

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE METACALUM ATIVADO

ÉRICA ANTUNES DE SOUZA VASSALO

Belo Horizonte

2013

ÉRICA ANTUNES DE SOUZA VASSALO

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE METACALIM ATIVADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Construção Civil 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.

ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguilari

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2013

V337o	<p>Vassalo, Érica Antunes de Souza. Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado [manuscrito] / Érica Antunes de Souza Vassalo. – 2013. vii, 103 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Maria Teresa Paulino Aguiar. Co-orientadora: Adriana Guerra Gumieri.</p> <p>Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 97-103.</p> <p>1. Materiais de construção – Teses. I. Aguiar, Maria Teresa Paulino. II. Gumieri, Adriana Guerra. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 691(043)</p>
-------	--

Aos meus filhos João Felipe e Lucas,

fonte inesgotável de amor!

“Só os que se arriscam a ir longe demais são capazes de descobrir o quão longe se pode ir.”

Thomas S. Eliot

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para o êxito desta pesquisa, em especial:

Às minhas orientadoras Maria Teresa Paulino Aguilar e Adriana Guerra Gumieri, pela competente orientação, incentivo, dedicação irrestrita durante todo o trabalho, além do carinho e acima de tudo, por ter acreditado e ter me feito entender meu potencial e capacidade de vencer.

Ao João Rafael pela dedicação, compreensão e apoio para realização deste trabalho.

Ao meu querido pai Aldani, pelo apoio incondicional, propiciando a minha dedicação total a esta pesquisa.

À minha equipe de pesquisa e do no Laboratório de Ensaios Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais de Construção da UFMG: Laura Fortes, Anderson, Ramon e Laura Gomes pela dedicação e colaboração nas realizações dos ensaios e todo o processo de pesquisa.

Aos meus colegas de curso, em especial Sandra que contribuiu de forma prática e com palavras de incentivo e motivação.

Ao Departamento de Materiais de Construção da Escola de Engenharia da UFMG pelo acolhimento e suporte necessário para a realização deste trabalho, especialmente os professores Roberto, Cícero, Paulo Andery, Adriano, Antônio Júnior e Calixto pelos ensinamentos e disponibilidade sempre que necessário, e à Ivonete pela competente dedicação.

A equipe do laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia dos Materiais do Cefet/MG, em especial ao Bruno e Paulo pela disponibilidade para realização dos ensaios.

Ao Departamento de Química do Cefet/MG pela realização dos ensaios térmicos (DTA e TGA) e de FTIR.

A empresa Supermix pela disponibilidade de realização do ensaio de calorimetria, especialmente Fábio e Natália.

A empresa Metacaulim do Brasil pelo fornecimento do metacaulim utilizado no trabalho.

Ao Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG pelo solícito empréstimo da estufa, essencial para cura das amostras.

Ao Laboratório de Concreto do Departamento de Materiais de Construção da UFMG, pela realização dos ensaios iniciais de resistência à compressão, em especial ao Prof. Abdias, Marina e Ricardo.

À CAPES que possibilitou a realização deste trabalho por meio de uma bolsa de estudos.

Enfim, gostaria de expressar a minha gratidão aos familiares, especialmente meus irmãos e a Tita, e ainda todos os meus amigos que torceram pelo sucesso desta dissertação.

Meu muito obrigado!

