silicato de sódio, em um misturador mecânico. Primeiro foi misturado o metacaulim com KOH por 10 minutos. Na sequência foram adicionadas soluções de silicato de sódio e escória, que foram misturados por mais 5 minutos. Os corpos de prova (CP) foram moldados, vibrados por 5 minutos para retirada de bolhas ocasionais, selados e curados em estufa por 3 horas a 60°C. Os CP após serem desmoldados ficaram em temperatura ambiente por 21 horas antes de realização dos ensaios de resistência mecânica. Os autores observaram que o início de pega foi rápido, entre 15 e 45 minutos a 60°C, devido a perda rápida de água. Obtiveram-se resistências à compressão de até 79 MPa.

Vassalo (2013) produziu geopolímeros com metacaulim, utilizando o ativador hidróxido de sódio nas molaridades 12M, 15M e 18M, curados em temperatura ambiente e em estufa (85 $\pm$ 3) ^{o}C, por um período de 7 e 28 dias. O desenvolvimento físico, químico e estrutural dos geopolímeros foi fortemente influenciado pelo processo de cura e pela molaridade do ativador. As amostras curadas em estufa tiveram mudança de cor. A retração ocorreu, em quase todas as amostras curadas em estufa, de forma diretamente proporcional ao teor molar do ativador. No difratograma de uma amostra curada em estufa foi possível identificar em sua composição quartzo e zeólita (Fig. 3.11). Os picos mostraram a presença de quartzo, proveniente do material precursor, não sendo produto de reação. Fases cristalinas também foram observadas, indicando que o metacaulim não reagiu completamente com o ativador, obtendo uma estrutura predominantemente amorfa com picos de cristalinidade.

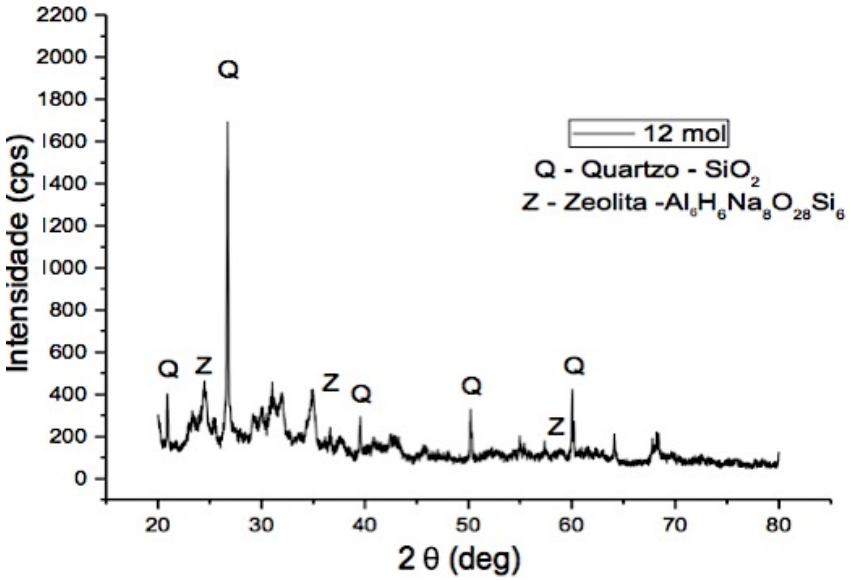

Figura 3.11: Difratogramas de raios X do geopolímero (12 mol) curado em estufa após 7 dias. Fonte: Adaptado de VASSALO, 2013.

Nas imagens dos geopolímeros realizadas com MEV, foi observado que na medida em que se aumenta a temperatura e a molaridade, é possível identificar a presença estruturas esféricas, provavelmente zeólitas. A microestrutura do geopolímero ativado em 18 mol apresentou uma morfologia diferenciada: uma estrutura coesa com redução de vazios e microfissuras, sendo representada a presença de zeólita morfologicamente através da formação de cristais cúbicos. Na medida em que aumenta a molaridade do ativador, aumenta a presença de zeólita, interferindo também na temperatura de ativação e no produto final. Na Fig. 3.12 é possível observar a microestrutura de um geopolímero ativado com hidróxido de sódio. Por meio da técnica FTIR observou-se uma semelhança nos picos das 3 molaridades, indicando ser um material reativo. (VASSALO, 2013). Na fig. 3.13 mostra gráfico obtido através de (FTIR).

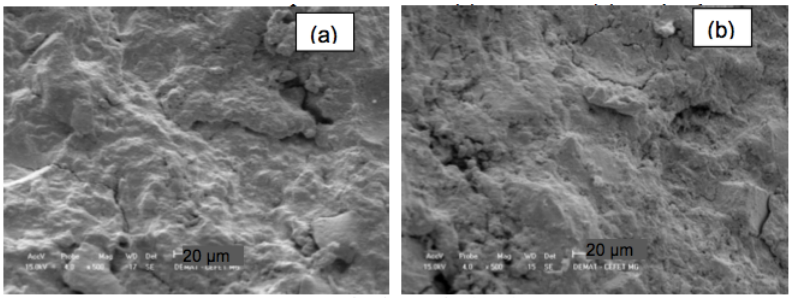

Figura 3.12: Imagens de MEV do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados a temperatura (a) ambiente e (b) em estufa. Ampliação – 500 X. Fonte: VASSALO, 2013.

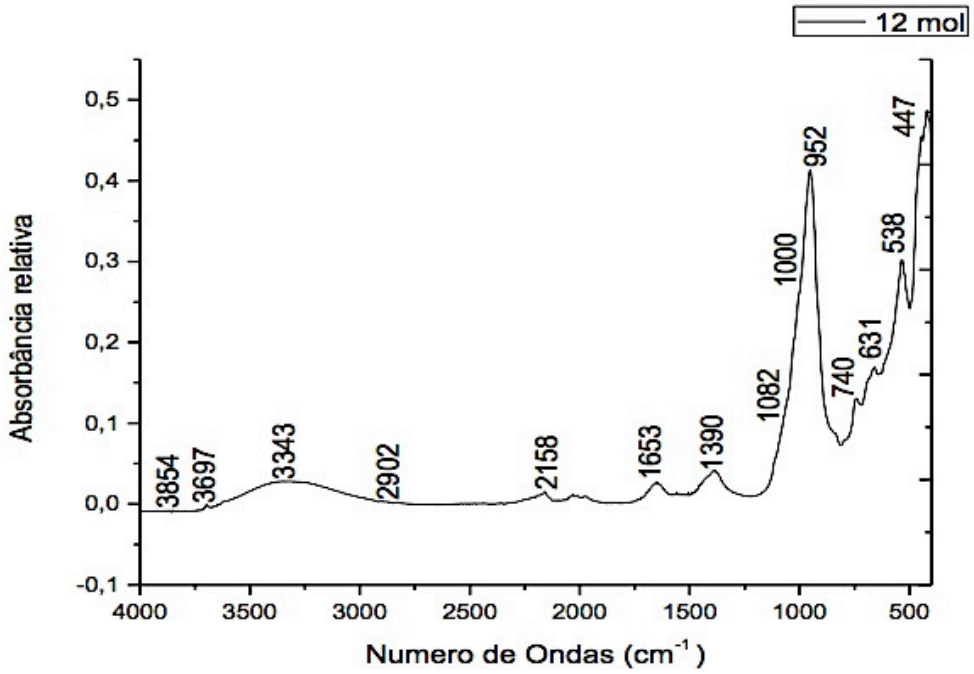

Figura 3.13: Espéctro Infravermelho do geopolímero com ativador de 12 mol. Fonte: VASSALO, 2013.

Ainda segundo Vassalo, nos ensaios de resistência à compressão, o melhor desempenho foi o das amostras ativadas com hidróxidos de sódio a 12M nas duas situações de cura, apresentando também menor perda de massa e densidade. Nas amostras curadas na temperatura ambiente de 12M e 15M houve um acréscimo na resistência aos 28 dias e na de 18M uma queda de resistência ao longo do tempo. Amostras de 12M e 18M secas em estufa obtiveram um ganho de resistência à compressão aos 28 dias, mas nas amostras de 15M houve perda de resistência à compressão aos 28 dias e foi observado a presença de fissuras. As amostras que obtiveram maiores resultados de resistência possuíam densidade menor que 2,35.

3.2.3.4 Ativação de escória

As escórias pertencem ao grupo dos aluminossilicatos, são ricas em óxidos de metais alcalinos terrosos (cálcio e magnésio) além de sílica e alumina. A hidratação de escórias ativadas se dá por meio de um gel semelhante ao silicato de cálcio hidratado devido a razão Ca/Si ser menor que nos ligantes convencionais. Sua fase cristalina tem alto grau de ativação e é considerada

como um componente inerte na reação (PUERTAS, 1995).

Puertas *et al.* (2000) ativaram alcalinamente escória / cinzas afirmando que a resistência à compressão está relacionada com a concentração do hidróxido de sódio, e que esta resistência na pasta é diretamente proporcional a quantidade de escória utilizada. Krivenko (1994) afirma que o pH dos ativadores deve ser superior a 12 para a formação de hidratos estáveis. O processo pode ser acelerado na sua fase de indução com o aumento do pH através de NaOH ou Na_2CO_3 ou retardado com a presença de gesso, boratos ou hidróxido de cálcio (DAVIDOVITS, 1991).

Pinto (2006), afirma que as escórias granuladas de alto-forno são bastante utilizadas na produção de materiais ligantes através da ativação alcalina. A moagem em grãos finos (superfície específica entre 4500 m^2/g a 5500 m^2/g) é muito importante para um melhor desempenho em sua ativação e proporciona maiores resistências mecânicas. A cura, a dosagem, o tipo de ativador também influenciam bastante no seu desempenho. (PINTO, 2006). Segundo Li (2010), a escória de alto-forno granulada é adequada para produzir geopolímero.

3.2.3.5 Ativação de solo argiloso

Em 1945, Flint *et al.* mencionado por Davidovits (1994), extraíram alumina (Al_2O_3) de argilas e bauxitas com elevados teores de sílica, por meio da precipitação da sodalita (um tecto-silicato com estrutura tridimensional) e ativaram alcalinamente as argilas. Davidovits (1991) estudou a ativação alcalina de solo argiloso rico em caulinita e comparou com a caulim não ativado quimicamente. Os resultados podem ser visualizados no gráfico (Fig. 3.14), que mostra a resistência mecânica em função da temperatura até os 1000^oC.

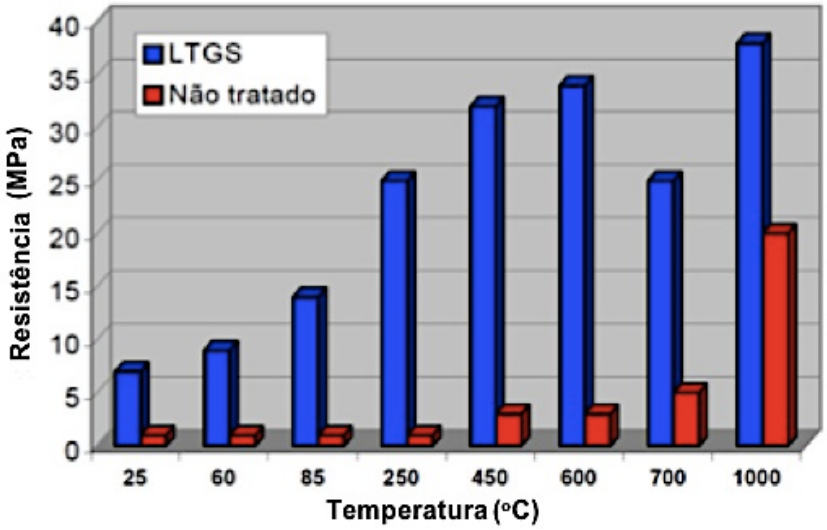

Figura 3.14: Resistência mecânica x temperatura de solo argiloso rico em caulinita ativado e não ativado (L.T.G.S: Low Temperature Geopoliméric Setting). Fonte: Adaptada de DAVIDOVITS, 1991.

3.2.3.6 Ativação de lamas residuais das minas da Panasqueira

Foram realizados vários estudos para o reaproveitamento de lamas residuais das Minas da Panasqueira em ligantes ativados alcalinamente. Em Portugal os resíduos de minas de tungstênio e pedreiras assumem uma dimensão preocupante, uma vez que constituem a maioria dos resíduos industriais produzidos no país, representando 57% dos 30 milhões de toneladas de resíduos industriais produzidas anualmente. A composição química da lama é mostrada no Quadro 3.2. Observa-se no quadro, grandes teores de sílica e alumina, ferro e potássio e a contaminação por arsênio e sulfuretos. Observa-se, também, a razão molar Si/Al (SiO_2 / Al_2O_3) de 5,5 , razão sugerida por Davidovits para a fabricação de cimento geopolimérico. As amostras estudadas foram produzidas utilizando parâmetros conforme apresentado no Quadro 3.3. Inicialmente a lama passou por um processo térmico a uma temperatura de 950^oC por 2 horas para aumentar sua reatividade por desidroxilação. (TORGAl *et al.* 2007).

Tabela 3.6 – Análise química da lama.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	SO_4	TiO_2	As	Outros óxidos
53,48	16,66	12,33	7,65	0,62	1,27	3,10	1,39	1,28	2,22

Fonte: TORGAL *et al*. 2007.

Quadro 3.2 – Composições analisadas com recursos raios X.

	Composição					
	C10	C108	C124	C126	C129	C142
Percentagem de hidróxido de cálcio	10	22,5	10			
Razão mássica silicato de sódio/hidróxido de sódio	2,5:1		5:1	2,5:1		
Concentração do hidróxido de sódio	16M	14M	16M	24M		
Razão activador/ligante	1:1					
Razão agregado/ligante	2			1	0	1,5
Tipo de agregado	Areia xisto				-	granito
Água extra/massa agregados+ligante	4%			1,8%	0	2,9%
Razão atómica H_2O/ Na_2O	13,4	14,6	15,3	10,3	9,7	10,8
Resistência à comp.(MPa)						
1d	21,8	10,4	3,0	37,8	20,1	47,9
3d	-	-	-	48,9	23,2	54,2
7d	29,6	18,3	8,2	54,5	25,0	60,3
14d	30,2	23,6	9,6	60,1	26,3	71
28d	29,5	25	14	68	30,5	78,3
56 d	30,3	16,5	19,2	70	45,5	85,5
90 d	30	14,7	21,8	-	-	-

Fonte: TORGAL *et al.* 2007.

Ainda, segundo o autor, o ativador foi constituído por hidróxido de sódio 24M e silicato de sódio (Na_2O 8,6%, SiO_2 27,8%, Al_2O_3 0,4%) e água 63,2% na proporção de 1: 2,5. O traço utilizado de lama, agregado e ativador alcalino foi 1,5: 1: 1. Os agregados, lamas e hidróxido de cálcio foram misturados antes da adição de silicato de sódio. Nas análises de DRX, realizadas após 56 dias de cura, foi possível identificar nos picos do espectro a presença de quartzo, muscovita, flugopida e silicato de cálcio hidratado (CSH) (Fig. 3.15). Assim, concluíram que os ligantes obtidos pela ativação da lama da Panasqueira não apresentaram espectro DRX típicos aos geopolímeros (devido a seu caráter amorfo), sendo a microestrura bastante influenciada pela porcentagem de hidróxido de cálcio utilizada. A análise microestrutural confirma que existe uma fase aluminossilicatada que caracteriza ligantes geopoliméricos. (TORGAl *et al.* 2007).

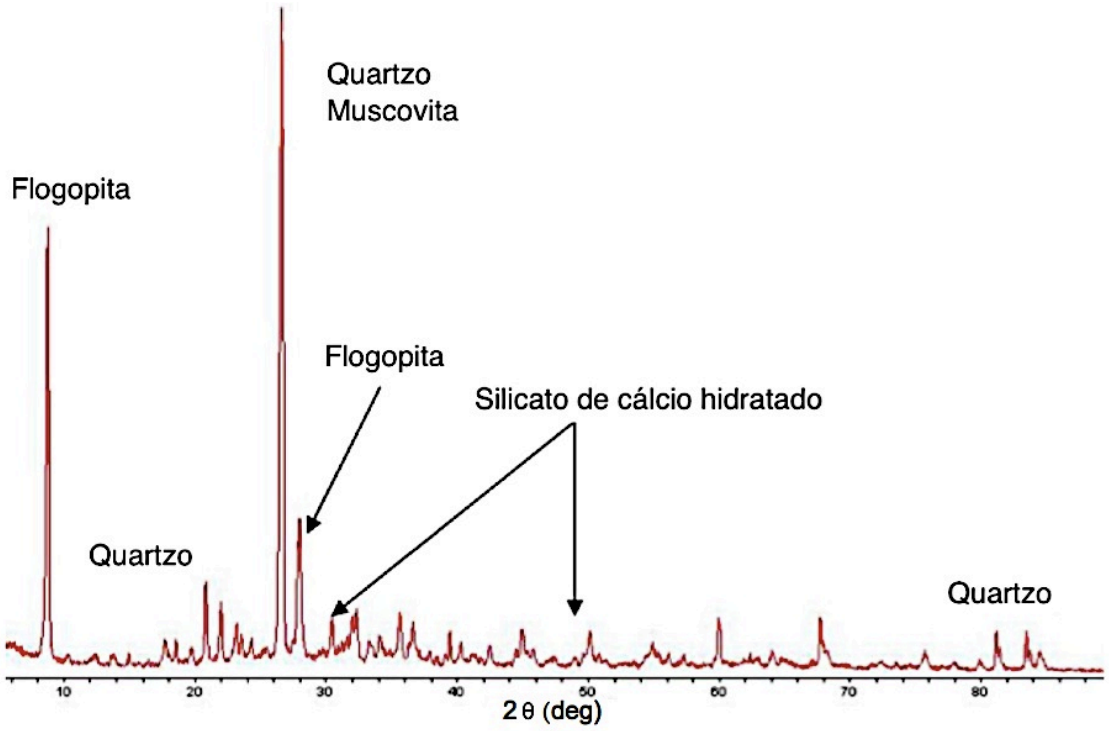

Figura 3.15: DRX da lama. Fonte: Adaptado de TORGAL *et al*. 2007.

Torgal (2005) estudou a resistência à compressão de argamassas produzidas através da ativação alcalina das lamas da Panasqueira, com o uso do hidróxido de sódio como ativador e conseguiu bons resultados. Os resultados mostram que a resistência à compressão é inversamente proporcional a relação atômica água / sódio. A lama e a areia devem ser previamente misturadas antes de adicionar o ativador conforme sugerido por Pinto *et al.* (2002) para a obtenção de melhores resultados. Para os ensaios de resistência à compressão Torgal utilizou a norma ASTM C109 com corpos de provas (CP) nas dimensões 50 x 50 x 50 mm^3. Os CP de argamassas foram mantidos nas formas por 24 horas até serem desmoldados e curados em temperatura ambiente por 6 dias até o ensaio de compressão. A maior resistência à compressão foi de 30,9 MPa com ativadores compostos (hidróxido de sódio 16M e o hidróxido de cálcio no teor de 10%) aos 7 dias de idade. A relação mássica de silicato de sódio e hidróxido de sódio foi de 2,5: 1 conforme descrito por Hardijito *et al.* (2004) e uma razão SiO_2 / Na_2O de 1,34 dentro do intervalo sugerido por Bakharev (1999) que é de 1 a 1,5 e também dentro do proposto por Davidovits (1982) abaixo de 1,78.

3.2.3.7 Ativação de lamas residuais de granito

Os resíduos / lamas de granito são obtidos a partir das operações de serragem, corte e polimento e juntas estas operações produzem aproximadamente 0,1 m^3 por cada tonelada de rocha transformada (INETI, 2001). Parece não existir muitos trabalhos sobre a ativação de lamas de granito. Suspeita-se que ativação de minerais naturais, incluindo resíduos, pós e lamas de granito, ainda tem sido muito pouco explorada ou pouco publicada, provavelmente devido à estabilidade química das fases presentes.

Xu e Deventer (2000) investigaram a ativação alcalina de 16 minerais naturais contendo aluminossilicatos com o objetivo de determinar o efeito das propriedades do mineral na resistência à compressão do geopolímero sintetizado. Os minerais estudados apresentaram um certo grau de dissolução em soluções alcalinas concentradas, em geral uma maior extensão de dissolução em NaOH que em KOH (exceto no caso da sodalite). Minerais com maior extensão de diluição demonstram melhor resistência à compressão após polimerização. O uso de KOH ao invés de NaOH favorece a ativação alcalina para os casos estudados. Stilbite na presença de KOH mostrou alta resistência à compressão na ordem de 18 MPa. O estudo mostrou que uma ampla gama de minerais naturais de Al-Si pode servir como fonte de materiais potenciais para a síntese de geopolímeros. Entretando os mecanismos envolvidos neste processo são extremamente complexo e ainda exige muita pesquisa.

Medonça (2007), investigou a ativação alcalina de resíduos industriais, dentre eles, lamas do corte e polimento de granito. O autor afirma que a ativação é influenciada pelo grau de refinamento dos grãos, pela composição dos ativadores e pelo processo de secagem. Ainda segundo Mendonça, o material lama de granito apresenta características interessantes para o processo geopolimérico. No entanto, não foi obtido sucesso na ativação do resíduo. A composição química da lama de granito estudada é apresentada na Tabela 3.7. Como pode ser observado, o elevado teor de óxido de ferro e de óxido de cálcio, é justificado pelo desgaste de ferramentas e pelo uso de cal no processo de lubrificação durante a etapa de corte da pedra. A Tabela 3.8 apresenta os valores das razões molares,

importantes parâmetros para a ativação alcalina.

Tabela 3.7 – Composição química da lama de granito estipulada pela FRX.

SiO_2 / Al_2O_3 (3,3 a 4,5)	Na_2O / SiO_2 (0,20 a 0,48)	Na_2O / Al_2O_3 (0,8 a 1,6)
4,28	0,23	0,05

Fonte: MENDONÇA, 2007.

Tabela 3.8 – Razões molares relevantes da lama de granito.

Óxidos	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	CaO	K_2O	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	P.R
% (peso)	12,8	0,14	0,89	9,02	2,62	0,24	51,3	12,0	2,14	2,76	5,4

Fonte: Mendonça, 2007.

A Fig. 3.16 mostra o espectro de raios X da lama, destacando a presença de fases cristalinas. Observa-se no material estudado, além de quartzo e feldspatos, presença bem destacada da fase micácea, a lepidolite, de estrutura cristalina. A distribuição granulométrica da lama apresentou a seguinte característica: 69% entre (2 e 63) μm e 50% das partículas com diâmetro inferior a 4,67 μm (D_{50}). Mendonça (2007) estudou as lamas de granito em três experimentos diferentes.