Obtenção de geopolímero a partir do metacaulim ativado

RESUMO

O uso dos materiais cimentícios suplementares álcali ativados tem se mostrado uma alternativa economicamente viável que em muito contribui para a minimização do impacto ambiental. Dentre esses materiais destacam-se os geopolímeros, que são materiais que, quando em solução alcalina, endurecem devido à polimerização. A matéria prima (material precursor) para a produção de geopolímeros são materiais ricos em sílica e alumina. A eficiência da ativação depende da composição química e mineralógica da matéria prima, assim como da proporção das razões molares dos componentes e das condições de cura. Comumente são utilizados pozolanas naturais ou resíduos industriais, como cinzas volantes, metacaulim e outros. O metacaulim, uma das matérias primas abundantes para a fabricação dos geopolímeros, é um material potencialmente reativo que apresenta proporções de sílica e alumina que variam em função de sua origem. Nesta pesquisa estudou-se a obtenção de um geopolímero por meio da ativação do metacaulim com hidróxido de sódio, à temperatura ambiente e em estufa a $85\pm 3^{\circ}\text{C}$. O metacaulim foi caracterizado por ensaios físico-químicos e mineralógicos, utilizando técnicas de difração e fluorescência de raio x. Os geopolímeros obtidos foram caracterizados por ensaios termográficos, espectroscopia do infravermelho, microscopia eletrônica por varredura. O desempenho mecânico dos geopolímeros obtidos foi analisado em ensaios de resistência à compressão. Os resultados permitiram conhecer as características físico-químicas e microestrutural dos geopolímeros, bem como seu processo de reação. A análise termogravimétrica indicou que as reações de polimerização ocorreram sem tempo de incubação e que todo o processo é exotérmico e ocorre com perda de massa constante. Na espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foi possível identificar o potencial reativo das amostras. Os resultados de resistência à compressão indicaram ser necessário maximizar a resistência desses materiais.

Palavras chaves: ativação alcalina, metacaulim, geopolímero.

Obtaining geopolímero from metakaolin activated

ABSTRACT

The use of supplementary cementitious materials alkali-activated has showed an economically viable alternative that greatly contributes to minimizing environmental impact. Among these materials geopolymers stand out as materials that, when in alkaline solution, harden due to polymerization. The raw material (precursory material) to produce geopolymers, are materials rich in silica and alumina. The efficiency of the activation depends on the chemical and mineralogical composition of the raw material, as well as the ratio of the molar ratios of components and curing conditions. Natural pozzolans, industrial waste, such as fly ash, metakaolin and others are commonly usea. The metakaolin, one of abundant raw materials for the manufacture of geopolymers, is a material which has potentially reactive silica and alumina ratios which vary depending on their origin. In this research a geopolymer through activation of sodium hydroxide with a metakaolin marketed in São Paulo, at room temperature and incubated at $85 \pm 3^\circ\text{C}$ was studied. The metakaolin was characterized by physico-chemical and mineralogical tests, using x-ray diffraction and x-ray fluorescence. The geopolymers obtained was characterized by testing thermography, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The mechanical performance of geopolymers obtained was analyzed in compressive strength tests. The results allowed to know the physico-chemical and microstructural of geopolymers obtained, as well as its reaction process. Thermogravimetric analysis indicated that the polymerization reaction occurred without incubation time and that the whole process is exothermic and occurs with constant loss of mass. Through in Fourier transformed infrared spectroscopy it was possible to identify the reactive potential of the samples. The compressive strength results indicated that is necessary to maximize the resistance of these materials.

Keywords: alkaline activation, metakaolin, geopolymer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo geral	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Ativação Alcalina	21
3.2. Geopolímero	26
3.2.1. Conceito e Obtenção	26
3.2.2. Mecanismo de Reação	29
3.2.3. Aplicações dos Geopolímeros	33
3.2.4. Estudo de Metodologias Adotadas para Produção de Geopolímeros	35
3.3. Metacaulim.....	39
3.3.1. Definição.....	39
3.3.2. Estudos de Ativação Metacaulim	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.1. Materiais	52
4.2. Métodos.....	53
4.2.1. Caracterização físico- química	55
4.2.2. Ativação do metacaulim, moldagem e cura dos geopolímeros	55
4.2.3. Caracterização do geopolímero	59
4.2.3.1. Ensaio térmico	59
4.2.3.2. Ensaio de microscopia eletrônica por varredura (MEV)	60

4.2.3.3. Ensaio espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV).....	61
4.2.3.4. Ensaio mecânicos.....	61
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
5.1. Caracterização do Metacaulim.....	62
5.1.1 Análise por fluorescência de raios- X.....	62
5.1.2 Análise por difração de raios-X do metacaulim	64
5.2. Análise térmica no processo de ativação	65
5.2.1. Calorimetria - DSC por condensação de energia	65
5.2.2. Análise por Termografia (TGA / DTA).....	67
5.3. Caracterização do geopolímero obtido.....	70
5.3.1. Análise visual e da perda de massa no processo de cura.....	70
5.3.2. Análise química por fluorescência de raios- X	77
5.3.3. Análise difração de raios- X	77
5.3.4. Análises térmicas	80
5.3.5. Análise microscópica.....	82
5.3.6. Análise no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	87
5.3.7. Caracterização mecânica	90
6. CONCLUSÃO	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- (A) Diagrama ternário dos materiais cimentícios $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,.....	24
Figura 3.2- Representação esquemática dos polissialatos.....	27
Figura 3.3- Representação esquemática dos polissialatos.....	27
Figura 3.4- Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A.....	28
Figura 3.5 (A e B)- Imagem de microscopia eletrônica de varredura da obtenção das zeólitas.	29
Figura 3.6- Esboço esquemático do processo de geopolimerização.....	30
Figura 3.7- Esquemática entre os cimentos: Portland e Geopolimérico.....	32
Figura 3.8- Artefatos produzidos por geopolímeros feitos de (K)-Poly (sialate-siloxo)	33
Figura 3.9- Amostras de geopolímero expandido de isolamento térmico (Na,K)-Poli (sialate-siloxo) para produção de painéis.	34
Figura 3.10- Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias.....	34
Figura 3.11- Avião francês Rafale desenvolvido utilizando moldes geopoliméricos	35
Figura 3.12- Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados na sua superfície inferior.....	35
Figura 3.13- Resistência mecânica da zeólita ativada com diferentes proporções de ativador e temperaturas de cura.....	39
Figura 3.14- Representação esquemática da estrutura da caulinita (a),	40
Figura 3.15 - Tipos de metacaulins produzidos.....	41
Figura 3.16- Esboço esquemático dos processos de reação envolvidos na geopolimerização.....	42
Figura 3.17- Seções polidas com diferentes razões molares e na figura(f) setas indicando grãos de Na-Al-Si.	44

Figura 3.18- Micrografias das amostras geopoliméricas. (a), (b), (e) e (f), superfícies de molde, (c), (d), (g) e (h), superfícies de fratura.	45
Figura 3.19- Difratoograma dos geopolímeros obtidos: (a) Metacaulim+ NaOH, (b) diferentes razões atômicas de Si/Al com Silicato $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$	46
Figura 3.20- Microscopia das amostras de Metacaulim (A), Metacaulim+Escória (B), Escória (C) e Cimento Portland(D).	47
Figura 3.21- Resistência à compressão da amostra com concentração de 10 mol/l de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio, numa percentagem de 10% de superplastificante à cura de 7 dias.	48
Figura 3.22- Novo geopolímero de unidade molecular Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- poly (ferrosialate)	49
Figura 4.1-Representação esquemática detalhada das etapas do trabalho experimental	54
Figura 4.2- Medição da temperatura no ato da dissolução das soluções	56
Figura 4.3- Amassamento e homogeneidade da pasta.....	56
Figura 4.4- Moldagem das amostras.....	57
Figura 4.5- Pesagem dos Corpos de prova (A), Corpos de prova embalados e identificados(B).	58
Figura 4.6- Aferição de medidas após a cura em diferentes temperaturas e idades.	59
Figura 4.7- Amostras revestidas com ouro para ensaio de fotomicrografias no microscópio eletrônico de varredura (MEV).	60
Figura 5.1- Diagrama ternário do metacaulim	64
Figura 5.2- Difratoograma de raios- X do metacaulim	65
Figura 5.3- Análise térmica de Calorimetria (DSC) por compensação de energia para amostras nas molaridades de 12, 15 e 18 mol e de referência.	66

Figura 5.4- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 12 mol.	68
Figura 5.5- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 15 mol.	69
Figura 5.6- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 18 mol.	69
Figura 5.7 (a) e (b)- Corpos de Prova no momento de desmoldagem após 28 dias de cura a temperatura ambiente e em estufa.	70
Figura 5.8- Corpos de prova curados em estufa após 28 dias.....	71
Figura 5.9- Análise da retração dos corpos de prova curados em estufa após 28 dias.	71
Figura 5.10- Análise visual dos corpos de prova curados aos 28 dias (a) estufa, (b) temperatura ambiente.	72
Figura 5.11- Gráfico da densidade para as amostras curadas à temperatura ambiente aos 7 e 28 dias.....	73
Figura 5.12- Gráfico da densidade para as amostras curadas em estufa a 85°C aos 7 e 28 dias.	74
Figura 5.13- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras curadas à temperatura ambiente aos 7 dias.	75
Figura 5.14- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras curadas à temperatura ambiente aos 28 dias.	75
Figura 5.15- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras em estufa à temperatura de 85°C aos 7 dias.	76
Figura 5.16-Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras em estufa à temperatura de 85°C aos 28 dias.	76
Figura 5.17- Difrátogramas de raios- X do geopolímero (12mol) curado em estufa após 7 dias	78