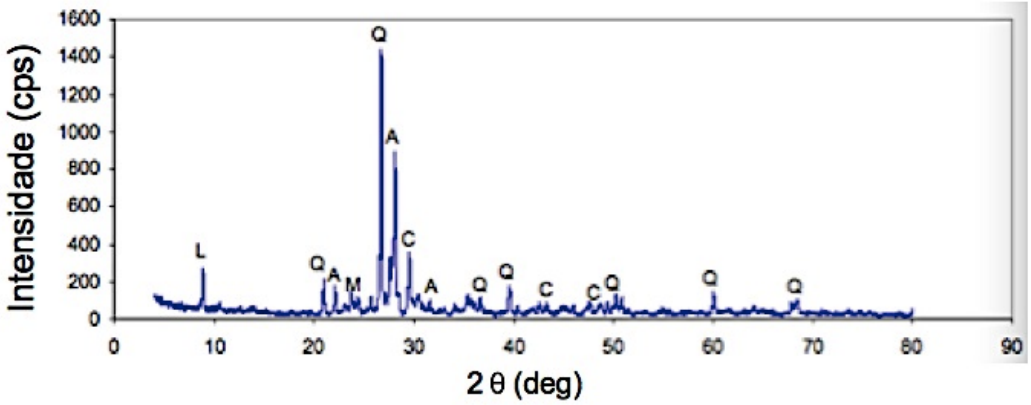

Figura 3.16: DRX da lama de granito (Q - Quartzo, L - Lepidolite, C – Calcite, M – Microclina, A – Albite - Fonte: Adaptado de Mendonça, et al. 2007.

Em um primeiro experimento, no processo de síntese, foi utilizado a lama de granito como recebido das empresas (marmorarias) e como ativadores: i) simples: hidróxido de sódio (NaOH) nas concentrações molares de 5M e 15M e o de silicato de sódio (Na_2SiO_3), e, ii) composto: NaOH e Na_2SiO_3. Foram testados

também 3 condições na relação água / sólido. As amostras foram produzidas em moldes redondos de (ϕ 2,0 x 5,8) cm e curadas à temperatura ambiente. A dificuldade na prática em estabelecer o limite da quantidade do ativador e a razão ativador/lama. Das amostras produzidas a que qualitativamente melhor endureceu foi a com NaOH (15 mol) e relação ativador / lama igual a 3. Os resultados alcançados para as demais amostras não foram muito bem sucedidos. O resultado é devido ao elevado grau de cristalinidade da lama de granito. (MENDONÇA, 2007).

Em um segundo experimento, no processo de síntese, foi utilizado a lama de granito como recebido das empresas (marmorarias), passado por um processo de calcinação a 750°C por 2 horas e a 800°C por 4 horas, e os mesmos ativadores do primeiro experimento. As amostras foram produzidas em moldes redondos de (ϕ 3,0 x 4,9) cm e curadas à temperatura ambiente e ao forno. O desempenho de algumas amostras (as que endureceram) nos ensaios de resistência à compressão foram baixos com resistências variando de 0,87 a 1,25 MPa.

Em um terceiro experimento, no processo de síntese, a lama foi utilizada nas mesmas condições do segundo experimento, mas na condição de material inerte, e os mesmos ativadores do primeiro experimento. As amostras foram produzidas em moldes redondos de (ϕ 3,0 x 4,9) cm e curadas à temperatura ambiente, e ao forno. O desempenho de algumas amostras (as que endureceram) nos ensaios de resistência à compressão foram baixos com resistências variando de 8,41 a 17,87 MPa.

Severo *et al.* (2013) ativou resíduos do corte de granito e do beneficiamento do caulim calcinado a 650°C com hidróxido de sódio (NaOH) e utilizou poliacrilato de amônio (NH_4OH) como dispersante. A seguir pode ser visto na tabela 3.9 as variações dos teores de resíduos nas três amostras.

Tabela 3.9 – Teores dos resíduos nas amostras

Amostras	RCFC (%)	RCG (%)	RG (%)	Água (%)
A	17	17	66	32,5
B	17	66	17	35
C	66	17	17	32,5

RCFC – resíduo de caulim fino calcinado, RCG – resíduo de caulim grosso, RG – resíduo de granito

Fonte: Adaptada de Severo, 2013.

Os corpos de prova (CP) foram curados a 100°C e a temperatura ambiente, ambos por 3 dias e envolvidos no filme plástico. A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) apresentou altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 e a presença de Fe_2O_3 e CaO devido ao processamento do resíduo do granito. A DRX mostrou que as fases cristalinas se mantiveram. Para a determinação da resistência à compressão simples foram moldados corpos de provas 2,5 x 5 cm (diâmetro x altura). Foi observado que com uma maior quantidade de caulim mais fino no traço, diminui a porosidade e obtém-se melhores resultados de compressão simples, chegando em até 3,1 MPa. Portanto, podem ser produzidos geopolímeros com estes resíduos e o material pode ser utilizado em bloco de alvenaria estrutural. (SEVERO *et al.* 2013).

Santos (1998) produziu compostos a partir de lodos provenientes dos resíduos de marmorarias. Os resíduos foram ativados com silicato de sódio (aglutinante), por meio de densificação por pressão, consequentemente menos poroso e obtiveram-se pastas e argamassas. O material foi sinterizados em temperaturas de 1050 e 1110 ^{o}C obtendo resistência à compressão simples de 63,9 MPa (639 kg/cm^2) indicando uma possível utilização do produto obtido nas áreas de pavimentação e revestimento, porém devem ser realizados ensaios complementares de caracterização para otimizar o processo de produção.

3.3 Granito

São apresentadas a seguir as considerações gerais, propriedades e composição do granito. Também apresenta informações sobre o granito Cinza Corumbá.

3.3.1 Considerações gerais

Os granitos são rochas ornamentais e de revestimentos extraídos da natureza em forma de chapas (placas) ou blocos. Podem ser cortadas de diferentes formas e processado para sua comercialização através de esquadrejamento, polimento e lustro. (COSTA *et al.* 2013).

No ano de 1930 iniciaram-se as extrações de rochas ornamentais na região de Cachoeira do Itapemirim localizada no estado do Espírito Santo, onde ocorre uma extração expressiva de rochas ornamentais na região sudeste do país, nesta região também ocorrem processos de beneficiamento do granito (desmembramento dos blocos em chapas, acabamento superficial das chapas, polimento, apicoamento, flameamento e recorte das chapas). Na região norte do estado do Espírito Santo também ocorre uma grande extração de granitos. (SPÍNOLA, 2012).

A sua principal utilização é na construção civil. As rochas ornamentais podem ser polidas, usadas superficialmente como decoração, nas etapas de acabamento como em revestimento interno e externo, pias, mesas, dentre outras. As semi-ornamentais (Fig. 3.17) também tem seu uso decorativo, mas não são polidas (VARGAS *et al*. 2001).



Figura 3.17: (a) rocha ornamental de granito), (b) rocha semi-ornamental de granito - Fonte: VARGAS, 2001.

Durante o período da colonização do Brasil pelos portugueses foram utilizados granitos não polidos na construção civil. Eram utilizados em colunas de prédios, molduras de janelas, escadas dentre outras aplicações. (COSTA *et al.* 2013).

O consumo e a produção de granito no Brasil são bem superiores do que em outros países e teve um crescimento destacado nas ultimas décadas (VARGAS *et al*. 2001). O segmento se apresenta como muito promissor, além de promover o crescimento econômico no Brasil. Porém, acarreta graves consequências ambientais as custas dos resíduos sólidos gerados. Nas empresas brasileiras, devido à metodologia utilizada e ao atual estado tecnológico dos processos, a produção de rejeitos representa um percentual significativo de perda que atinge valores de 20% a 70% (REIS *et al.* 2007, MELLO, 2004). Chiodi Filho (2005) *apud* Moura (2006) afirma que no Brasil, o setor de rochas ornamentais gera cerca de 800.000 toneladas por ano de resíduo durante o processo de beneficiamento das rochas.

Em 2012, o Brasil era o 4º maior produtor e 7º exportador mundial de rochas ornamentais, em volume físico, 3º maior exportador de blocos de granito e de produtos de ardósia, e 8º exportador de rochas simples, de acordo com a ABIROCHA, acessado em 26/12/2014. Em 2013 a venda de rochas ornamentais brasileiras cresceu 27%. Em âmbito mundial, a comercialização de rochas brutas e beneficiadas que era de 46 milhões de toneladas em 2007, passará, segundo previsão de Montani (2007) *apud* Chiodi (2009) a 400 milhões de toneladas em 2025.

Segundo Vargas *et al*. (2001) a região sudeste, sudoeste e nordeste são fortes na produção de granito. As principais jazidas de granito no Brasil estão localizadas nos seguintes estados: Bahia, Ceará, Espírito Santo, Goiás, Rio de Janeiro e São Paulo, e é um recurso natural bastante considerado no país. Minas Gerais possui inúmeras jazidas de granito atingindo o mercado externo e interno, com elevada diversidade de modelos, preços, estruturas e cores (branco, amarelo, cinza, vermelho, rosa, verde, azul, preto). Devido aos seus diferentes minerais constituintes outras regiões ricas em “maciços granitóides” são o sudeste, sudoeste e nordeste. Os granitos possuem variadas granulações e podem ser

classificados como: quartzo-feldspáticos, feldspáticos e máficos. A Fig. 3.18 mostra a produção de granito (COSTA *et al.* 2013).



Figura 3.18 (a) explotação de matação (granito), (b) explotação de afloramento (granito). Fonte: VARGAS, 2001.

3.3.2 Propriedades / composição

Costa *et al.* (2013) menciona que as diferentes composições mineralógicas são fatores determinantes na resistência mecânica dos diversos tipos de granitos e na sua coloração. A composição mineralógica e seus arranjos, resultantes de processos ígneos, metamórficos e sedimentares, influenciam na estética e nas propriedades deste material. Ainda segundo os autores, estas rochas podem conter cristais uniformemente distribuídos ou irregulares podendo alterar a resistência à compressão e flexão, a resistência ao desgaste, a resistência ao impacto, à porosidade e consequentemente a taxa de absorção de água. O conhecimento destas propriedades é muito importante para uma correta aplicação. Sua taxa de permeabilidade pode variar entre 10^{-8} a 10^{-10} (PINTO, 2002).

3.3.3 Granito Cinza Corumbá

O Granito Cinza Corumbá é extraído do Maciço Intrusivo de Castelo, na região de Castelo no Espírito Santo, Brasil. É classificado petrograficamente como biotita monzogranito e sua caracterização tecnológica está resumida a seguir, como se pode ver em (LEÃO *et al*. 2013 , SARDOU FILHO, 2013 , ALENCAR, 2013).

As características físicas são: massa específica aparente: 2673 kg/m^3, absorção de água: (0,18 a 0,35) %, resistência mecânica à compressão uniaxial: 130,2 MPa, desgaste por abrasão (Amsler 1000mm): 1mm, coeficiente de dilatação térmica linear: 5,2 mm/m°C, porosidade aparente: (0,5 a 0,9) %, resistência à tração na flexão: 10,18 MPa, resistência mecânica à compressão uniaxial após gelo e degelo: 131,4 MPa, resistência ao impacto de corpo duro: 73 cm. Macroscopicamente, a rocha apresenta estrutura maciça, granulação média a grossa, mesococrática, de coloração acinzentada, sem alteração e fraturamento visíveis, com destaque para cristais bem desenvolvidos de álcali-feldspato levemente orientados. Microscopicamente, possui textura heterogênea, inequigranular. Os grãos são de tamanho muito variado. Em geral encontra-se pouco microfraturada e microfissurada e com alteração moderada. A composição mineral é formada principalmente por quartzo (20 - 50%), plagioclásio (23 - 30%), microclina (20 – 33%) e biotita (5 -12%). Os minerais de alteração são muscovita, clorita e sericita (<1%). Como minerais acessórios, pode apresentar zircão, titanita, pirita, apatita, allanita e minerais opacos (5%).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da ativação do granito Cinza Corumbá para a obtenção de um cimento geopolimérico foi realizado em cinco etapas. Inicialmente, após a coleta, quebra e caracterização quanto à massa específica, se obteve o granito na forma de pó. Na segunda etapa, parte do granito foi submetido a calcinação com o objetivo de avaliar a melhoria da reatividade do material. Em seguida os pós *in natura* e calcinados foram caracterizados físico e quimicamente. Na quarta etapa, foram utilizados diferentes ativadores, de forma a se identificar o reagente de melhor desempenho para obtenção de pastas (granito ativado) e argamassas geopoliméricas (areia + granito ativado). Na quinta etapa, os pós de granito foram ativados alcalinamente e curados em duas diferentes temperaturas. A análise da eficiência da ativação do granito foi realizada, tanto nas pastas como nas argamassas geopoliméricas, por meio da identificação das fases presentes e por ensaios de compressão. O fluxograma da Fig. 4.1 mostra esquematicamente as etapas do procedimento experimental, após os estudos preliminares (aquisição do granito, determinação do traço e do ativador a ser utilizado). Os estudos foram realizados em laboratórios do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET-MG (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais, Laboratório de Cerâmica, Laboratório de Mecânica dos Pavimentos e de Materiais) e no Laboratório de Ensaios Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da UFMG. Nos laboratórios da GEOSOL foram realizadas as análises de composição química.

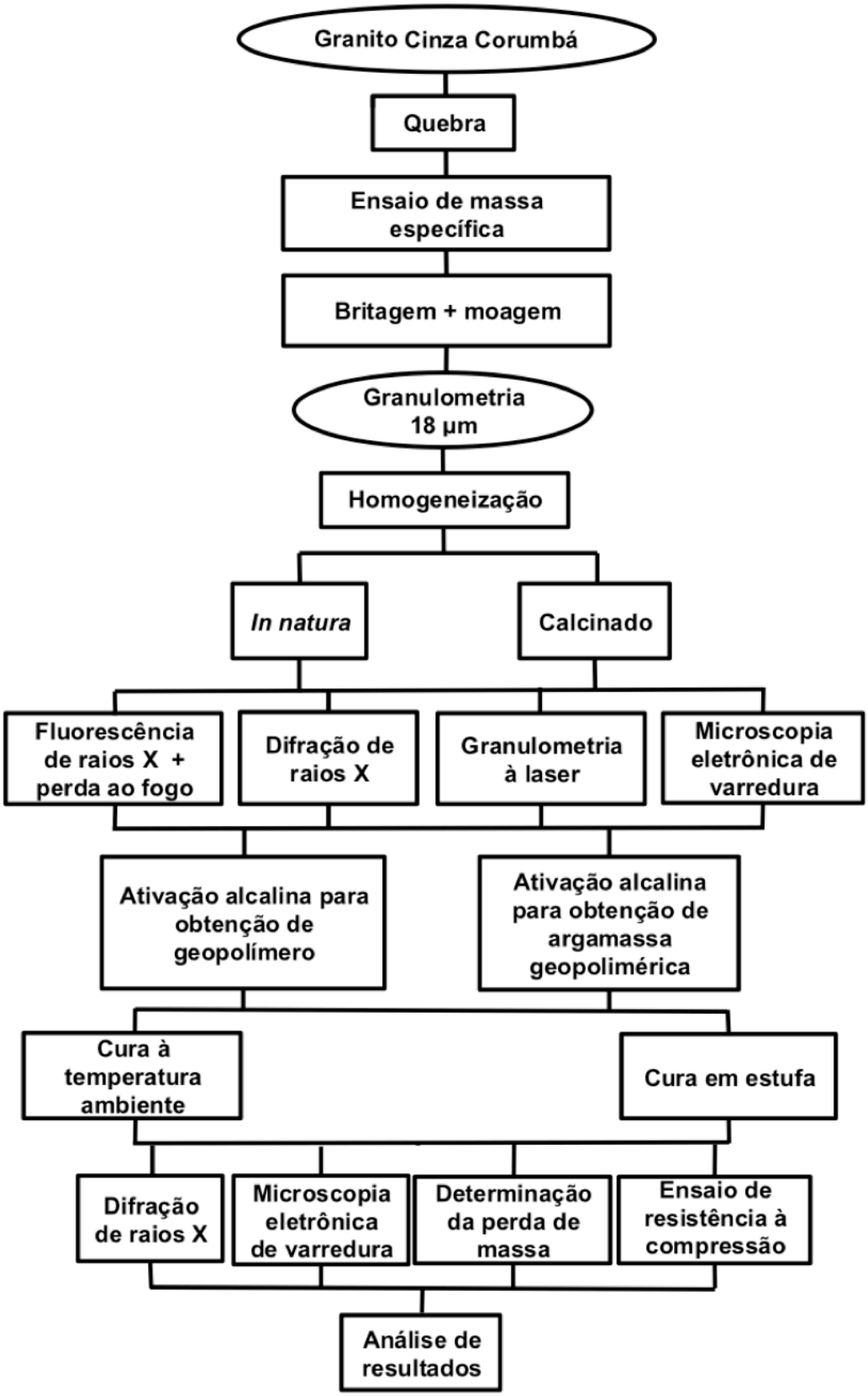

Figura 4.1: Fluxograma.

Fonte: AUTOR, 2015.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados no estudo foram:

1. como matéria prima, o granito Cinza Corumbá adquirido na marmoraria MG em Belo Horizonte cujo aspecto macrográfico é mostrado (Fig. 4.2),



Figura 4.2: Granito Cinza Corumbá obtido na Marmoraria MG em Belo Horizonte. Fonte: AUTOR, 2015.

2. como ativadores foram testados hidróxido de sódio 9M, 12M e 15M, hidróxido de potássio 9M, 15M e 18M, e silicato de sódio a 1M, 1,3M e 2M, fabricados pela equipe no padrão analítico. Também foi utilizado silicato de sódio comercial (molaridade não fornecida),

3. como agregado miúdo, para produção das argamassas geopoliméricas, foi utilizada areia natural quartzosa normatizada produzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) nas granulometrias 0,15 , 0,3 e 0,6 mm, especificadas com base no especificado para a verificação da resistência do cimento Portland.

4.2 Métodos

São apresentados a seguir os métodos utilizados: obtenção e caracterização do granito, obtenção do granito na forma de pó, calcinação, caracterização dos pós de granitos e ativação alcalina.

4.2.1 Obtenção e caracterização do granito

Inicialmente se fez uma pesquisa de mercado e na literatura sobre os granitos disponíveis para venda. Optou-se pelo Cinza Corumbá por ser um dos mais utilizados e consequentemente um dos que geram maior volume de resíduos.

O granito estudado foi adquirido no comércio de Belo Horizonte, na forma de placas e com uma das seções polida. As placas foram submetidas à limpeza utilizando um pano umedecido com água e detergente neutro. Em seguida, foram escovadas as faces não polidas das placas. Após a limpeza, o material foi quebrado em blocos de aproximadamente de 5 cm de diâmetro utilizando talhadeira / marreta (Fig. 4.3). Desse material foram retiradas amostras para determinação da massa específica do granito.



Figura 4.3: Granito Cinza Corumbá quebrado. Fonte: AUTOR, 2015.

A massa específica do granito foi obtida por meio de dois métodos. O primeiro se baseia no deslocamento de um volume de água provocado por uma determinada massa de sólido, no caso, o granito. Inicialmente foi realizada a pesagem de uma amostra seca (um bloco de granito de aproximadamente 2 cm de diâmetro), que, em seguida, foi introduzida em um frasco volumétrico (Fig. 4.4) com 400 ml de água. Fez-se, então, a medida do volume ocupado no frasco (água + granito). Dada a massa da amostra e a variação do volume do frasco devido a introdução do granito, calculou-se a massa específica do mesmo.



Figura 4.4: Frasco volumétrico e amostra. Fonte: AUTOR, 2015.

A massa específica do granito ($\rho_{granito}$) também foi avaliada utilizando a equação adaptada da norma NBR NM 53 (ABNT 2009). A norma se baseia nas massas das amostras secas (m), e submersas em água (m_a):

$$\rho_{granito} = \frac{m}{(m - m_a)} \cdot \rho_{água} \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

onde $\rho_{água}$ é a massa específica da água (1 g/cm^3). Em ambos os ensaios se utilizou uma balança de marca Bel Engineering e modelo M4102, de resolução 0,01g.

4.2.2 Obtenção do granito na forma de pó

Os blocos de granito de aproximadamente 5 cm tiveram suas dimensões reduzidas em um britador de mandíbula em aço manganês. Antes da britagem, o britador foi limpo com uma escova de aço, de forma a minimizar a possibilidade de contaminação entre uma britagem e outra. A Fig. 4.5 mostra o britador utilizado e na Fig. 4.6 é possível observar a amostra britada.



Figura 4.5: Britador de mandíbula em aço manganês. Fonte: AUTOR, 2015.

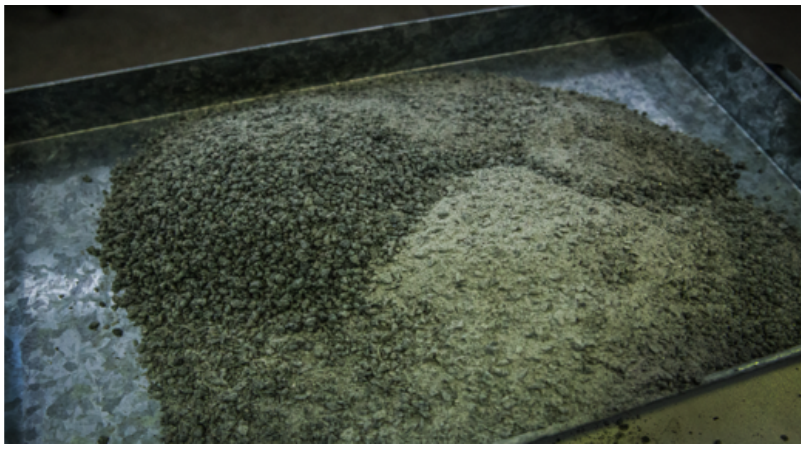

Figura 4.6: Granito Cinza Corumbá britado. Fonte: AUTOR, 2015.

Os granitos britados com a granulometria inferior a 4,75 mm foram submetidos à moagem em um moinho de bolas de porcelana (Fig. 4.7). O moinho foi limpo com água, bucha e detergente neutro antes da moagem para evitar contaminação. Foi utilizada, como padrão, uma relação material e bolas de 1: 2. A moagem se deu em duas etapas. Na primeira, o material foi moído por seis horas. Na segunda etapa, o granito foi moído por mais 15 horas até a granulometria utilizada.



Figura 4.7: Moinho de bolas de porcelana. Fonte: AUTOR, 2015.

Os processos de britagem e moagem foram realizados com um controle rigoroso para que a perda de material durante a soma dos processos de quebra, britagem e moagem fosse inferior a 10% do valor total do material. Tal controle objetivou a manutenção das características originais do granito.

Os pós de granito foram separados em dois montantes: um para ser utilizado *in natura* e o outro para ser sumetido à calcinação (Item 4.2.3). A separação se realizou segundo a técnica de quarteamento de cones (Fig. 4.8), de forma a se obter uma maior homogeneidade no material estudado.



Figura 4.8: Homogeneização de amostras. Fonte: AUTOR, 2015.

4.2.3 Calcinação

Devido a dificuldades experimentais não foi utilizada a análise termogravimétrica para a determinação da temperatura de calcinação. Foi realizado um estudo onde foram testadas diferentes temperaturas de calcinação: 400, 600, 700 e 850°C por 2h. Determinadas as condições de calcinação, parte dos granitos moídos foram mantidos em temperatura ambiente (*in natura*) e a outra metade foi calcinada à temperatura de 700°C por 2 horas. Foi utilizado um forno Magnus 40 x 20 x 20 cm com temperaturas que chegam até 1200 ^{o}C, 515 kW e 220 volts (Fig. 4.9). A Fig. 4.10 mostra os diferentes tipos de pós produzidos: *in natura* e calcinado.

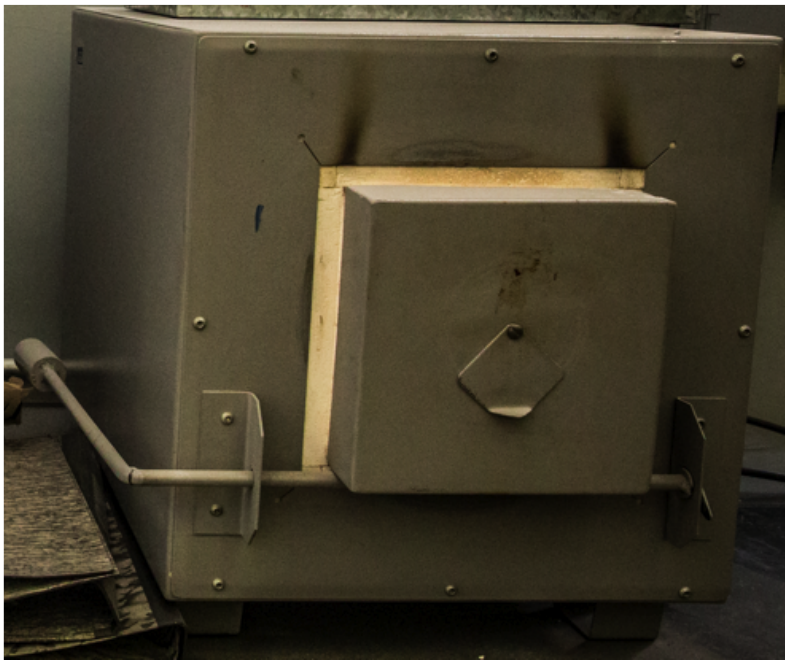

Figura 4.9: Forno para calcinação do granito. Fonte: AUTOR, 2015.

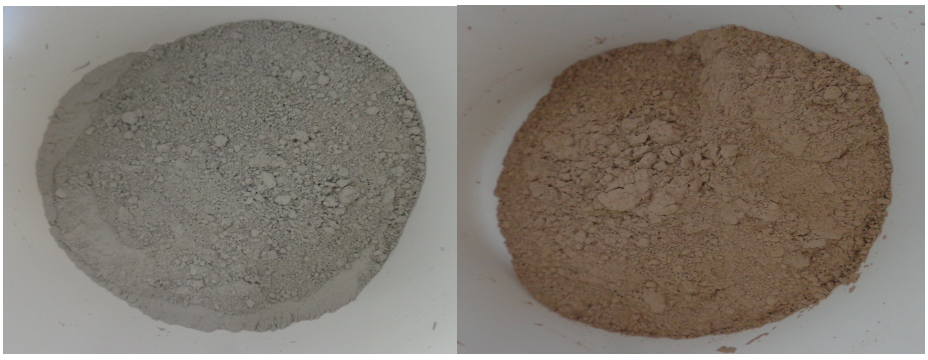

Figura 4.10: Pós de granito *in natura* e calcinado. Fonte: AUTOR, 2015.

4.2.4 Caracterização dos pós de granito

Os pós de granito *in natura* e calcinados foram caracterizados por meio da composição química, fases presentes, granulometria e microestrutura.

A composição química foi estimada por FRX e pelo ensaio de perda ao fogo. Ambos os ensaios foram realizados por uma empresa especializada em análise de composição química (GEOSOL).

As fases presentes foram identificadas por DRX. As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó, em um difratômetro de raios X de marca Shimadzu,

modelo XRD-7000 (Fig. 4.11), nas seguintes condições de operação: radiação cobre Cu Kα (35 kV / 40mA), velocidade do goniômetro de 0,02 graus em 2θ por passo, com o tempo de contagem de 0,6 segundos por passo e coletados de 5 a 80 graus em 2θ. As interpretações dos espectros obtidos foram efetuadas por padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2003).

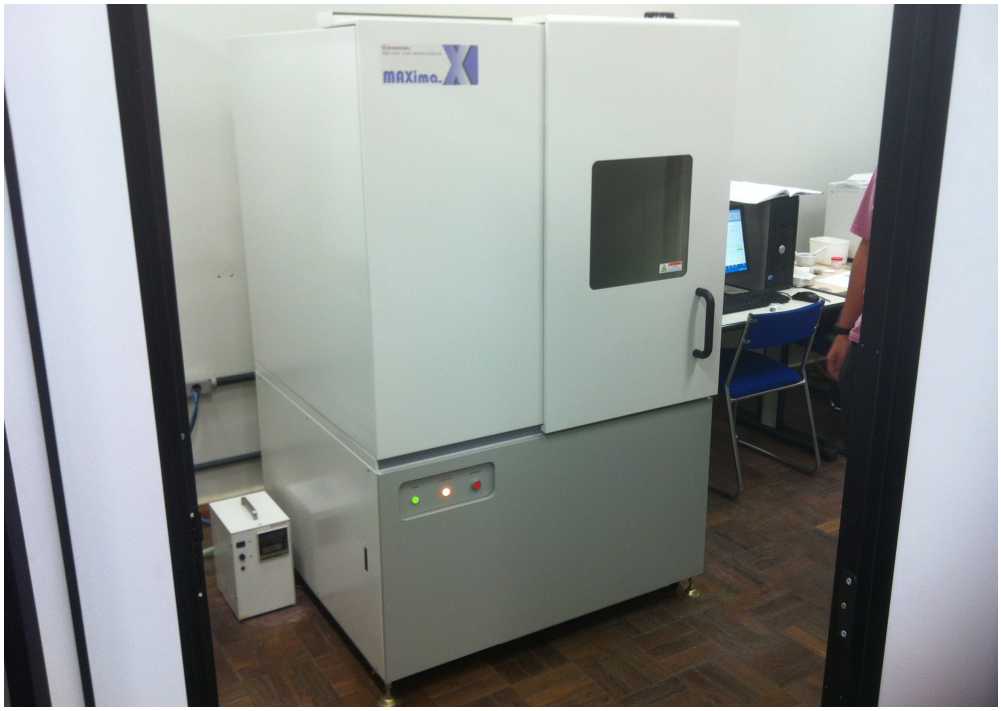

Figura 4.11: Difratômetro de raios X. Fonte: AUTOR, 2015.

Inicialmente, na caracterização granulométrica foi utilizada a técnica do peneiramento. Foram utilizadas peneiras com abertura de 600, 425, 300, 150, 75, 53, 43 e 38 μm da marca Bertel (Fig. 4.12). O peneiramento foi realizado com 500 g de pó de granito, previamente seco por uma hora à 110 ^{o}C, com diâmetro máximo de 1.18 mm. O material foi vibrado por 35 minutos na frequência de 52 Hz, tomando-se como base na NBR NM 248 (ABNT, 2003). Dificuldades no peneiramento, indicaram que a técnica não era adequada. Testes preliminares utilizando a técnica de espalhamento do feixe de laser indicaram que a técnica envolvendo laser se mostrou mais adequada. Dessa forma, a avaliação da granulometria dos pós foi realizada somente pela técnica a laser. O ensaio de granulometria por espalhamento do feixe de laser foi realizado em um aparelho CILAS 1090 que mede uma faixa granulométrica de 0.04 a 500 μm (Fig. 4.13).

Foram analisados os granitos com diamêtros inferiores a 1.18 mm.

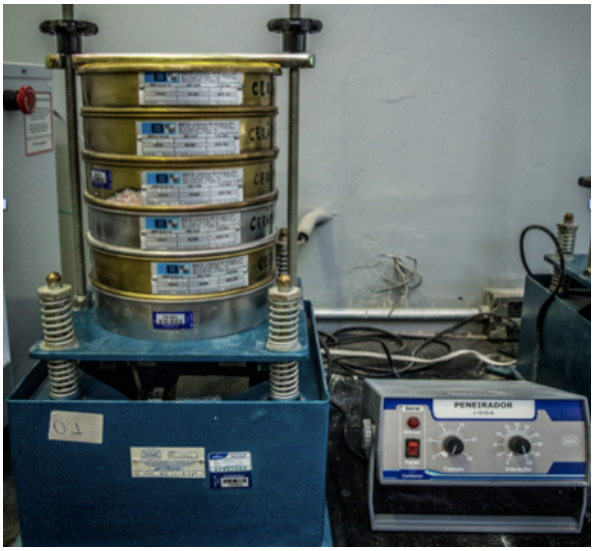

Figura 4.12: Ensaio de granulometria por peneiramento. Fonte: AUTOR, 2015.



Figura 4.13: Aparelho utilizado para ensaio de granulometria a laser. Fonte: AUTOR, 2015.

A microestrutura dos pós *in natura* e calcinado foi avaliada por imagens obtidas de MEV, em diferentes magnitudes, utilizando elétrons secundários. Os elétrons secundários fornecem imagens de topografia da superfície da amostra. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (Fig. 4.14) modelo SSX-550 Super Scan da marca Shimadzu. As amostras fraturadas foram metalizadas com ouro e operadas em alto vácuo para análise da topografia e morfologia das fases.

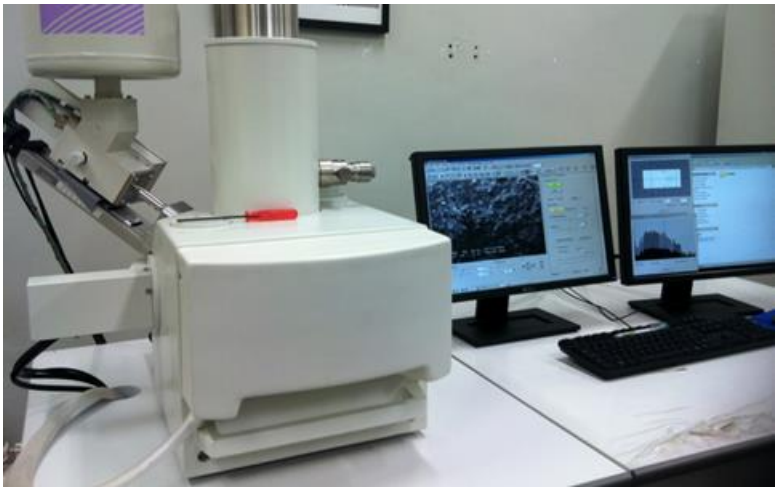

Figura 4.14: Realização do MEV nos pós calcinados *e in natura.* Fonte: AUTOR, 2015.

4.2.5 Ativação Alcalina

São apresentadas a seguir as escolhas de ativador e traço para a produção de pastas geopoliméricas.

4.2.5.1 Escolha do ativador

Testes preliminares foram realizados com o objetivo de identificar o ativador e as proporções mais adequadas para a obtenção de pastas para posteriormente produzir as argamassas. Nestes testes, foi utilizado granito com a granulometria mais grossa (na dimensão média de 86 μm, moído por 6 horas) de forma a se testar a pior hipótese. Alguns dos corpos de provas foram ativados com hidróxido de sódio 9M, 12M e 15M e outros com hidróxido de potássio 9M, 15M e 18M (Fig. 4.16). Os corpos de prova também foram ativados com silicato de sódio de padrão analítico 1M, 1,3M e 2M e com silicato de sódio comercial.

Para a pasta geopolimérica pesquisou-se, com todos os ativadores, um traço padrão que proporcionasse uma ativação com a menor quantidade de ativador possível para um endurecimento rápido. O valor obtido foi de 8g de ativador e 16g de granito (1: 2). A Figuras 4.15 e 4.16 mostram a preparação para moldagem dos CPs ativados com silicato de sódio e os corpos de prova após ativação com hidróxido de sódio e de potássio.



Figura 4.15: Preparação para moldagem dos corpos de prova ativados com silicatos de sódio. Fonte: AUTOR, 2015.



Figura 4.16: Ativação com hidróxido de sódio e de potássio na etapa de testes preliminares. Fonte: AUTOR, 2015.

Também foram testadas ativações com ativadores compostos utilizando os seguintes traços

- 1: 1: 6,7 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 9M, granito).
- 2: 1: 9,56 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 9M, granito).
- 1: 1: 6,0 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 12M, granito).
- 1: 1: 5,0 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 15M, granito).

- 1: 2: 8,6 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 15M, granito).

4.2.5.2 Escolha dos traços

Os resultados preliminares permitiram selecionar o silicato de sódio industrializado como ativador utilizado para produção de pastas e argamassas geopoliméricas. Com este ativador foram testados traços sugeridos na literatura: 2: 1 e 1,82: 1 (granito e ativador) para a ativação do granito e obtenção de pastas, foram ativadas cinzas volantes com hidróxido de sódio e hidróxido de sódio + silicato de sódio com este traço (LIVI, 2013). Posteriormente, foram testados os seguintes traços:

- 2,13: 1 (granito e ativador).
- 4,33: 1 (granito e ativador).
- 3,92: 1 (granito e ativador).

Nas argamassas geopoliméricas, foram testados traços sugeridos na literatura para ativação de lamas residuais da exploração de tungstênio: 2: 1: 1 (areia, granito, ativador) (Torgal *et al.* 2005) e 1,5: 2: 2 (areia, granito, ativador) (Torgal *et al.* 2007). Também foram testados os seguintes traços:

- 2,24: 1,12: 1 (areia, granito , ativador) e 2,06: 1,26: 1 (areia, granito, ativador).
- 2,67: 5,33: 1 (areia, granito , ativador) e 1,1: 2,2: 1 (areia, granito, ativador).
- 3,58: 1,79: 1 (areia, granito , ativador).

4.2.5.3 Obtenção do material ativado

Na produção das pastas e argamassas utilizou-se pós de granito *in natura* e calcinado nos traços selecionados com os resultados dos estudos descritos no Item 4.5.5.2. A mistura das pastas e argamassas foi realizada em um misturador de marca MOEMA (Fig. 4.17). Na Fig. 4.18 são mostradas as diferentes pastas produzidas com os pós *in natura* e calcinado.



Figura 4.17: Misturador utilizado. Fonte: AUTOR, 2015.



Figura 4.18: Pasta produzida com os pós *in natura* e calcinado. Fonte: AUTOR, 2015.

Foram moldados 96 corpos de provas cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura (Fig. 4.19). Após a moldagem (Fig. 4.20) os granitos ativados (pastas) e as argamassas, produzidas com os pós *in natura* e calcinado, foram curados em duas situações distintas. Metade das amostras foi curada à temperatura ambiente e a outra em estufa. Todas as amostras, independentemente do tipo de cura, foram curadas até a data de realização dos ensaios de compressão axial: 3, 7 e 28 dias.

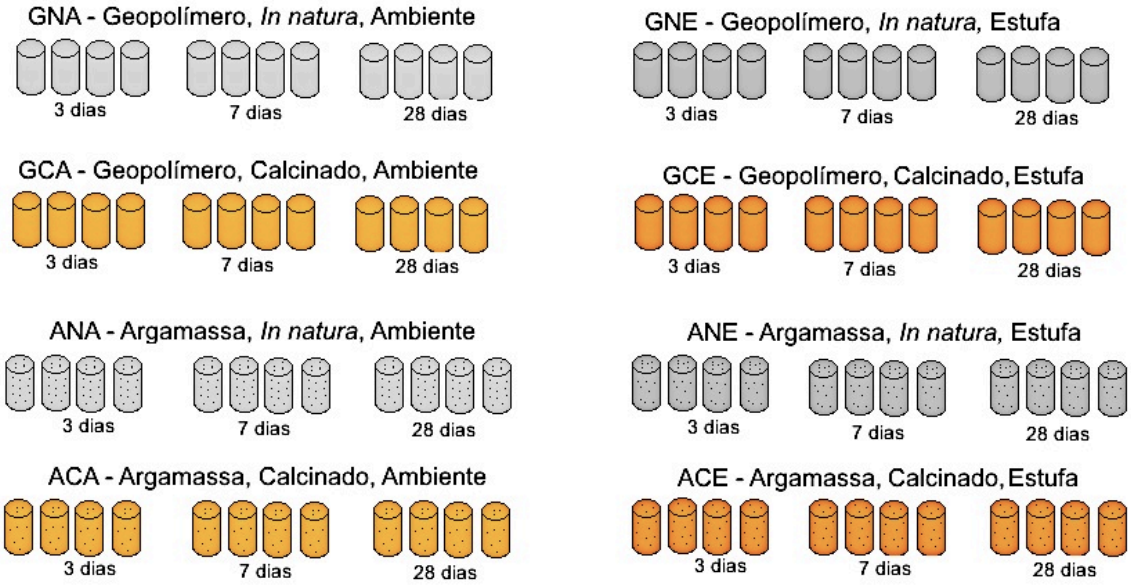

Figura 4.19: Esquema dos diferentes tipos de corpos de prova utilizados no ensaio de compressão - Fonte: AUTOR, 2015.

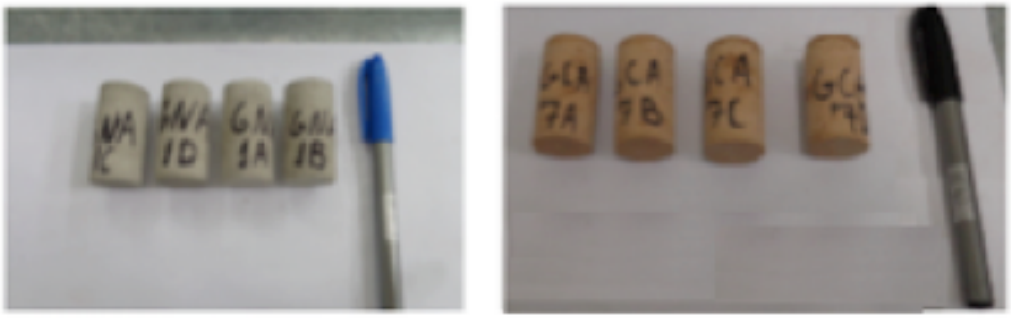

Figura 4.20: Corpos de provas das pastas com granito *in natura* e calcinado. Fonte: AUTOR, 2015.

A as amostras foram curadas em uma estufa de marca Fanem Orion 515 na temperatura de 50 ± 5 °C (Fig. 4.21), temperatura também utilizada por (ZIBOUCHE *et al*. 2009). A cura em estufa também foi utilizada por Hardijito *et al.* (2004), que afirmaram que por meio deste tipo de cura ocorre um aumento na resistência à compressão até uma certa temperatura.



Figura 4.21: Estufa para curar amostras. Fonte: AUTOR, 2015.

4.2.6 Caracterização das pastas e argamassas geopolímericas

Os produtos da ativação foram caracterizados por meio da identificação das fases presentes, microestrutura, massa específica e resistência à compressão.

A identificação das fases presentes foi realizada por DRX, visando detectar a presença de constituintes comumente presentes em geopolímeros: calcita cristalina, silicatos e aluminossilicatos complexos (amorfos ou parcialmente amorfos) e zeólitas do tipo $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$, onde o Na pode ser substituído pelo K, Mg, Ca (HILDEBRANDO *et al.* 2014). Com a difração, também se avaliou a estrutura do arranjo atômico. A DRX foi realizada no mesmo equipamento descrito no Item 4.2.3.

A análise microestrutural foi realizada por meio de MEV. A análise permitiu analisar a topografia e a morfologia das fases presentes no material ativado.

A variação de massa foi determinada considerando a média das medidas dos 4 corpos de provas, de cada tipo e idade, no estado fresco (após moldagem) e endurecido (nas idades dos ensaios). Foram calculadas a partir de medições da massa (balança de marca Bel Engineering e modelo M4102, de resolução 0,01g).

A resistência à compressão axial do material ativado foi obtida por meio de ensaios de compressão axial realizados com base na norma para cimento Portland NBR 7215 (ABNT, 1996), pois não existe uma norma específica para geopolímeros. Para o ensaio foram moldados 48 corpos de prova de pastas e 48 de argamassas nas situações *in natura* e calcinado, cura em estufa e ambiente. Foram rompidos 4 corpos de prova de cada tipo nas idades de 3, 7 e 28 dias, na prensa de marca EMIC e modelo DL-30000 (Fig. 4.22).



Figura 4.22: Ensaio de compressão axial. Fonte: AUTOR, 2015.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados, basicamente, em função das etapas descritas nos métodos empregados no trabalho.

5.1 Caracterização do Granito

Nas tabelas 5.1 e 5.2 são apresentados os dados obtidos para a determinação da massa específica do granito Cinza Corumbá por dois métodos: ensaio do frasco volumétrico e pela norma NBR NM 53 (ABNT, 2009).

Tabela 5.1: Determinação da massa específica pelo método do frasco volumétrico.

Massa (g)	Volume (ml)	Massa específica (kg / m³)
27,47	10,00	2.747,00

Fonte: AUTOR, 2015.

Tabela 5.2 – Determinação da massa específica pela norma NBR NM 53 (ABNT, 2009).

Massa seca (g)	Massa submersa em água (g)	Massa específica da água (g/cm^3)	Massa específica do granito (kg/m^3)
543,65	345,60	1,00	2.745,00

Fonte: AUTOR, 2015.

De acordo com o primeiro método utilizado, a massa específica do granito é de 2.747 kg/m^3. Pelo segundo método, é de de 2.745 kg/m^3. A diferença dos resultados é de 0,07%, indicando serem resultados similares. De acordo com a literatura especializada, a massa específica do granito Cinza Corumbá é de 2.673 kg/m^3 (IEL, 2013). Se comparado aos valores obtidos, observa-se uma diferença em torno de 2,7%, provavelmente devido às heterogeneidades comuns dos materiais naturais.

5.2 Obtenção do granito na forma de pó

Os granitos britados com a granulometria inferior a 4,75 mm foram moídos no moinho de bolas. Na primeira etapa o material foi moído por seis horas até granulometrias inferiores a 1,18 mm. Posteriormente, o granito foi moído por mais 15 horas até a granulometria média de 18 μm, de acordo com os resultados dos ensaios de granulometria descritos no Item 5.4.3. Optou-se por esta dimensão pois, segundo a literatura, cinzas volantes com granulometria média de 29,21 μm foram ativadas alcalinamente (VARGAS, 2006). Além do mais, a cinética de reação é favorecida para grãos mais finos (LOTHENBACH *et al*. 2011). O somatório das perdas nos processos de quebra, britagem, moagem e homogeneização foi de 9,3%.

5.3 Calcinação

Na Fig. 5.1 podem ser observadas as amostras dos granitos calcinados nas temperaturas de 400, 600, e 700°C por 2 horas. As amostras tratadas a 850°C fundiram parcialmente, por isso não são apresentadas. Porém na literatura existem informações de que a partir de 1.050^{o}C os minerais constituintes dos lodos provenientes dos resíduos de marmorarias começam a fundir (SANTOS, 1998), e de que a fusão do granito ocorre em temperaturas entre 1.215 a 1.260^{o}C (LARSEN, 1929).



Figura 5.1: Aspecto macrográfico das amostras calcinadas por 2h em diferentes temperaturas. Fonte: AUTOR, 2015.

Observa-se que em função da temperatura se tem uma variação na tonalidade da cor no granito, indicando a ocorrência de reações químicas ou físico-quimicas. Santos (1998) também observou mudança na coloração ao calcinar lodos provenientes de resíduos de corte em marmorarias. Lacerda *et al.* (2008)

observaram mudança de coloração ao calcinar argilas pozolânicas. Optou-se por adotar a temperatura de 700°C por 2h, pois a análise macrográfica dos granitos mostrou que nesta temperatura ocorreu uma maior alteração na cor dos pós, o que poderia caracterizar a ocorrência de uma reação química mais extensa. Além disso, de acordo com a literatura, com esse procedimento se obtém um material com maior reatividade e amorficidade (GRANIZO, 1998). No trabalho de Hildebrando *et al.* (2014) foi utilizado caulim calcinado neste mesmo tempo e temperatura. Temperatura um pouco inferior do que a utilizada por Mendonça (2007) em seu trabalho (lodo de granito calcinado a 750 ^{o}C por 2 horas).

5.4 Caracterização dos pós de granito

Os diferentes tipos de pós de granito (*in natura* e calcinado) foram caracterizados por meio da composição química, identificação de fases presentes, análises granulométrica e microestrutural.

5.4.1 Composição química

Na tabela 5.3 são apresentados os resultados referentes à composição química do granito Cinza Corumbá obtidos por FRX. Identifica-se, majoritariamente, a presença de sílica e alumina na composição do granito *in natura* e calcinado. A sílica e alumina são elementos básicos para a ativação do granito

Tabela 5.3 – Composição química do granito Cinza Corumbá obtida por FRX .

Óxido	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	P_2O_5	Na_2O	K_2O	MnO
Granito *in natura (%)*	67,8	14,5	4,32	2,41	1,02	0,82	0,3	2,999	5,71	0,05
Granito calcinado (%)	68,2	14,5	4,35	2,45	1,04	0,82	0,3	2,288	5,66	0,06

Elemento	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	P	Na	K	Mn
Granito *in natura (%)*	31,8	7,72	3,02	1,72	0,61	0,49	0,131	2,13	4,74	0,04
Granito calcinado (%)	32	7,71	3,04	1,75	0,63	0,49	0,126	2,15	4,7	0,1

Fonte: AUTOR, 2015.

Observa-se, que a calcinação não alterou a composição química do material. Praticamente 40% do material, tanto *in natura* quanto calcinado, é composto de sílica e alumina, sendo a razão Si / Al para ambos é de aproximadamente 4,2, valor dentro da faixa recomendada para execução de ligantes geopoliméricos (2,05 a 5,57), segundo Davidovits (2005). A razão molar de SiO_2 / Al_2O_3, calculada tanto na amostra *in natura* quanto na calcinada corresponde a aproximadamente 4,7, valor dentro do intervalo proposto pela literatura, que afirma que as razões molares ideais para a produção de geopolímeros variam de 3,0 a 5,5 (DAVIDOVITS, 1982).

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados do ensaio de perda ao fogo das amostras *in natura* e calcinada

Tabela 5.4 – Resultado do ensaio de perda ao fogo

Identificação das amostras	Percentual da perda ao fogo %
Amostra 1 (Granito *in natura*)	0,45
Amostra 2 (Granito *in natura*)	0,49
Amostra 1 (Granito calcinado)	0,31
Amostra 2 (Granito calcinado)	0,29

Fonte: AUTOR, 2015

O resultado de perda ao fogo das amostras *in natura* foi de aproximadamente de 0,5%, enquanto o das amostras calcinadas foi de aproximadamente 0,3%, ou seja, resultados similares. Isto indica que as amostras possuem baixo teor de material volátil, pois uma maior porcentagem de perda de massa ocorre em materiais de alto teor volátil (SOARES, 2010).

Os resultados indicam que o processo de calcinação dos pós de granito a 700ºC por 2 horas alterou a coloração. A composição química do granito *in natura* praticamente não foi alterada após o processo de calcinação.

5.4.2 Identificação das fases presentes

O difratograma de raios X dos pós de granito calcinado e *in natura* indicam que os materiais são predominantemente cristalinos (Fig. 5.2 e 5.3). Os cálculos fornecidos pelo softaware XRD - Crystallite do equipamento Shimadzu XRD - 7000 mostraram que houve uma perda da cristalinidade na ordem de 5%, passando a cristalinidade de 89% (pó *in natura*) para 84% (pó calcinado). Os picos de cristalinidade observados seriam devido, principalmente, à presença de quartzo (SiO_2), muscovita ($H_2KAl_3SiO_{12}$), biotita ($K(Mg,Fe)_3(OH,Fe)SiO_{10}$), microclina ($KAlSi_3O_8$), plagioclásio ($NaAlSi_3O_8$ e $CaAlSi_3O_8$) e minerais da família feldspato. De acordo com a literatura, esses minerais são os constituintes dos granitos (Item 3.3.3). Os resultados, também, permitem identificar uma maior variação da intensidade nos picos de quartzo próximo a 27 e 50° 2θ, igual quando se compara o granito *in natura* e calcinado .

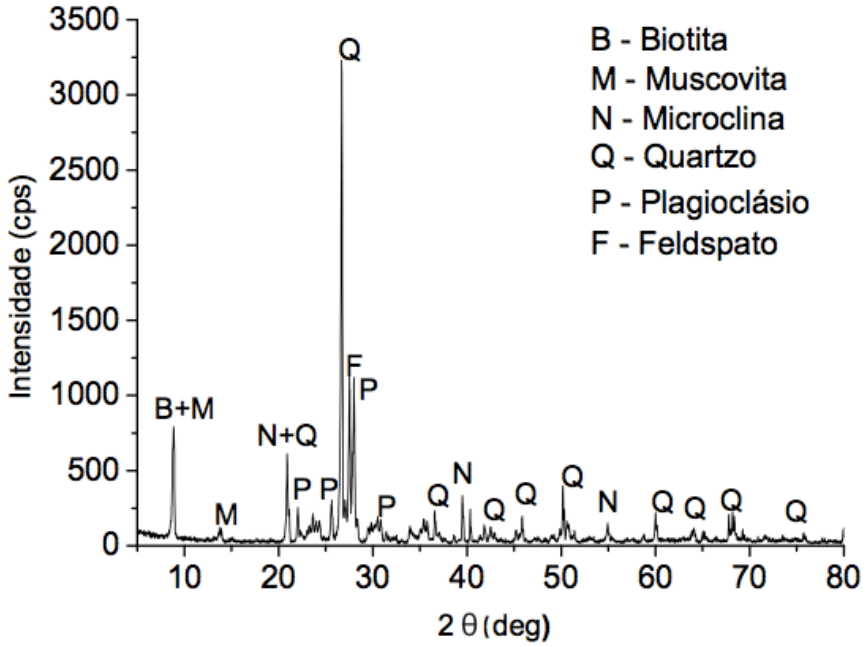

Figura 5.2: Gráfico: resultado de DRX da amostra *in natura.*
Fonte: AUTOR, 2015.

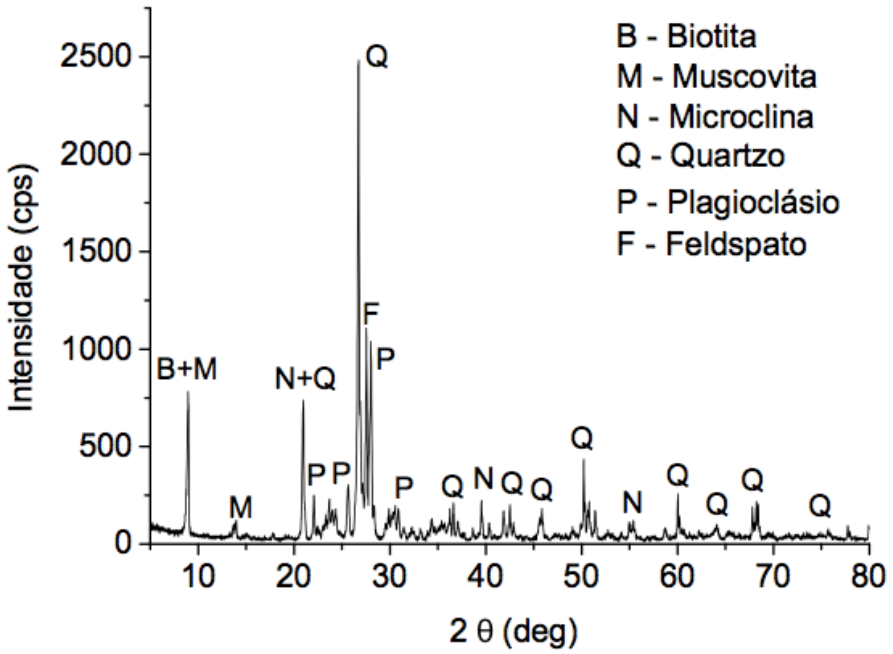

Figura 5.3: Gráfico: resultado de DRX da amostra calcinada. Fonte: AUTOR, 2015.

5.4.3 Análise granulométrica

Os resultados da análise granulométrica por peneiramento do granito após 6 horas de moagem são apresentados na Tabela 5.5 e na Fig. 5.4. O diâmetro máximo da amostra analisada é de 1,18 mm. Verifica-se que 90% das partículas passaram na peneira de 425 µm, em torno de 50% do material passou na peneira de 150 µm e pouco mais de 10% do material passou na peneira de 75 µm. Durante o peneiramento observou-se a aglomeração dos pós de granito. De acordo com a literatura, a técnica de ensaio granulométrico por peneiramento é utilizada principalmente para medir amostras com frações mais grossas como areia de 0,06 a 2 mm e pedregulho de 2 a 60 mm (JÚNIOR *et al.* 2013). O peneiramento a úmido é recomendado para granulometrias inferiores a 150 µm por ser mais eficiente.

Tabela 5.5 – Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 6 horas, obtida pela técnica do peneiramento.

#(µm)	#(Mesh)	Peso Retido	(%) Retida	(%) Ret Acum.	(%) Passa
600	28	19,29	3,86	3,86	96,14
425	35	21,48	4,30	8,15	91,85
300	48	47,73	9,55	17,70	82,30
150	100	180,23	36,04	53,74	46,26
75	200	172,54	34,51	88,25	11,75
53	270	46,21	9,24	97,49	2,51
43	325	10,7	2,14	99,63	0,37
38	400	0,33	0,07	99,70	0,30
Fundo		0,18	0,04	99,73	0,27

Fonte: AUTOR, 2015.

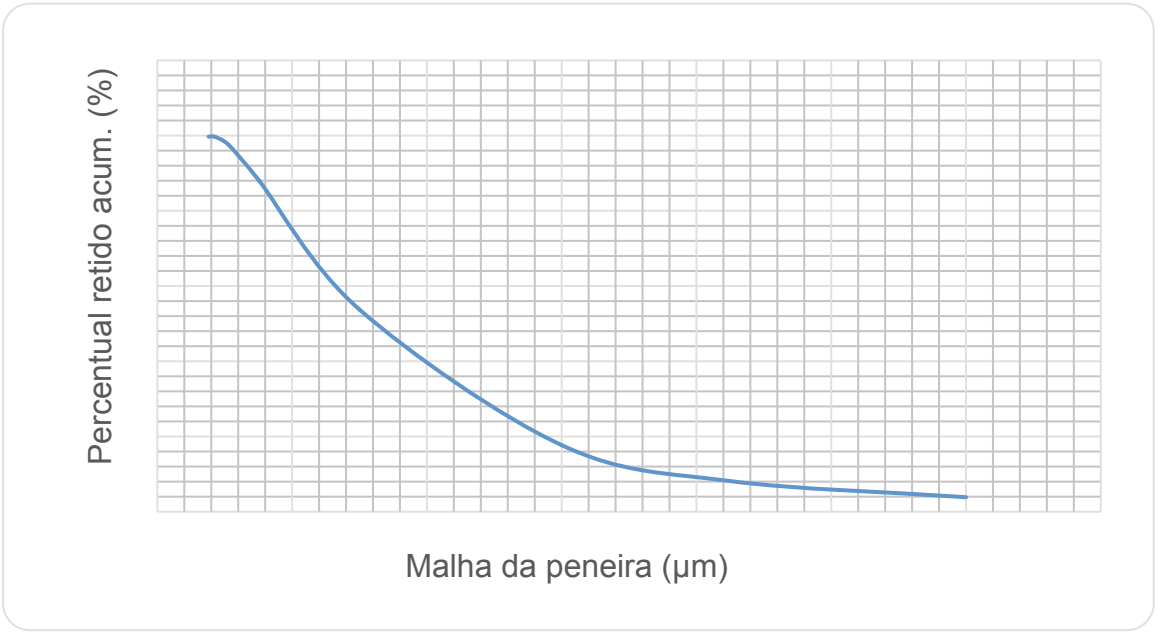

Figura 5.4: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 6 horas, obtida pela técnica do peneiramento. Fonte: AUTOR, 2014.

Foram submetidos ao ensaio de granulometria granitos abaixo de 75 µm. Os resultados de granulometria obtidos no ensaio de espalhamento do feixe laser são apresentados na Fig. 5.5. Os dados mostram que 10% das partículas apresentam diâmetro inferior a 5,47 µm, 50% inferior a 52,14 µm, e 90% menor que 220,49 µm. O diâmetro médio do granito é 86,76 µm.

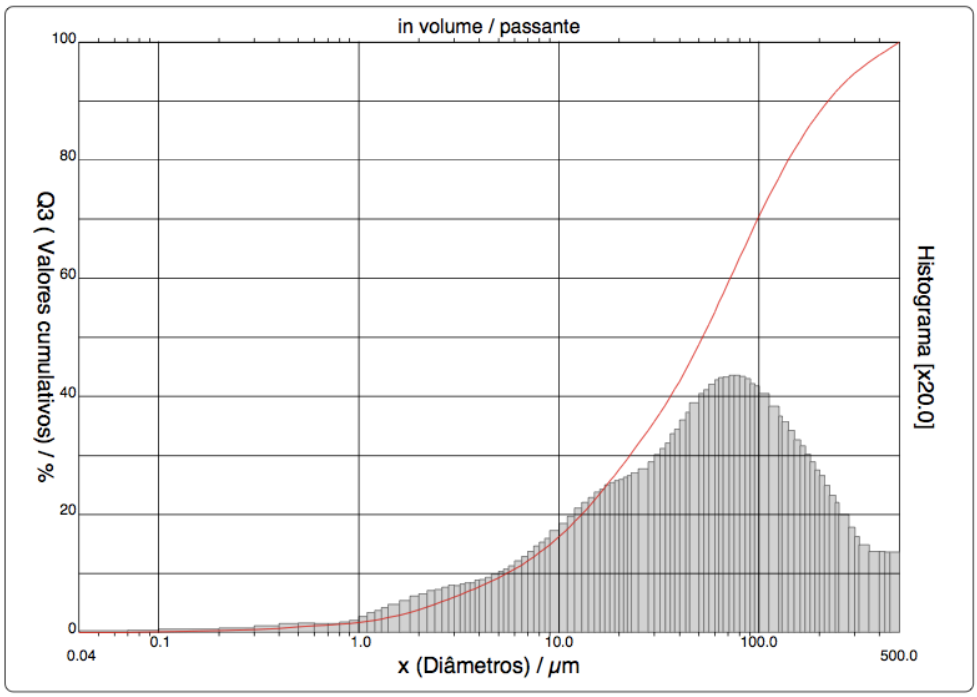

Figura 5.5: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 6 horas, obtida pela técnica de espalhamento do feixe de laser. Fonte: AUTOR, 2015.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores obtidos no ensaio de granulometria à laser, após diferentes tempos de moagem do material. Foram necessárias 21 horas de moagem para se obter o granito no tamanho desejado: diâmetro médio de aproximadamente 18 µm. A Fig. 5.6 mostra a distribuição granulométrica do material submetido à moagem por 21 h.

Tabela 5.6: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por diferentes horas, obtida pela técnica de espalhamento do feixe de laser.

tempo de moagem (hs)	diâmetro 10%	diâmetro 50%	diâmetro 90%	diâmetro médio
06:00	5,47	52,14	220,49	86,76
12:45	2,76	18,47	65,94	27,65
15:00	2,61	15,9	58,74	25,15
17:00	2,42	13,7	52,41	21,19
19:00	2,34	13,03	48,39	19,71
20:00	2,28	12,7	47,47	19,28
21:00	2,14	11,9	46,18	18,42

Fonte: AUTOR, 2015

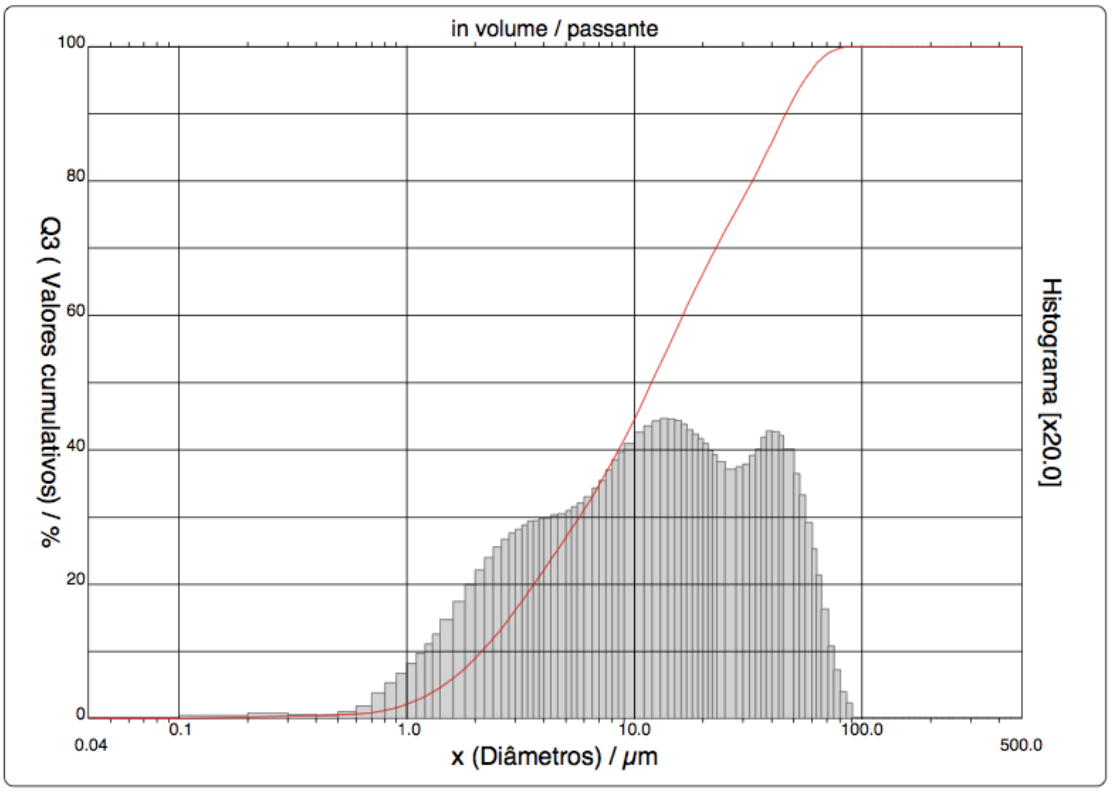

Figura 5.6: Análise granulométrica da amostra de granito Cinza Corumbá moída por 21h, obtida pela técnica de espalhamento do feixe de laser. Fonte: AUTOR, 2015.

5.4.4 – Análise microestrutural

Nas Fig. 5.7 e 5.8 podem ser visualizadas imagens obtidas por MEV dos pós calcinados e *in natura.* Nota-se uma maior aglomeração do pó na amostra do pó calcinado. É possível observar que o formato dos grãos do pó, nas duas condições, é semelhante, o que indicaria que o processo de preparação do pó produziu um material homogêneo.

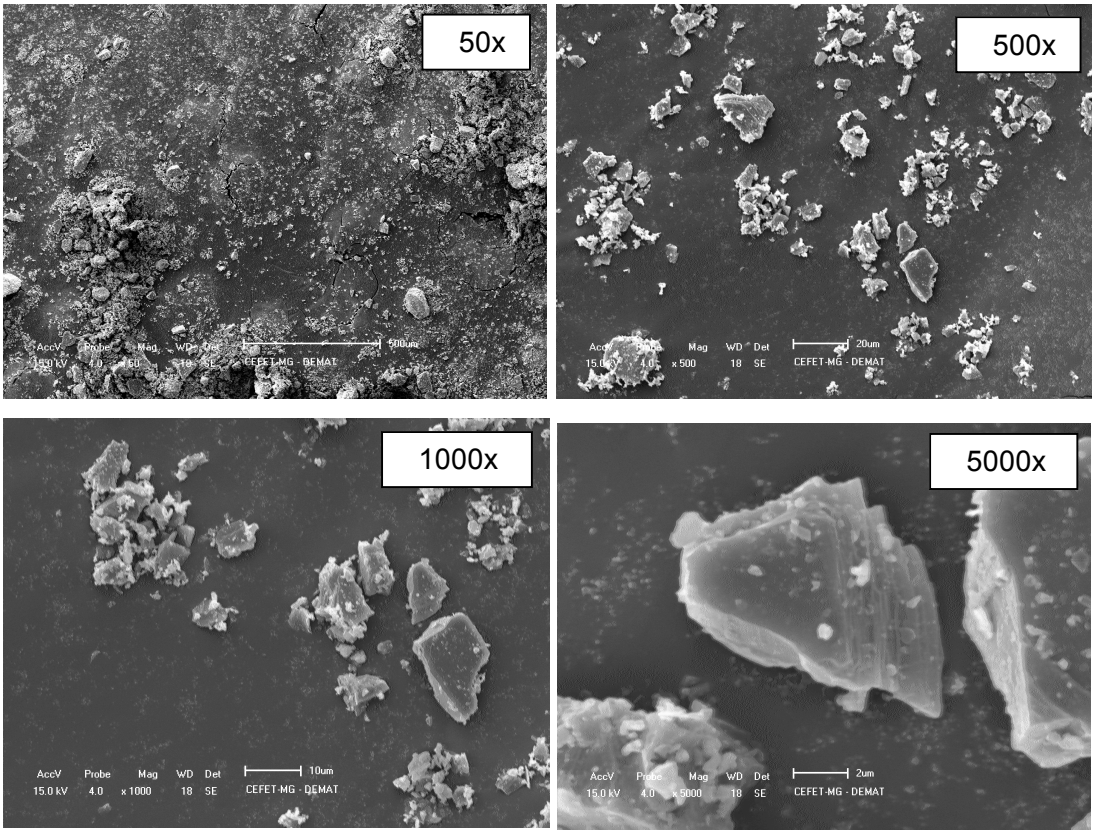

Figura 5.7: Imagens de MEV do pó de granito *in natura* com aumentos de 50, 500, 1000 e 5000 X. Fonte: AUTOR, 2015.

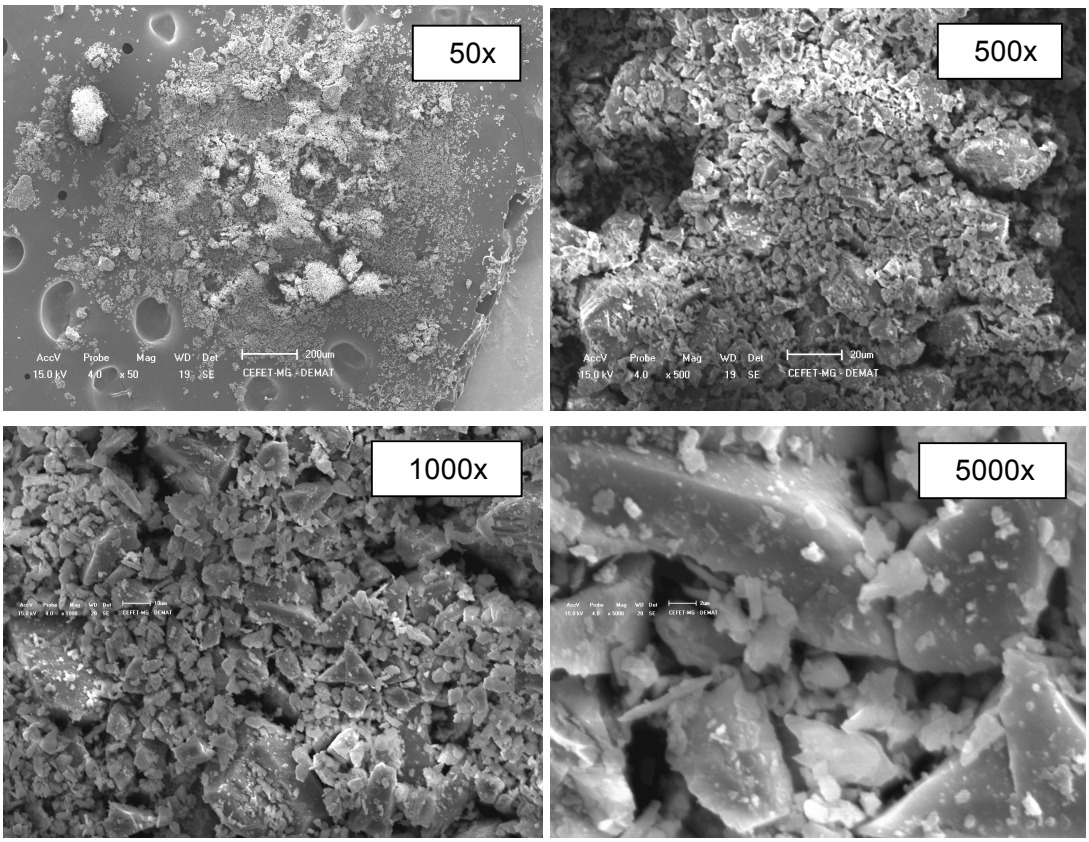

Figura 5.8: Imagens de MEV do pó de granito e calcinado. Fonte: AUTOR, 2015.

5.5 Ativação alcalina

São apresentados a seguir os resultados dos teste de ativador e traço para a produção das pastas.

5.5.1 Escolha do ativador

A ativação de granito com ativadores compostos e curados à temperatura ambiente apresentaram resultados distintos:

- traço 1: 1: 6,7 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 9M, granito) - após 28 dias o composto ainda estava úmido, bastante poroso e sem resistência à compressão significativa pois foi rompido manualmente,
- traço 2: 1: 9,56 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 9M, granito) - após 28 dias o composto secou nas extremidades em contato com o ar, estava úmido por dentro e poroso, acabamento bom e sem resistência à compressão significativa pois foi rompido manualmente,
- traço 1: 1: 6,0 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 12M, granito) - após 28 dias o composto secou, apresentou acabamento excelente, mas ficou poroso e sem resistência à compressão significativa pois foi rompido manualmente,
- traço 1: 1: 5,0 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 15M, granito) - secou com 1 dia porém com resistência baixa.
- traço 1: 2: 8,6 (Na_2SiO_3 industrial, NaOH 15M, granito): após 28 dias estava úmido e esfarelando.

Estes resultados indicam que possivelmente não ocorreu a ativação alcalina do granito. Os resultados das ativações com ativadores simples no traço 1: 2 foram mais promissores. Os corpos de provas ativados com hidróxido de sódio 9M, 12M e 15M e com hidróxido de potássio 9M, 15M e 18M após um mês começaram a endurecer. Observou-se uma mudança de coloração de cinza para branco (surgindo películas brancas devido os hidróxidos) nos corpos de prova ativados com hidróxido de sódio 15M. De acordo com a literatura, parte do hidróxido de sódio pode ser expelido na forma de sólidos brancos durante a ativação (VAN

JAARSVELD, VAN DEVENTER, LORENZEN, 1998). No composto ativado com o mesmo ativador na molaridade de 12M observou-se, apenas, o início dessa mudança de coloração. Mendonça (2007) tentou ativar resíduos provenientes do corte e polimento de granito com hidróxido de sódio mas não obteve bons resultados. Severo (2013) ativou resíduos do corte de granito e do beneficiamento do caulim calcinado a 650°C com hidróxido de sódio (NaOH) e utilizou poliacrilato de amônio (NH_4OH) como dispersante com resistência a compressão em torno de 3 MPa aos 3 dias.

Os corpos de prova ativados com silicato de sódio comercial atingiram boas resistências à compressão e endurecimento antes de 24 horas. Os demais CPs ativados com silicato de sódio 1M, 1,3M e 2M foram quebrados manualmente, após 7 dias, com uma leve força de compressão. O traço utilizado nos testes foi de 1: 2 (ativador, granito) para o cimento geopolimérico. A Fig. 5.9 mostra os corpos de prova moldados com os diferentes silicatos de sódio, após a compressão. Também mostra os únicos que atingiram resistência à compressão significativa (última amostra da figura a seguir). Novos estudos são necessários para compreensão deste fato, como o teste de novos traços e novas molaridades dos ativadores.



Figura 5.9: Teste de ativação com silicato de sódio 1M, 1,3M e 2M e do comercial. Fonte: AUTOR, 2015.

5.5.2 Escolha dos traços

Com base na literatura, foram testados os traços de 2: 1 e 1,82: 1, com granito e ativador (LIVI, 2013). Os compostos com esses traços não endureceram em 24 horas. Posteriormente foram testados novos traços, seguem a seguir:

- Foram moldados compostos com o traço de 2,13: 1 (granito e ativador), que apresentaram retração em 24 horas. O CP foi desformado após 5 dias e endureceu dois dias após a desforma.

- O traço de 4,33: 1 (granito e ativador) não apresentou resistência à compressão em 1 dia pois os CP enrijeceram somente nas bordas. Aos 3 dias aparentemente apresentaram resistência à compressão porém apresentaram-se deformados devido a retrações.

- Os corpos de prova com traço 3,92: 1 (granito e ativador), após 48 horas, enrijeceram com bom acabamento superficial, apresentando o melhor desempenho. Dessa forma, esse traço foi selecionado para a produção das pastas.

- Com base na literatura, nas argamassas geopoliméricas foram testados os traços de 2: 1: 1 (areia, granito, ativador) e 1,5: 1: 1 (areia, granito, ativador) (TORGAL *et al.* 2005, TORGAL *et al.* 2007). No entanto, as argamassas não endureceram em 24 horas. Foram testados novos traços.

- Os traços de 2,24: 1,12: 1 (areia, granito, ativador), 2,06: 1,2: 1 (areia, granito, ativador) para argamassas geopoliméricas após 4 dias não endureceram. Após 10 dias, os CP de traço 2,06: 1,26: 1 (areia, granito, ativador) estavam visualmente secos. O CPs de traço 2,24: 1,12: 1 (areia, granito, ativador) enrijeceram somente nas borda após 15 dias.

- As amostras produzidas com traços de 2,67: 5,33: 1 (areia, granito, ativador) e 1,1: 2,2: 1 (areia, granito, ativador) endureceram após 2 dias, mas estavam rígidos apenas nas extremidades, porém flexíveis no meio das amostras. Apresentaram bom acabamento superficial.

- Argamassas de traço de 3,58: 1,79: 1 (areia, granito, ativador) enrijeceram com excelente acabamento superficial após 48 horas. Em função desses resultados

optou-se por trabalhar nas próximas etapas com o traço 3,58: 1,79: 1 (areia, granito, ativador) nas argamassas geopoliméricas.

5.6 Caracterização das pastas geopoliméricas

Os produtos da ativação foram caracterizados por meio da identificação das fases presentes, microestrutura, massa específica e resistência à compressão.

5.6.1 Identificação das fases presentes

Nas Fig. 5.10 e 5.11 são apresentados os difratogramas das pastas produzidas com os pós *in natura* e calcinado, ativadas com silicato de sódio, e curadas em temperatura ambiente. Os compostos presentes nas amostras se repetem nas diferentes condições. No entanto, apresentam variações nas intensidades dos picos. A DRX mostrou que as fases cristalinas encontradas na matéria prima se mantiveram nos produtos conforme a literatura (SEVERO *et al.* 2013). Os difratogramas mostram onde ocorreram as maiores variações da intensidade nos picos de quartzo próximo a 27 e 50 $^{o}2\theta$, avaliados pelo *card* 861628.

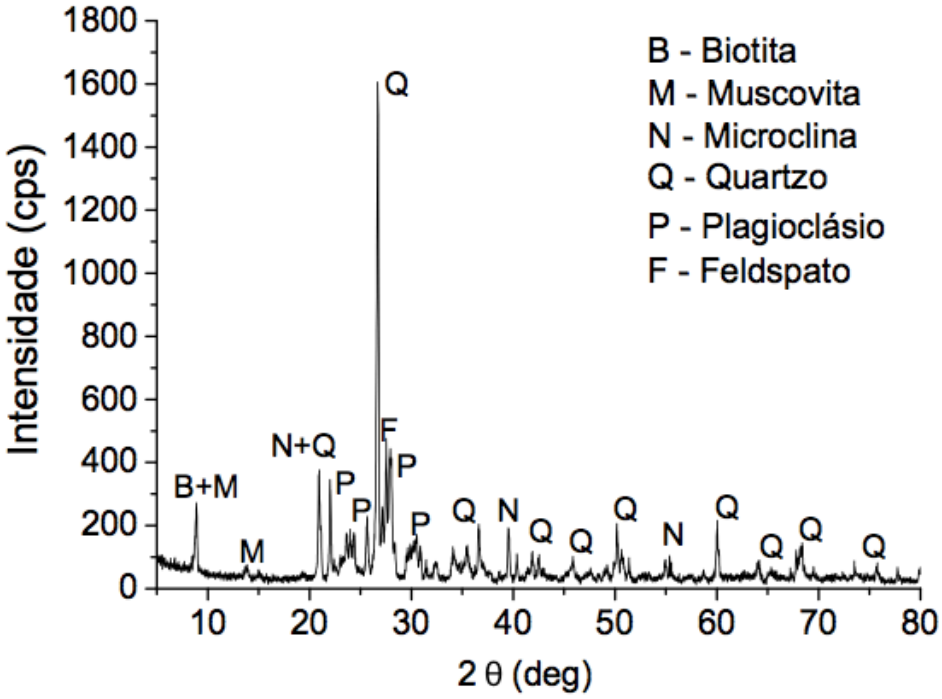

Figura 5.10: Difratograma das pastas produzidas com o pó *in natura* e curadas em temperatura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

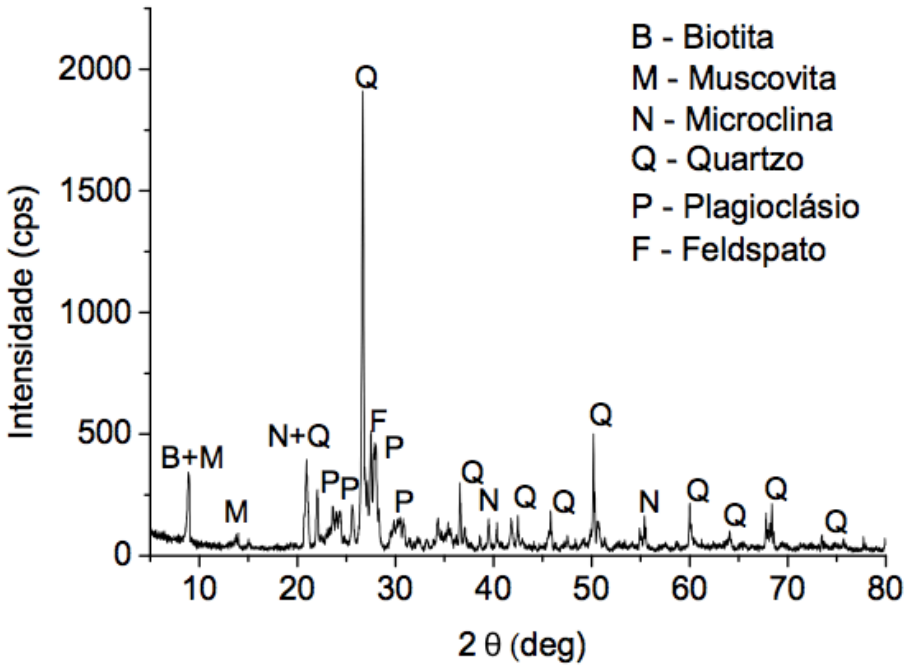

Figura 5.11: Difratograma das pastas produzidas com o pó calcinado e curadas em temperatura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

Nas fig. 5.12 e 5.13 são mostrados os difratogramas das pastas sintetizadas com os pós *in natura* e calcinado, curadas em estufa e ativadas com silicato de sódio. Também mostram os mesmos minerais encontrados na DRX dos pós *in natura* e calcinado curado em temperatura ambiente, avaliados pelo *card* 861628.

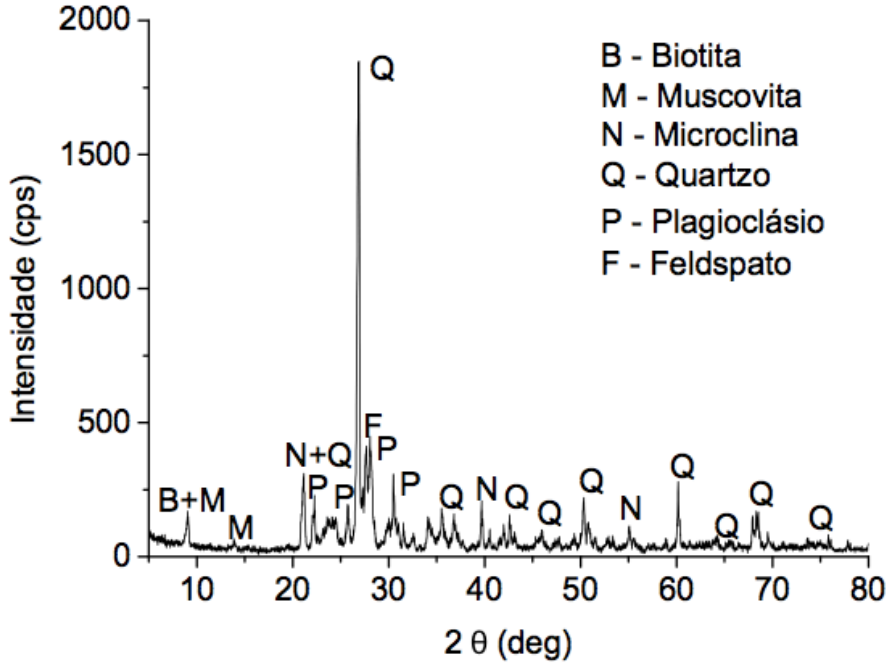

Figura 5.12: Difratograma das pastas produzidas com o pó *in natura* curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

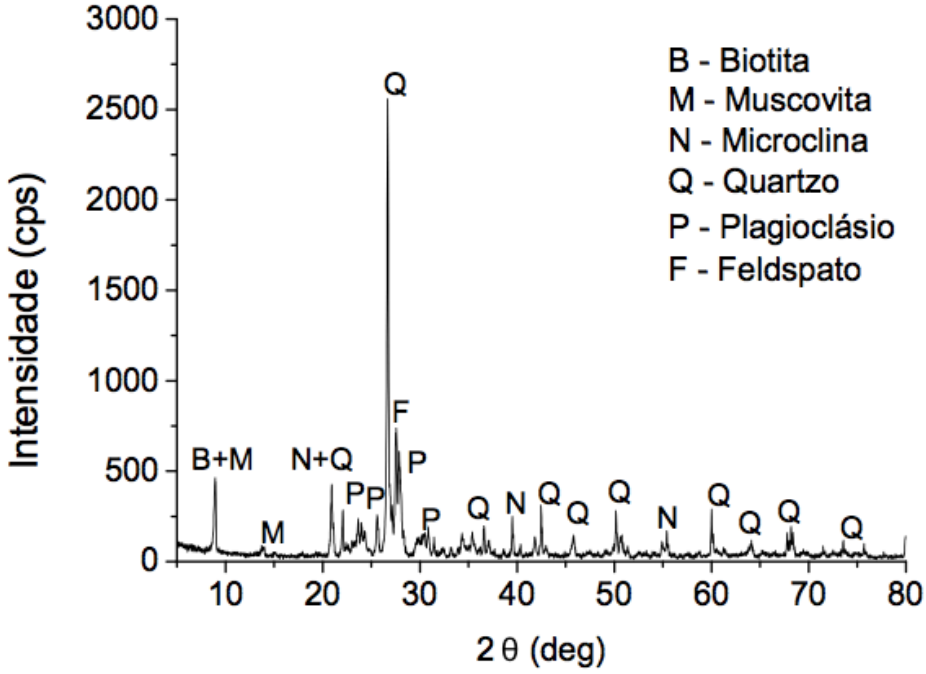

Figura 5.13: Difratograma das pastas produzidas com o pó calcinado e curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

É possível observar nos difratogramas, a maior variação da intensidade do quartzo próximo a 27 $^{o}2\theta$. Ao comparar os difratogramas das amostras *in natura* (Fig. 5.10 e Fig. 5.12) é demonstrada a maior variação de intensidade no pico de quartzo próximo a 27 $^{o}2\theta$. Comparando os difratogramas das amostras calcinadas (Fig. 5.11 e Fig 5.13) é demonstrada as maiores variações de intensidade nos picos de quartzo próximo a 37 e 50 $^{o}2\theta$.

Não se identificou a presença de zeólita. Isto poderia ter ocorrido devido a não utilização de hidróxido como ativador após testes preliminares, não se sabe se as ligações químicas foram quebradas durante a reação, necessitando confirmação de uma possível formação de zeólitas. De acordo com a literatura, Cheng *et al.* (2003) suspeitam que, na obtenção em laboratório de estruturas similares às das zeólitas naturais, os hidróxidos tem a função de quebrar as ligações químicas e os silicatos tem função aglutinante. Van Jaarseld *et al*. (1998), Fernández-Jiménez *et al*. (2005) também afirmaram que os hidróxidos são necessários para a quebra das ligações Al-Si no processo de ativação.

5.6.2 Análise microestrutural

Nas Fig. 5.14 e 5.15 são mostradas imagens de MEV com 50, 500,1000 e 5000X das pastas ativadas com silicato de sódio produzidas com os pós *in natura* e calcinado, curadas em temperatura ambiente. É possível visualizar as aglomerações dos constituintes da matéria prima, também pode ser obsevado nas imagens parte dos pós de granitos não reagidos.

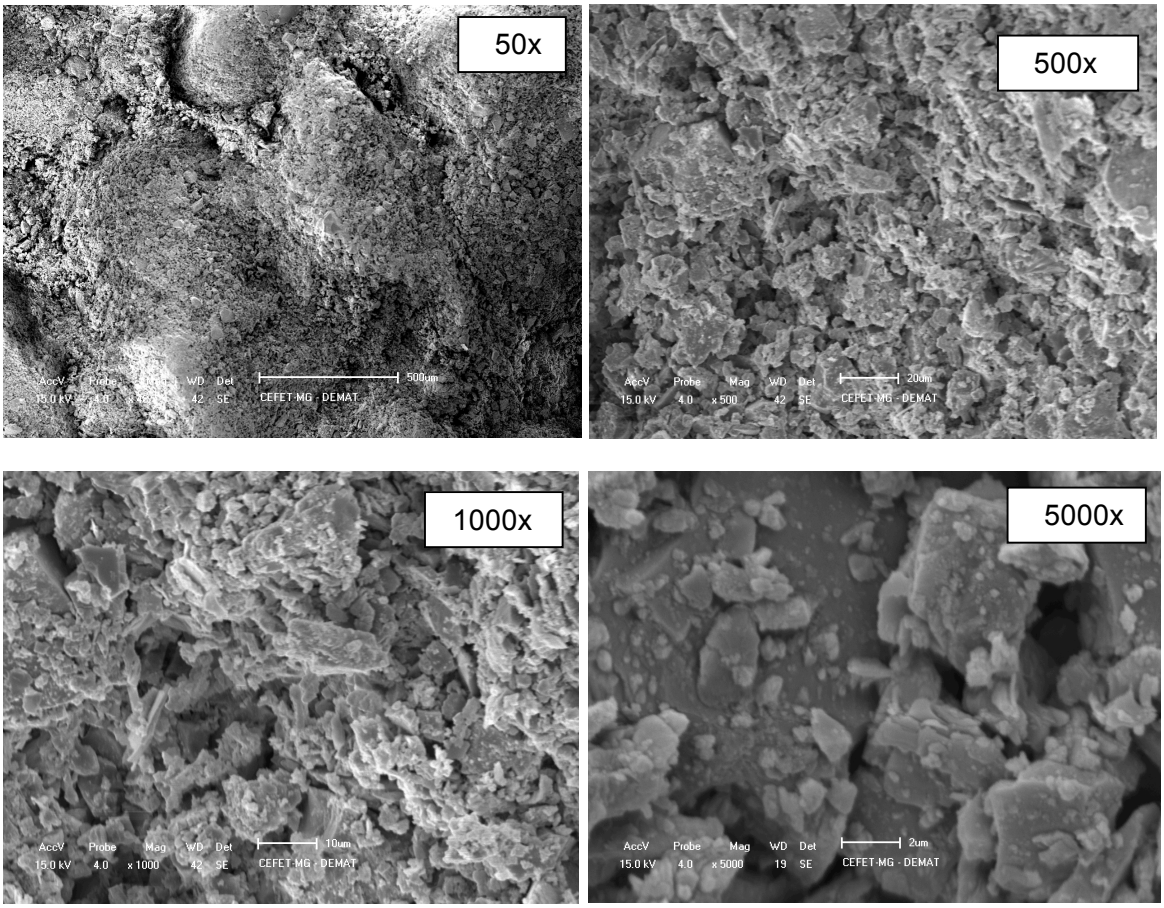

Figura 5.14: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com o pó *in natura* e cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

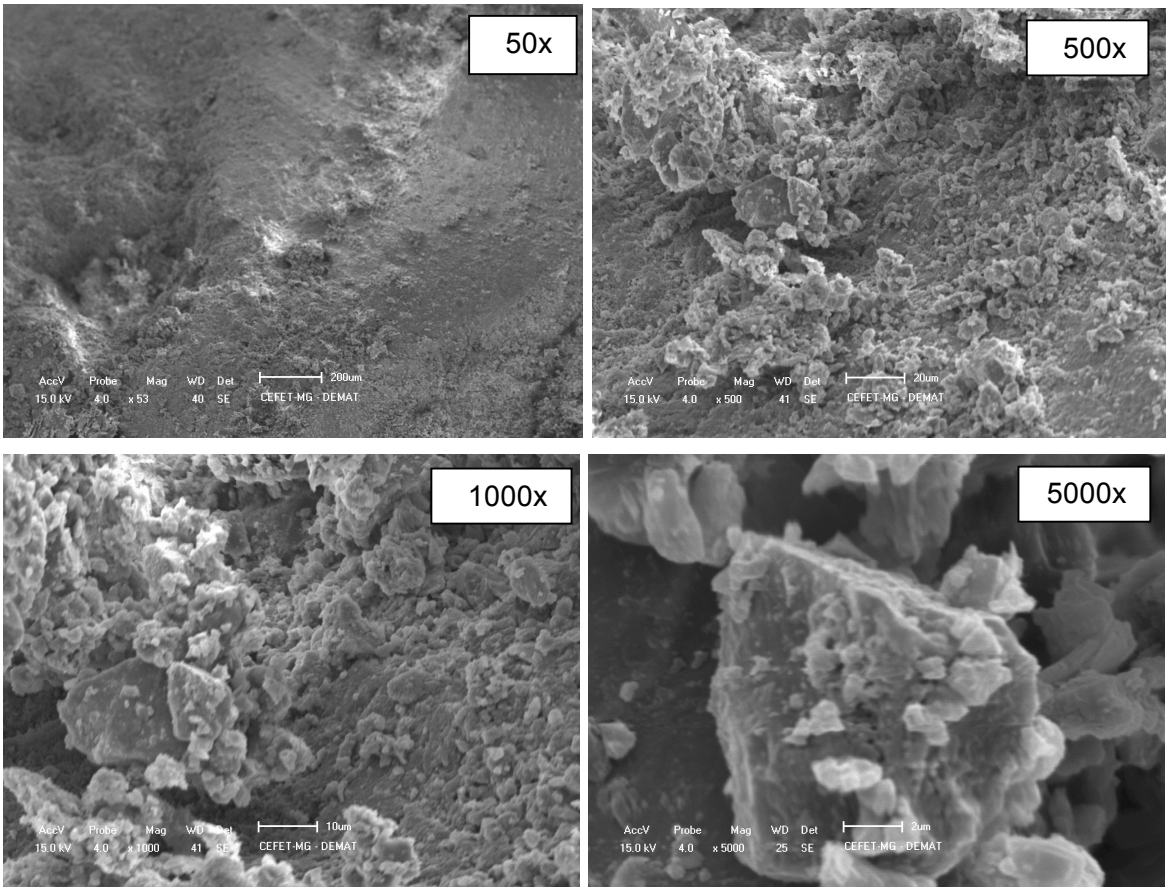

Figura 5.15: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com ativação do pó calcinado e cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

Nas Fig. 5.16 e 5.17 são apresentadas imagens de MEV com 50, 500, 1000 e 5000X das diferentes pastas produzidas com o pó *in natura* e curadas em estufa e das pastas sintetizadas com pó calcinado e curadas em estufa, ambas ativadas com silicato de sódio.

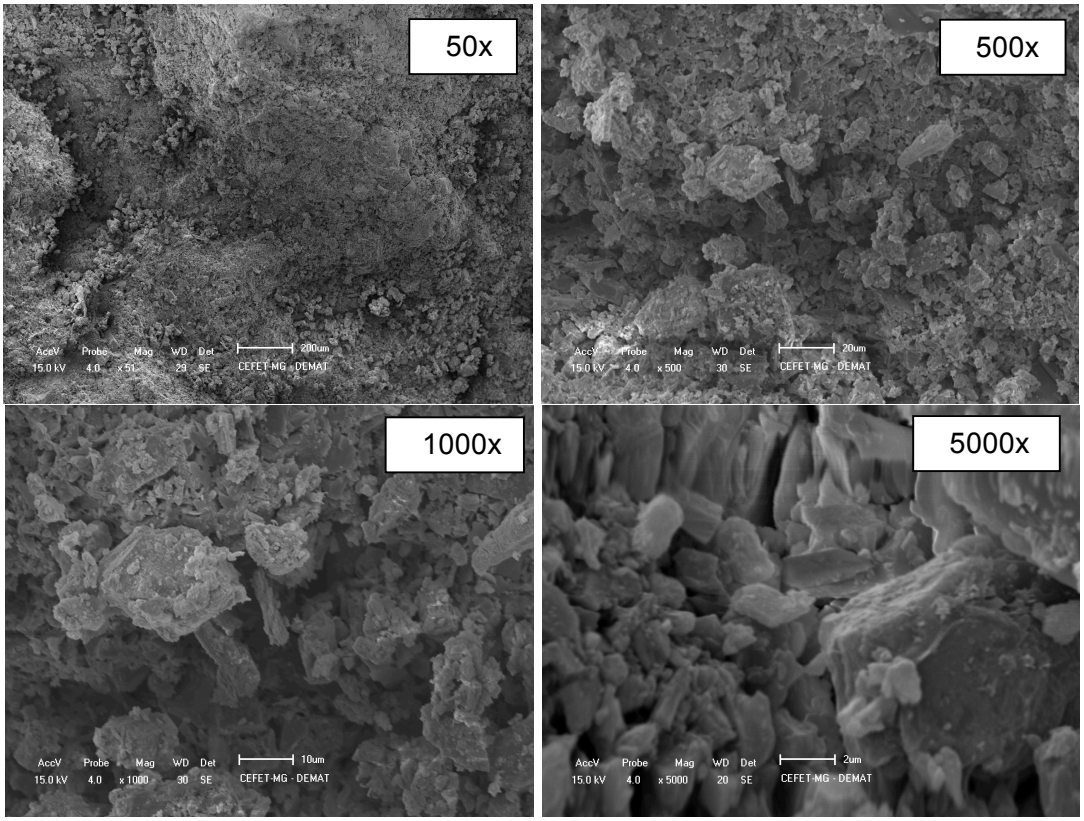

Figura 5.16: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó *in natura* e curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

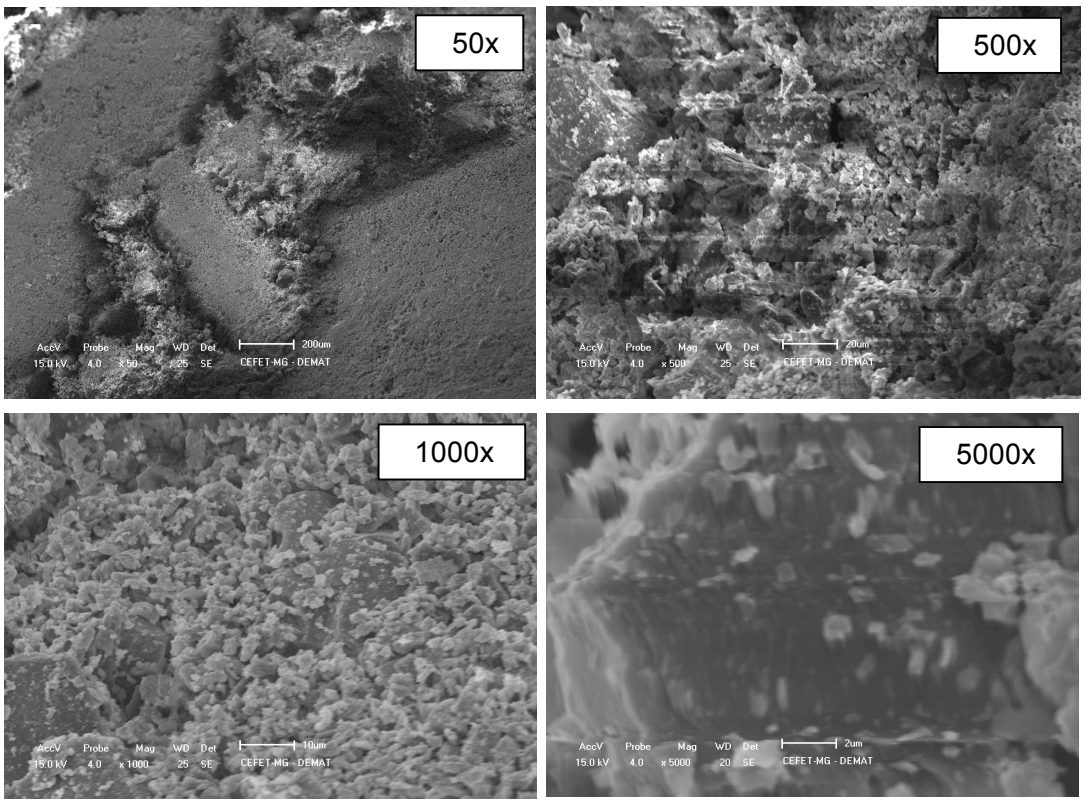

Figura 5.17: Imagens de MEV das pastas sintetizadas com pó calcinado e curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

Nas imagens de MEV das pastas é possível visualizar a morfologia do material heterogêneo consistindo de produtos de reação com remanescentes da matéria prima original. A figura mostra a superfície das pastas, também é possível visualizar a porosidade do material.

5.6.3 Análise da variação de massa

A seguir pode ser observado na Tabela 5.7 e na Fig. 5.18 o percentual das variações de massa das diferentes pastas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, ativadas com silicato de sódio e curadas em temperatura ambiente e estufa. Foram rompidos 4 corpos de prova de cada tipo, nas idades de 3, 7 e 28 dias, realizada no estado fresco e logo após a moldagem. A análise de perda de massa foi realizada utilizando a média das massas de cada tipo de corpo de prova, no estado fresco e na data de ruptura.

Tabela 5.7 – Massa no estado fresco e na data do ensaio, das pastas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curadas em temperatura ambiente e estufa.

Pó utilizado	Tipo de Cura	Idade	Massa logo após molda-gem (g)	Massa na idade de ruptura (g)	Varia-ção de massa (g)	Percen-tual da variação de massa (%)
in natura	Ambiente	3	51,0	49,4	1,6	3,1
calcinado	Ambiente	3	49,6	47,6	2,0	4,0
in natura	Estufa	3	47,7	47,5	5,1	10,7
calcinado	Estufa	3	47,9	45,2	2,7	5,5
in natura	Ambiente	7	50,4	48,4	2,0	3,9
calcinado	Ambiente	7	49,9	48,0	1,8	3,6
in natura	Estufa	7	47,9	43,9	4,1	8,5
calcinado	Estufa	7	46,9	43,2	3,7	7,9
in natura	Ambiente	28	49,8	44,6	5,2	10,4
calcinado	Ambiente	28	49,5	44,3	5,2	10,5
in natura	Estufa	28	47,4	41,9	5,5	11,5
calcinado	Estufa	28	46,1	41,5	4,6	9,9

Fonte: AUTOR, 2015.

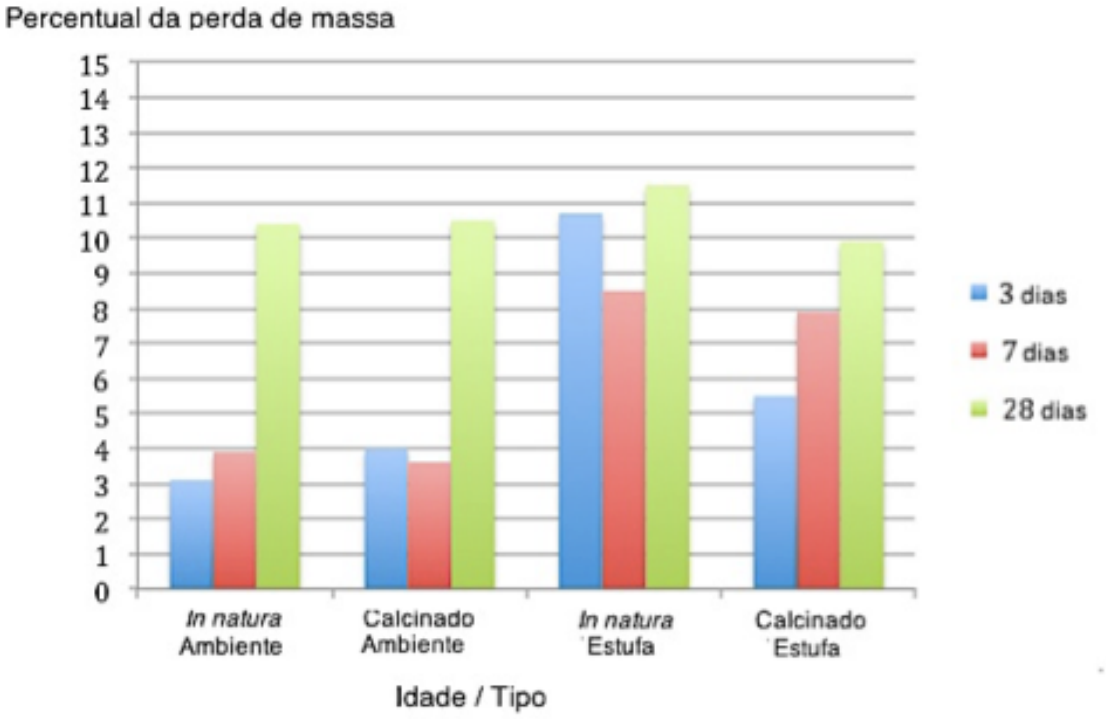

Figura 5.18: Perda de massa das pastas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curados em temperatura ambiente e estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

É possível visualizar na maioria dos casos, conforme ocorrido com Vassalo (2008), que a perda de massa aumenta ao longo do tempo (de 7 aos 28 dias), a densidade diminui e os percentuais das variações de perda de massa e densidade consequentemente aumentam.

5.6.4 Ensaio de resistência à compressão

Na Fig. 5.19 é apresentada a resistência à compressão das amostras das pastas produzidas com pó *in natura* e com pó calcinado, ativadas com silicato de sódio e curadas na temperatura ambiente e em estufa.

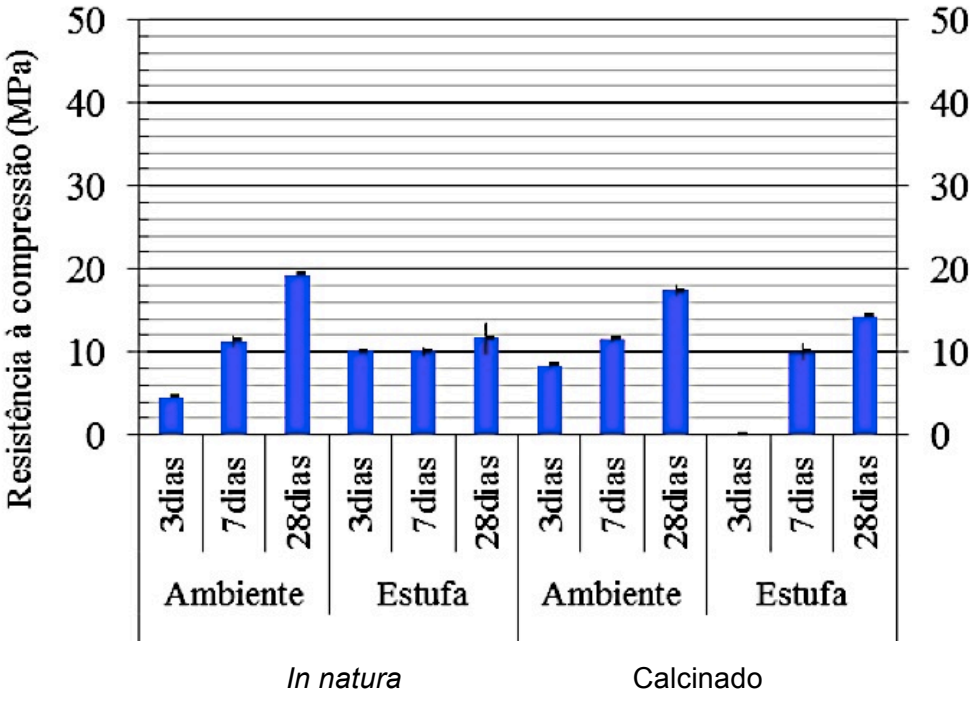

Figura 5.19: Resistência à compressão das pastas produzidas com o pó *in natura* e com o pó calcinado e submetidas à cura ambiente e em estufa (os CP de 3 dias da situação calcinado e cura em estufa não foram rompidos pois apresentaram acabamento irregular). Fonte: AUTOR, 2015.

Observa-se que a resistência à compressão das amostras de pastas produzidas com pó *in natura* e com pó calcinado tiveram praticamente o mesmo comportamento, com valores das resistências variando entre 4,6 a 18 MPa, dependendo da idade. Mendonça (2007) não obteve bons resultados quando tentou ativar lama de granito com hidróxido de sódio + silicato de sódio. A seguir é mostrado em ordem crescente, os resultados dos ensaios de resistência à compressão das diferentes pastas produzidas nas diversas idades de ruptura (3, 7 e 28 dias):

- aos 3 dias as resistências dos diferentes geopolímeros foram: geopolímero *in natura* com cura ambiente igual a 4,6 MPa, o geopolímero calcinado e com cura ambiente igual a 8,4 MPa, geopolímero *in natura* curado em estufa igual a 10,3 MPa, os CPs de geopolímero calcinado curados em estufa não foram rompidos pois apresentaram problemas de paralelismo nos acabamentos superficiais. Valores superiores ao da literatura, Severo *et al.* (2013) chegaram no resultado de

compressão simples de 3,1 Mpa aos 3 dias ativando metacaulim com resíduo do corte de granito utlilizando como ativador hidróxido de sódio e poliacrilato de amônio (NH4OH) como dispersante;

- aos 7 dias as resistências dos diferentes geopolímeros foram: geopolímero *in natura* curado em estufa igual a 10,5 MPa, geopolímero calcinado curado em estufa igual a 10,8 MPa, o geopolímero calcinado e com cura ambiente igual a 11,7 MPa, geopolímero *in natura* com cura ambiente igual a 11,9 MPa;
- aos 28 dias as resistências dos diferentes geopolímeros foram: geopolímero *in natura* com cura ambiente igual a 11,9 MPa, geopolímero *in natura* curado em estufa igual a 13,5 MPa, geopolímero calcinado curado em estufa igual a 14,3 MPa, o geopolímero calcinado e com cura ambiente igual a 18,0 MPa. Valor próximo ao de Xu *et al.* 2000 que encontrou a resistência à compressão máxima de 18 MPa ativando 16 minerais naturais Al-Si com KOH e NAOH.

5.7 Caracterização das argamassas geopoliméricas

As argamassas geopoliméricas foram caracterizados por meio da identificação das fases presentes, microestrutura, massa específica e resistência à compressão.

5.7.1 Identificação das fases presentes

Nas Fig. 5.20 e 5.21 são mostrados os difratogramas das argamassas sintetizadas com pó de granito *in natura* e calcinado, curadas na temperatura ambiente, e ativadas com silicato de sódio.

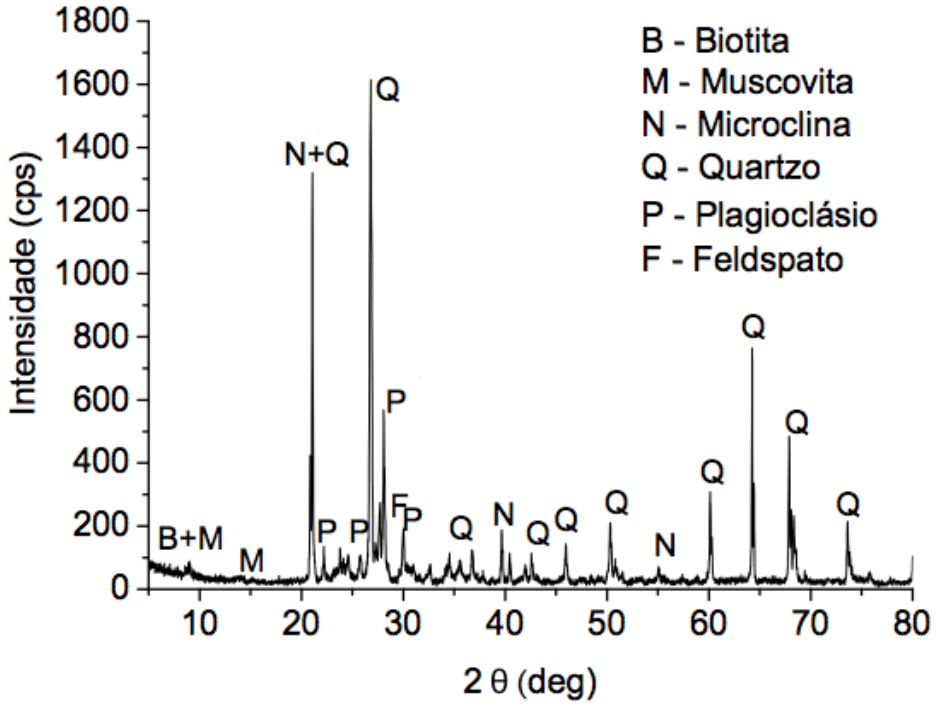

Figura 5.20: Difratograma das argamassas *in natura* com cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

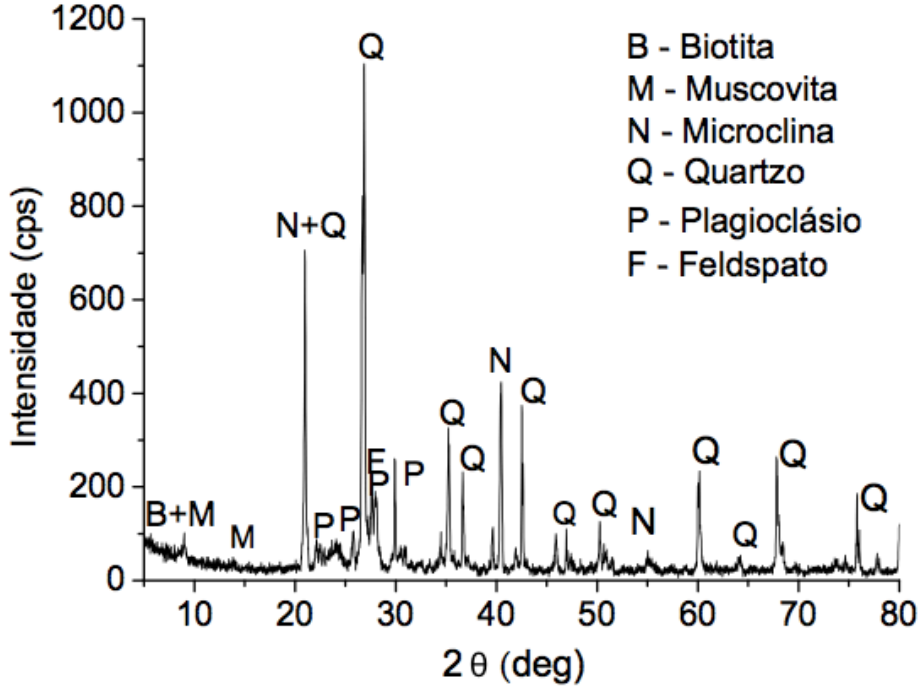

Figura 5.21: Difratograma das argamassas calcinadas com cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

É possível comparar o difratoframa da amostra de argamassa sintetizada com pó *in natura* e curada a temperatura ambiente com o difratograma da amostra de argamassa sintetizada com pó calcinado e curada também em temperatura ambiente. Os difratogramas mostram as maiores variações da intensidade nos picos de quartzo próximo a 27, 35 e 64 $^{o}2\theta$, avaliadas pelo *card* 861628 assim como as pastas.

Nas Fig. 5.22 e 5.23 são mostrados os difratogramas das argamassas sintetizadas com o pó de granito *in natura* e calcinado, curadas em estufa, e ativadas com silicato de sódio.

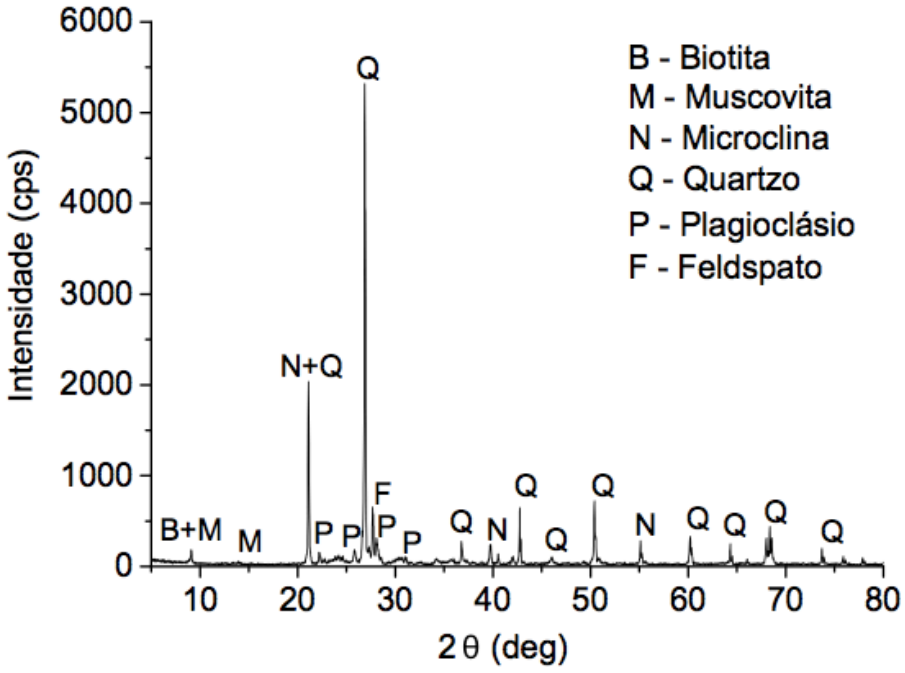

Figura 5.22: Difratograma das argamassas *in natura* curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

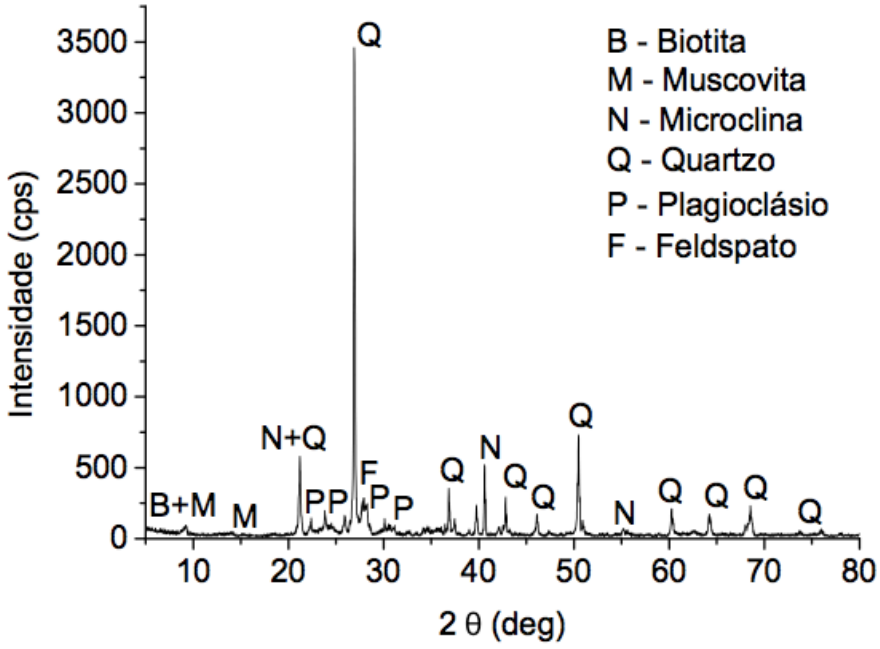

Figura 5.23: Difratograma das argamassas calcinadas curadas em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

Ao comparar o difratograma da amostra de argamassa sintetizada com pó *in natura* e curada em estufa com o difratograma da amostra de argamassa sintetizada com pó calcinado e curada em estufa, foi observada a maior variação da intensidade do quartzo próximo a 27 $^{o}2\theta$. Ao analisar os difratogramas das diferentes argamassas *in natura* (cura ambiente e estufa) é demonstrada a as maiores variações da intensidade nos picos de quartzo próximo a 27 e 65 $^{o}2\theta$. Verificando os difratograma das diferentes argamassas calcinadas (cura ambiente e estufa) é demonstrada as maiores variações da intensidade nos picos de quartzo próximo a 27 e 38 $^{o}2\theta$, também avaliadas pelo *card* 861628.

5.7.2 – Analise microestrutural

Nas Fig. 5.24 e 5.25 são mostradas imagens de MEV com 50, 500, 1000 e 5000X das argamassas produzidas com os pós *in natura* e calcinado, ambas curadas em temperatura ambiente e ativadas com silicato de sódio.

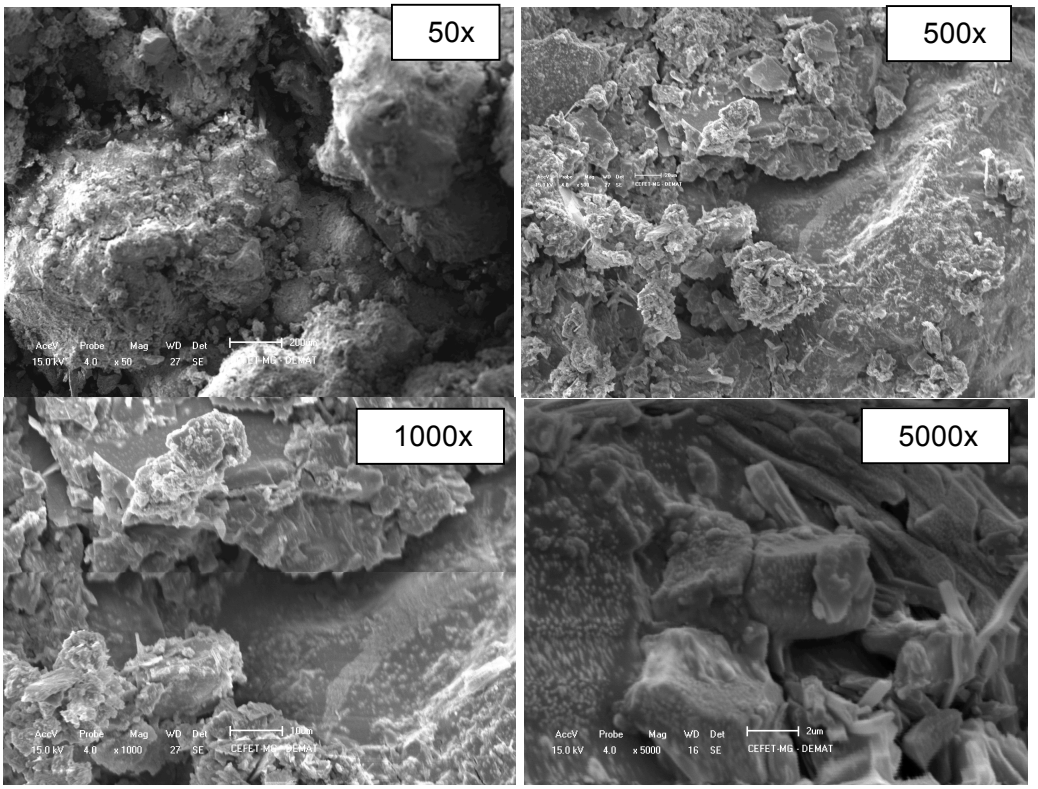

Figura 5.24: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó *in natura* e cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

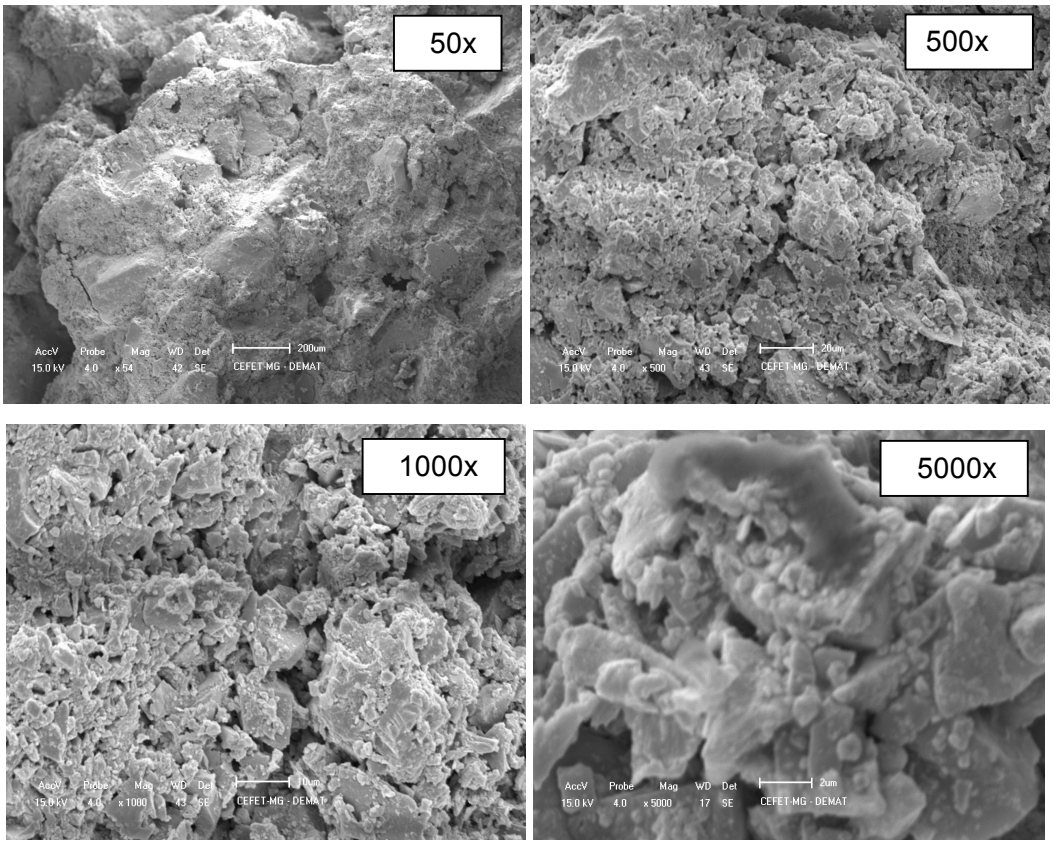

Figura 5.25: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó calcinado e com cura ambiente. Fonte: AUTOR, 2015.

Nas Fig. 5.26 e 5.27 são mostradas imagens de MEV com 50, 500, 1000 e 5000X das diferentes argamassas sintetizadas com pó *in natura,* e curada em estufa e imagens das argamassas sintetizadas com pó calcinado e curada em estufa, ambas ativadas com silicato de sódio.

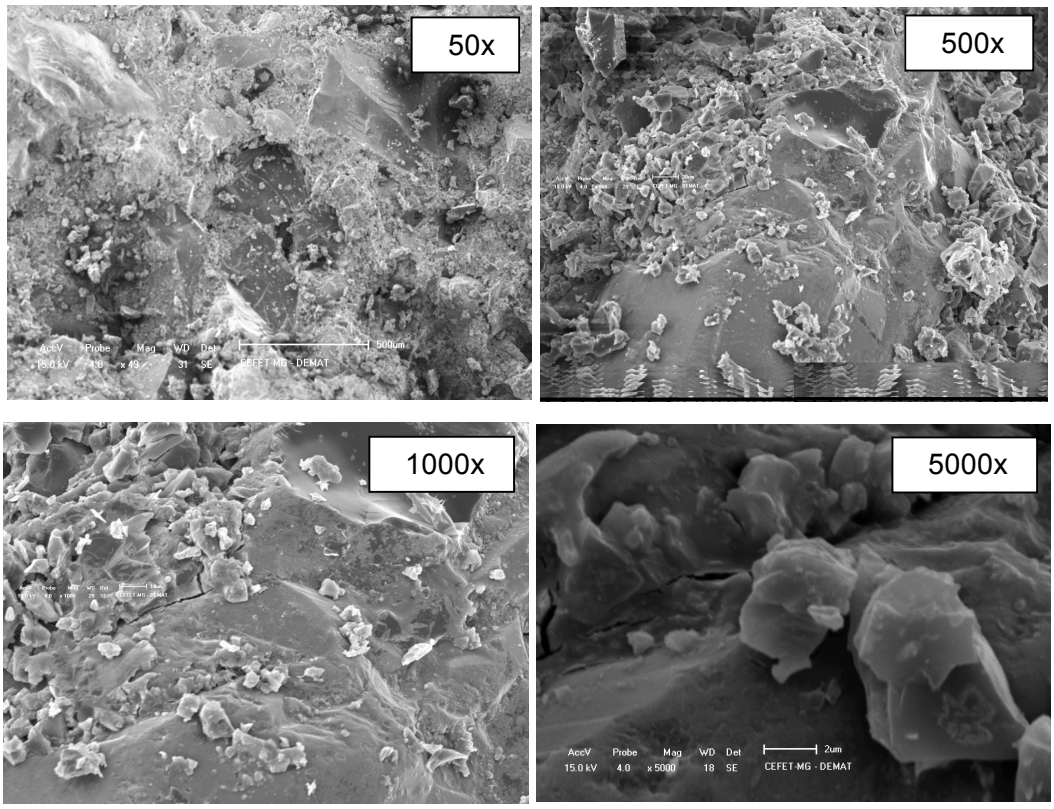

Figura 5.26: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó *in natura* e curada em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

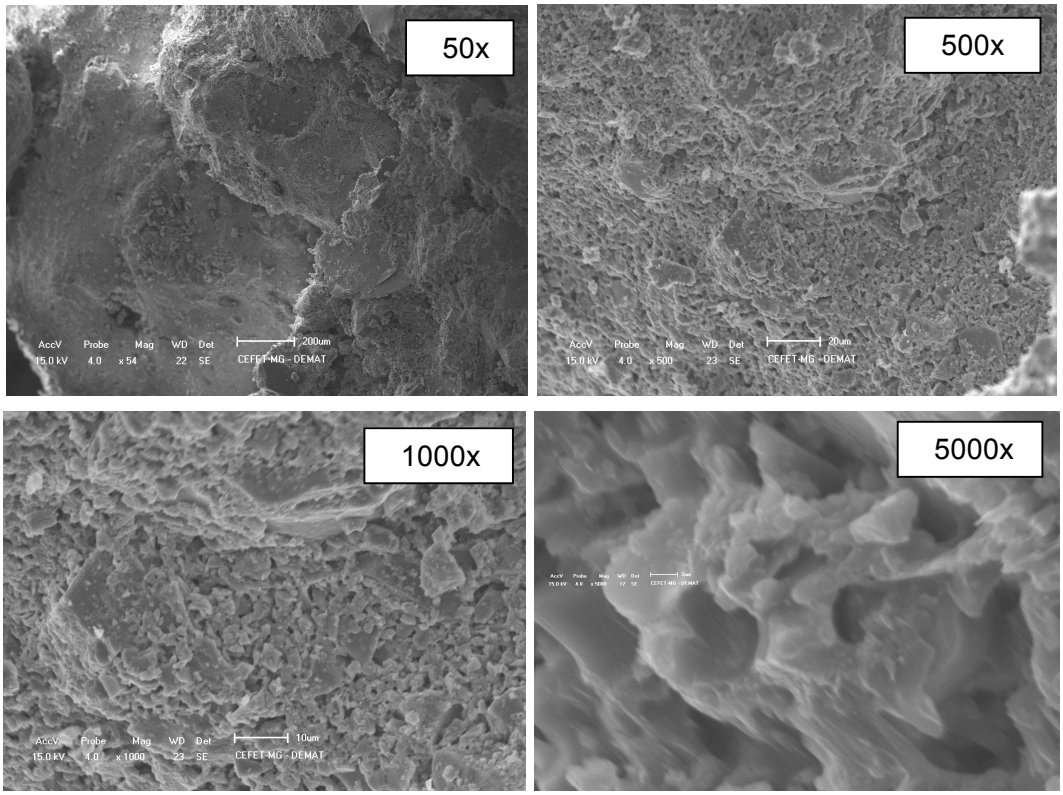

Figura 5.27: Imagens de MEV das argamassas sintetizadas com pó calcinado e curada em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

É possível verificar a presença de aglomerações, pós de granito não reagidos provenientes da matéria prima nas diferentes argamassas produzidas. Também é possível visualizar a matriz. Nota-se uma grande semelhança das imagens microscópicas entre os diferentes tipos de argamassa. As imagens permitem identificar uma maior porosidade nas argamassas do que nas pastas, por conta da utilização da areia como agregado. Ao se comparar as argamassas sintetizadas em estufa (*in natura* e calcinada) com as mesmas curadas em temperatura ambiente, as imagens de MEV mostram uma maior homogeneização morfológica.

5.7.3 Análise da variação de massa

Na Tabela 5.8 e na Fig. 5.28 é apresentado o percentual das variações de massa das diferentes argamassas produzidas por meio da média dos 4 corpos de prova confeccionados pela ativação com silicato de sódio dos pós de granito *in natura* e calcinado, e curados em temperatura ambiente e estufa. A análise foi realizada no

estado fresco, logo após a moldagem, e nas idades de 3, 7 e 28 dia.

Tabela 5.8 – Massa no estado fresco e na data do ensaio, das argamassas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curadas em temperatura ambiente e estufa.

Tipo de pó utilizado	Cura	Idade	Massa logo após molda-gem (g)	Massa na idade de ruptura (g)	Varia-ção de massa (g)	Percen-tual da variação de massa (%)
in natura	Ambiente	3	54,9	54,2	0,7	1,3
calcinado	Ambiente	3	55,4	54,6	0,8	1,5
in natura	Estufa	3	58,8	57,2	1,7	2,8
calcinado	Estufa	3	55,0	53,1	1,5	2,6
in natura	Ambiente	7	54,9	53,8	1,2	2,1
calcinado	Ambiente	7	54,3	53,1	1,2	2,1
in natura	Estufa	7	59,8	57,7	2,1	3,5
calcinado	Estufa	7	53,7	51,4	2,3	4,3
in natura	Ambiente	28	56,1	53,0	3,0	5,4
calcinado	Ambiente	28	53,2	50,0	3,2	6,1
in natura	Estufa	28	57,1	52,4	4,7	8,2
calcinado	Estufa	28	52,4	48,2	4,2	8,0

Fonte: AUTOR, 2015.

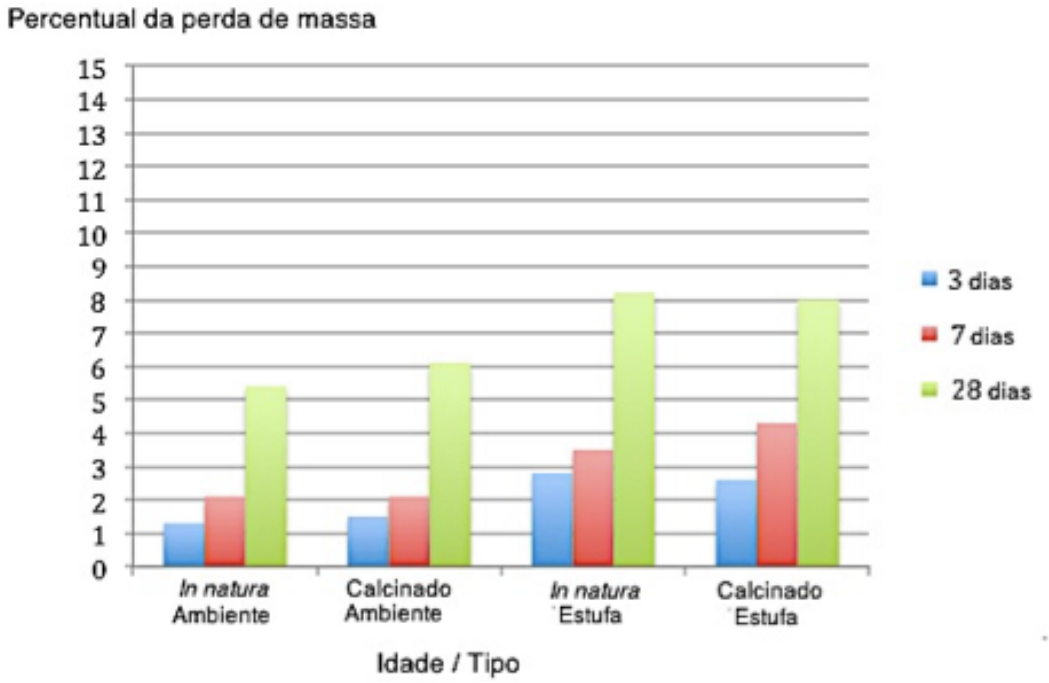

Figura 5.28: Perda de massa das argamassas produzidas com os pós de granito *in natura* e calcinado, e curados em temperatura ambiente e estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

Nota-se na maioria das condições um aumento na perda de massa ao longo do tempo (de 3 para 28 dias). As argamassas curadas em estufa perderam mais massa do que as curadas em temperatura ambiente. Pinto (2006) explicou que para obter um melhor desempenho, os aluminossilicatos necessitam inicialmente passar por um processo térmico, consequentemente gerando uma perda de água para o meio através da evaporação. A idade também influenciou mais nas variações de massa e densidade do que o tipo do corpo de prova, conforme ocorrido nas pastas.

5.7.4 Ensaio de resistência à compressão

Na Fig. 5.29 são apresentados os resultados da resistência à compressão de amostras das argamassas produzidas com pó *in natura* e com pó calcinado, ativadas com silicato de sódio e submetidos à cura: ambiente e em estufa.

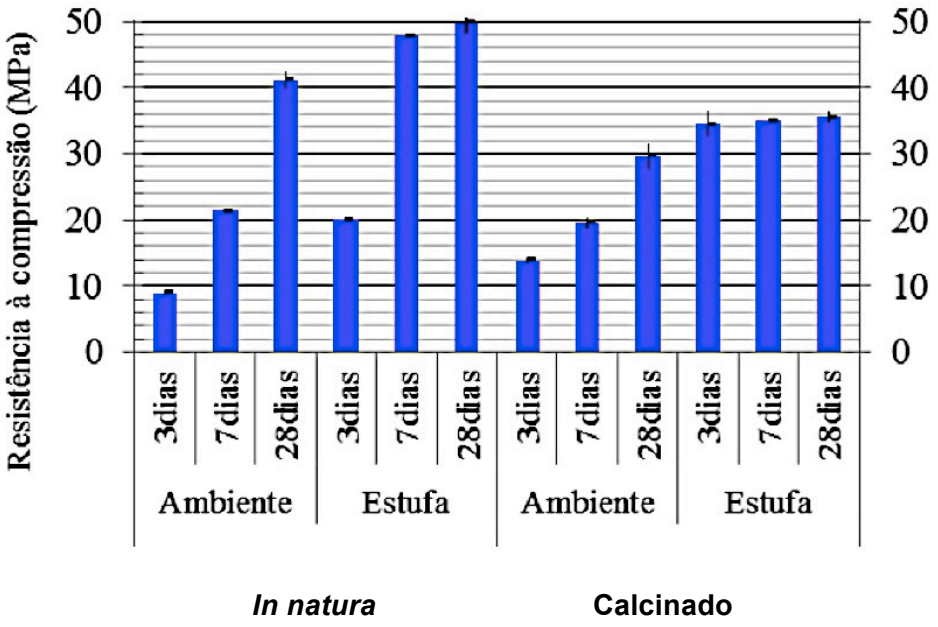

Figura 5.29: Resistência à compressão das argamassas produzidas com pó *in natura* e com pó calcinado e submetidos à cura ambiente e em estufa. Fonte: AUTOR, 2015.

As amostras produzidas com *pó in natura*, em algumas condições, apresentaram resistência à compressão melhores do que as produzidas com o pó calcinado, alcançando 48 MPa em 7 dias. Valor superior ao obtido por Torgal (2005), quando ativou resíduos de mineração com ativador composto (hidróxido de sódio +

hidróxido de cálcio) e obteve argamassas com resistência à compressão, de 31 MPa aos 7 dias, utilizando corpos de provas cúbicos com dimensões 50 x 50 x 50 cm^3 de acordo com a ASTM C109, e cura em temperatura ambiente. Tal fato pode não ter ocorrido nas amostras calcinadas devido a problemas de acabamento que surgiram nas extremidades dos CPs. As amostras curadas em estufa apresentaram resistências melhores do que as curadas a temperatura ambiente. A maior resistência inicial foi obtida nas amostras produzidas com pó calcinado e curado em estufa. Aos 3 dias a resistência à compressão alcançada foi de cerca de 32 MPa chegando a 35,2 MPa, o valor se repetiu aos 28 dias. O gráfico mostra também que a cura em estufa foi um fator fundamental para o ganho de resistência entre as diferentes argamassas produzidas. Comparando-se as Fig. 5.19 e 5.29 verifica-se que o acréscimo de areia na mistura fez com que as argamassas produzidas tivessem mais resistência à compressão do que as pastas produzidas.

A seguir são mostrados em ordem crescente os resultados dos ensaios de resistência à compressão das diferentes argamassas produzidas nas diversas idades de ruptura (3, 7 e 28 dias):

- aos 3 dias as resistências das diferentes argamassas foram: argamassa *in natura* com cura ambiente igual a 9,2 MPa, argamassa calcinada e com cura ambiente igual a 14,1 MPa, argamassa *in natura* curada em estufa igual a 20 MPa, argamassa calcinada curado em estufa igual a 32,7 MPa;
- aos 7 dias as resistências das diferentes argamassas foram, argamassa calcinada e com cura ambiente igual a 20,3 MPa, argamassa *in natura* com cura ambiente igual a 21,6 MPa, argamassa calcinada curada em estufa igual a 35,2 MPa, argamassa *in natura* curada em estufa igual a 47,9 MPa;
- aos 28 dias as resistências das diferentes argamassas foram: argamassa calcinada e com cura ambiente igual a 31,4 MPa, argamassa calcinada curada em estufa igual a 36,2 MPa, a argamassa *in natura* com cura ambiente igual a 42,2 MPa, argamassa *in natura* curada em estufa igual a 51,5 MPa valor próximo ao de Santos. Santos (1998) produziu compostos com lodos provenientes dos resíduos de marmorarias e silicato de sódio obtendo resistência à compressão simples de 63,9 MPa (639 kg/cm^2).

6 CONCLUSÃO

- A ativação do granito com silicato de sódio industrial mostrou um desempenho mais adequado em testes preliminares. Os mellhores desempenhos foram obtidos utilizando 3,92 de ativador para 1 de granito e 3,58 de areia para 1,79 de granito para 1 de ativador, para pastas e as argamassas geopoliméricas respectivamente.
- A difração de raios X indicou que a estrutura das pastas e argamassas produzidas é predominantemente cristalina.
- A cura em estufa permitiu uma melhor resistência a compressão das argamassas produzidas. Embora o processo de calcinação não tenha melhorado a resistência das pastas, promoveu uma melhora na resistência inicial das argamassas curadas em estufa.
- Os melhores desempenhos obtidos foram para as argamassas produzidas com pó calcinado e curadas em estufa que apresentaram resistência à compressão de 33 MPa em 3 dias, atingindo 36 MPa aos 28 dias, e para as argamassas produzidas com os pós *in natura* e curadas em estufa, apresentaram resistência mecânica à compressão em torno de 20 e 50 MPa aos 3 e 28 dias, respectivamente.
- Verificou-se ser possível a ativação dos pós do granito Cinza Corumbá na granulometria de 18 μm utilizando silicato de sódio industrial, obtendo-se pastas e argamassas com resistência à compressão de até 50 Mpa aos 28 dias.
- Os resultados indicam a possibilidade de ativar o granito Cinza Corumbá com objetivo de isolar umas das variáveis produzidas a partir de resíduos do corte de granito, devendo ser conduzidos novos estudos mais profundos sobre mistura de ativadores, ativação simples com hidróxidos e novos métodos de verificação de uma possível formação de zeólitas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a ativação de diversos tipos de granitos utilizando ativadores simples e compostos.
- Avaliar a ativação de resíduos de granitos utilizando ativadores simples e compostos.
- Identificar uma possível formação de zeólitas em granitos ativados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Agregados graúdos - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. NBR NM 53. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Agregados - Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1996.

ASTM C109/C109 M *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens),* ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C0109_C0109M, 2008.

ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/3067/Informe_02_2014.pdf, acessado em 26/12/2014.

AILAR, H, PROVIS, J. L. , VAN DEVENTER, JANNIE S.J. *Time-resolved and spatially-resolved infrared spectroscopic observation of seeded nucleation controlling geopolymer gel formation*Journal of Colloid And Interface Science, Vol.357(2), pp.384-392. 2011.

ALENCAR, C. R. A. "*Manual de caracterização, aplicação, uso e manutenção das principais rochas comerciais no Espírito Santo: rochas ornamentais".* IEL. 242 p. 2013.

BAKHAREV, T., J. G. SANJAYAN, e Y.-B. CHENG. *"Alkali-activation of Australian slag cements".* Cement and Concrete Research**,** v. 29 p. 113-120, 1999.

BORGES, P. H. R., LORENÇO, T. M. F., FOUREAUX, A. F. S., PACHECO, L. S., *Estudo comparativo da análise de ciclo de vida de concretos geopoliméricos e de concretos à base de cimento Portland composto (CP II).* Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 14, n. 2, p. 153-168, abr./jun. 2014.

CHENG, T.W., CHIU, J.P. "*Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag"*, Minerals Engineering, Vol. 16, pp. 205-210, 2003.

CHIODI FILHO, C., CHIODI, D. K., *"PRODUTO 23: Perfil de Rochas Ornamentais e de Revestimento"*, Relatório Técnico elaborado para MME –Brasil e BIRD. 101 pág. 2009.

CIMENTO.ORG – *Cimento no Mundo* - http://cimento.org/cimento-no-mundo. Acessado em 18/08/2015.

COSTA, A. G., CAMPELLO, M. S., PIMENTA, V. B., *Rochas ornamentais de revestimento de Minas Gerais: Principais ocorrências, caracterização e*

aplicaçãoes na industria da construção civil. Geonomos 8 (1): 9-13, 2013.

COUTO, C., ALMEIDA, J., PINTO, J. BAMBERG, P., STARLING, T.*, Influência da pozolanicidade da escória de alto-forno nas propriedades de argamassas e concretos duráveis.* Construindo, Belo Horizonte, v.2, n.1, p.31-34, jan./jun. 2010.

CRIADO, M., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., DE LA TORRE, A. G., ARANDA, M. A. G., PALOMO, A. *An XRD study of the effect of the SiO2/Na2O ratio on the alkali activation of fly ash*. Cement and Concrete Research**,** v. 37, p. 671-679, 2007.

DAVIDOVITS, J., *Mineral polymers and methods of making them,* US Patent 4, p.349-386, 1982.

DAVIDOVITS, J., *"Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials",* Journal of Thermal Analysis, volume 37, páginas 1633 a 1656, 1991,

DAVIDOVITS, J., DAVIDOVICS, M., DAVIDOVITS, N. *Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained*. United States Patent 5.342.595, 30 August 1994.

DAVIDOVITS, J. "*Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology",* Proceedings of the Second International Conference Geopolymère '99, pp. 9- 40. 1999.

DAVIDOVITS, J. "*30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications".* Geopolymer Conference, Australia, 2002.

DAVIDOVITS J. *Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry*. In: Proceedings of 2005 geopolymer conference, vol. 1. p. 9 -15. 2005.

DUXSON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J. L., LUKEY, C. G., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J. S. J.*Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science**,** v. 42, p. 2917-2933, 2007.

DYER, A. "*An Introduction to Zeolite Molecular Sieves"*, Ed. John Wiley & Sons, 1988.

FENG, DINGWU, PROVIS, JOHN L. AND VAN DEVENTER, JANNIE S. J. *Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers.* Journal Am. Ceram. Soc., vol.95 [2], 565–572, 2012.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PALOMO A. *Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements*. Fuel Vol.82(18), pp.2259-2265. 2003

FERNANDEZ-JIMENEZ A., PALOMO. A, CRIADO, M., *Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model*. Cement and Concrete Research**,** v. 35, p. 1204-1209, 2005.

FILHO. J. H., *Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de*

hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo - USP, 2008.

FRANÇA. L. R. G., *Ativação alcalina de granito.* Proposta de Tese, UFOP, 2015.

GONÇALVES, E. G., SARTORI, M. M. P., LEAO A. L.,'' *Energia de brinquedos produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de Eucalyptus grandis.* Revista Brasileira de Engenharia Agricola Ambiental, 2009.

GRANIZO, M. L., BLANCO, M. T. *Alkaline activation of metakaolin: An isothermal conduction calorimetry study*. Journal of Thermal Analysis**,** v. 52, p. 957-965, 1998.

INETI, Guia Técnico Sector da Pedra Natural", Lisboa, 2001

HARDIJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, D. M. J., E RANGAN, V., *On the development of fly ash-based geopolymer concrete",* American Concrete Institute Materials Journal, 2004.

HARDJITO, B., RANGAN, B. V. *Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete.* Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 103. 2005.

HILDEBRANDO E. A., ANDRANDE C.G.B., JUNIOR C.A.F.R., ANGELICA R.S., VALENZUELA-DIAS F.R., NEVES R.F. *Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum.* Mat. Res. Vol. 17 supl. 1. 2014

ICDD - THE INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, *Banco de dados* PDF-2, 2003.

JUNIOR A. P., BARBOSA A., CLARO A. C. R. A. *Análise granulométrica e teor de resíduos de argila.* Universidade Estadual Paulista, Departamento de Materiais e Tecnologia, 2013.

JUNIOR, S. H. *Materiais à base de cimento reforçado com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo.* Tese (Livre Docência em Materiais e Componentes de Construção) – Escola Politécna, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

KIRSCHNER, A. HARMUTH, H. " Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials, Ceramics - Silicaty 48, 117 – 120, 2004.

KONG, D., SANJAYAN, J., SAGOE-CRETENSIL, K. - *Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures.* Journal of Materials Science Vol. 43, p.824-831, 2008.

KRIVENKO, P ., "Alcaline *Cements",* First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, páginas 12 a 45, Kiev, 1994,

LARSEN, E. S. *The temperatures of magmas*. American Mineralogist, Volume 14, pages 81-94, 1929.

LEÃO, N. P. O, MEYER, A. P. *"Avalição dos requisitos tecnológicos obtidos em granitos extraídos no complexo intrusivo de Castelo"* – ES - IFES. Cachoeiro de Itapemirim, 2013.

LEMOUGNA, P.N. , CHINJE MELO, U. F. , DELPLANCKE, M.-P. , RAHIER, H. *Influence of the chemical and mineralogical composition on the reactivity of vulcanic ashes during álcali activation* Ceramics International, 40, 811– 820. 2014.

LI, C., SUN, H., LI, L. *A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,* Cem. Conc. Res., vol. 40 ,p.1341–1349, 2010.

Li, X., Wang. Z., and Jiao. Z. * *Influence of Curing on the Strength Development of Calcium - Containing Geopolymer Mortar Materials* 6, 5069 5076, doi: 10.3390/ ma6115069, 2013.

LIEW, Y. M., KAMARUDIN, H., MUSTAFA AL BAKRI, A.M., LUQMAN, M., KHAIRUL NIZAR, I., RUZAIDI C.M., HEAH C.Y. *Processing and characterization of calcined kaolin cement powder.* Construction and Building Materials 30, 794–802. 2012.

LIVI, C. N. *Desenvovimento da pasta de geopolímero a base de cinzas volantes e hidróxido de sódio.* Dissertação de Mestrado, Universidade federal de Santa Catarina, 2013.

LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R. D. *Supplementary Cementitious Materials.* Cement and Concrete Research, p. 1244-1256, 2011.

MAIA, A. A. B, SALDANHA, E., ANGÉLICA, R. S., SOUZA, C. A. G. NEVES, R. F. *Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A.* Cerâmica, São Paulo, v. 53, p.327, 2007.

MOURA, W. A., LIMA, M. B. LEITE, CALMON, J. L., NOGUEIRA G, MORATTI, M., SOUZA, F. L. S. "*A produção de pisos intertravados com utilização de resíduo de serragem de rochas ornamentais*". Santa Catarina. XI ENTAC, 10p. 2006 - EncontroNacional de Tecnologia no Ambiente Construído. 2006.

IEL. Manual de Caracterização, aplicação, uso e manutenção das principais rochas comerciais no Espírito Santo. Publicação do Instituto Euvaldo Lodi -ES. 1ª edição - Cachoeiro de Itapemirim, 2013.

MENDONÇA, C. M. D., *Activação alcalina e inertização de resíduos industriais.* Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia, cerâmica e do vidro, 2007.

MUSTAFA AL BAKRI, A. M., KAMARUDIN, H., BNHUSSAIN, M., KHAIRUL NIZAR, I., RAFIZA, A. R., ZARINA, Y. *Microstructure of different NaOH molalarity*

of fly ash-based green geopolymeric cement. Journal of Engineering and Technology Research Vol. 3(2), pp. 44-49, February 2011.

NOBREGA R. D., MELO R. A. "O uso de agregados de resíduos da construção civil na pavimentação urbana em João pessoa". Encontro Nacional sobre Aproveitamento de Resíduos na çonstrução, ENARC 2009.

PALOMO, A., GRUTZECK, M. W., BLANCO, M. T. *Alkali-activated fly ashes: A cement for the future*. Cement and Concrete Research**,** v. 29, p. 1323-1329, 1999.

PALOMO, A. ALONSO, S., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *Alkaline activation of the fly ashes: NMR study of the reaction products*. Journal of the American Ceramic Society**,** v. 87, p. 1141-1145, 2004.

PINTO, A. T., "*Novos sistemas ligantes obtidos por activação alcalina"* Construção Magazine, no 3, página 22 a 28, 2002.

PINTO, A., "*Sistemas Ligantes obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino",* Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2004.

PINTO, A. T. *Introdução ao estudo dos geopolímeros***.** Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, p. 92. 2006.

PUERTAS, F. *"Cementos de Escorias Activadas Alcalinamente: Situación Actual y Perspectivas de Futuro",* Materiales de Construcción, Vol. 45, no 239. [37] Howell, P.A., US Patent 3.114.603. 1995.

PUERTAS, F., MARTINEZ-RAMIREZ, S., VASQUEZ, T., *"Alkali-activated fly/ash/slag cement. Strenght behavior and hydration products".* Cement and Concrete Research 3, 1625-1632. 2000.

PROVIS, J. L., LUKEY, G. C,VAN DEVENTER, J. S. J. *Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results***.** Chemistry of Materials**,** v. 17, p. 3075-3085, 2005.

REIS, A., ALVAREZ, C. E. "*A sustentabilidade e o resíduo gerado no beneficiamento das rochas ornamentais".* IV Encontro Nacional e II Encontro Latino-americano sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, 9p. 2007.

ROCHA JUNIOR, C. A. F., SANTOS, S. C. A., SOUZA, C. A. G., ANGÉLICA, R. S., NEVES, R. F. *Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralogical.* Cerâmica 58. 43-52. 2012.

SANTA, R. A. A. B. *Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel.* 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SANJAY K., GARCÍA-TRIÑANES, P. TEIXEIRA-PINTO, A., BAO, M., *Development of alkali activated cement from mechanically activated silico-manganese (SiMn) slag.* Cement & Concrete Composites 40, 7–13. 2013.

SANTOS E. *Sinterização de finos provenientes de rochas graníticas*. Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 1998.

SARDOU FILHO, R. et al. *"Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo"*. Brasilia: CPRM, 353p. 2013.

SEVERO, C. G. S., LIRA, B. S., COSTA, D. L., MENEZES, R. R., NEVES, G. A. *"Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH*". Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.2 106 –109. 2013.

SILVERSTRIM, T., ROSTAMI, H., LARRALDE, J., SAMADI, A. *Fly ash cementitious material and method of making a product***.** US Patent 5.601.643, 11 fev. 1997.

SOARES M. M. N. S*. Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar.* Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais Mestrado em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios, 2010.

SOUZA, C. D. R., *Análise da cadeia de valor aplicada a cadeias logísticas reversas. uma contribuição ao reaproveitamento de pneus inservíveis.* Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Transportes, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2011.

SPÍNOLA, V., GUERREIRO, L. F., BAZAN, R. A. *A industria de rochas ornamentais.* Instituto de Informaçnao de Ciência e Tecnologia, Brasilia, 2004. Disponível em: http://www.redeaplmineral.org.br/biblioteca/rochas-ornamentais/A%20industria%20de%20rochas%20ornamentais.pdf. Acesso em 05/07/2015.

TCHAKOUTE, HK., ELIMBI, A., YANNE, E., DJANGANG, CN. Utilization of volcanic ashes for the production of geopolymers cured at ambiente temperature . Cement and Concrete Composites, April, 2013, Vol.38, p.75(7)

TEMUUJIN, J. , WILLIAMS, R.P., RIESSEN, A. VAN. *Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature.* Journal of Materials Processing Technology, n° 209 p.5276–5280, Austrália, 2009.

TEMUUJIN, J., RIESSEN, A. V., MACKENZIE, K. J. D. *Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars*. Construction and Building Materials**,** v. 24, p. 1906-1910, 2010.

TORGAL, F. P., CASTRO-GOMES, J. P., JALALI, S. *Contributos para o estudo da composição de ligantes obtidos por activação alcalina.* Instituto Politécnico de

Castelo Branco, Portugal, 2005.

TORGAL, F. P., CASTRO GOMES, J. P., JALALI, S. - *Alkali-activated tungsten mine waste mud binder versus OPC concrete. Acid and abrasion resistance.* Alkali activated materials- research, production and utilization 3rd Conference, p.693-700, ISBN 978-80-867-42-19-9. Edited by Agentura Action, Praga, República Checa, 2007.

TORGAL, F. P., JALALI, S. – *Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos.* Teoria e Prática na Engenharia Civil, n.15, p.1-9, Abril, 2010.

VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LORENZEN, L. *The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and Applications.* Minerals Engineering, v. 10, p. 659-669, 1997.

VAN JAARSVELD, J. G. S., VAN DEVENTER, J. S. J., LORENZEN, L. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials* Processing Science, Vol.29(1), pp.283-291. February, 1998.

VARGAS, T., MOTOKI, A. NEVES. J. L. P., *Rochas ornamentais do Brasil, seu modo de ocorrência geológica, variedade tipológica, explotação cormercial e utilidades como materiais nobres de construção.* Revista de geociências, 2-2, 119-132. Instituto de Geociências - UFF, 2001

VARGAS, A. S. *Cimento Ecológico: Um Compromisso da Indústria da Construção Civil para com as Gerações Futuras.* Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

VARGAS, A. S., DalMOLIN D.C.C., VILELA A.C.F., JALALI, S., GOMES, J. P. C. *Ativação alcalina de cinzas volantes utilizando solução combinada de NaOH e* $Ca(OH)_2$. 61 Congresso Anula da ABM, 2006.

VASSALO, E. A. S. *Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado.* Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013

WALLAH, S. E., RANGAN, B. V. *Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties***.** Curtin University of Technology. Perth, Australia, 2006.

XU, H., VAN DEVENTER, J. S. J. *The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspar.* Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects, 216:27– 44. 2003.

YAO, X., ZHANG, Z., ZHU, H., CHEN, Y. *Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry***.** Thermochimica Acta, vol. 493, Issues 1–2, p. 49-54, 2009.

ZIBOUCHE, F., KERDJOUDJ,H., LACAILLERIE,J.B.E., DAMME, H. M. *Geopolymers from Algerian metakaolin***.** Influence of secondary minerals, Applied Clay Science, vol. 43, Issues 3–4, p. 453-458, 2009.