Figura 5.18- Difratoogramas de raios- X do geopolímero (15mol) curado em estufa após 7 dias	78
Figura 5.19- Difratoogramas de raios- X do geopolímero (18mol) curado em estufa após 7 dias	79
Figura 5.20- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 12 mol.	81
Figura 5.21- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 15 mol.	81
Figura 5.22- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 18 mol	82
Figura 5.23- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b)- Ampliação – 50x. ..	83
Figura 5.24- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 500x...	83
Figura 5.25- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 5000x.	84
Figura 5.26- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 50x ...	84
Figura 5.27- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente (a) e em estufa (b). Ampliação – 500x..	85
Figura 5.28- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente (a) e em estufa (b). Ampliação – 5000x.	85
Figura 5.29- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 50x. ...	86
Figura 5.30- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 500x...	86

Figura 5.31- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) em estufa (b). Ampliação – 5000 x. .86	
Figura 5.32- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 12 mol.....88	88
Figura 5.33- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 15 mol.....89	89
Figura 5.34- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 18 mol.....89	89
Figura 5.35- Comportamento dos corpos de prova curados à temperatura ambiente com relação à resistência à compressão em função das idades (cura ambiente)90	90
Figura 5.36- Comportamento dos corpos de prova curados em estufa com relação à resistência à compressão em função das idades (cura em estufa)91	91
Figura 5.37- Gráfico comparativo dos corpos de prova curados à temperatura ambiente e estufa em função das idades- 7 dias.....92	92
Figura 5.38- Gráfico comparativo dos corpos de prova curados à temperatura ambiente e estufa em função das idades- 28 dias.....93	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas.....	22
Tabela 4.1- Composição química do metacaulim (Metacaulim do Brasil).....	52
Tabela 4.2- Soluções dos ativadores alcalinos	55
Tabela 4.3- Quantitativo dos materiais referentes as misturas	57
Tabela 5.1- Composição química do metacaulim.	62
Tabela 5.2- Análise química do metacaulim.	63
Tabela 5.3- Tabela das Amostras – Perda de massa e densidade pós-cura	72
Tabela 5.4- Análise química dos geopolímeros.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- CEFET / MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- cm^{-1} – número de onda
- cm^3 - centímetro cúbico
- COPASA- Companhia de Saneamento de Minas Gerais
- CP V - ARI - Cimento Portland de alta resistência inicial
- DEMAT- Departamento de Engenharia de Materiais
- DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção
- DRX – difração de raios - X
- DSC - calorimetria por compensação de energia
- DTA - análise térmica diferencial
- DTG - termogravimetria derivada
- EDS – Energy Dispersive Spectrometry - Analisador dispersivo em energia
- FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
- IAP - Índice de Atividade Pozolânica
- IS - Indian Standards Institution
- M – molaridade ou Mol/l
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MPa – MegaPascal
- NBR - Norma Brasileira Registrada
- PVC - cloreto de polivinila
- TG – Análise termogravimétrica
- ton – tonelada
- μm - micrômetro
- μV - microvolts

LISTA DE SÍMBOLOS

Al - alumínio

Al_2O_3 - óxido de alumínio (alumina)

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - caulinita

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cálcio ou portlandita

CaCO_3 - carbonato de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

CO_2 - dióxido de carbono

C-S-H - silicato de cálcio hidratado

Fe_2O_3 - óxido de ferro III (hematita)

H_2O – água

K_2O - óxido de potássio

$\text{H}_2\text{KAl}_3\text{SiO}_{12}$ - muscovita

KOH – hidróxido de potássio

MgO - óxido de magnésio

N_2 – gás nitrogênio

Na_2O - óxido de sódio

$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_34\text{SiO}_22\text{H}_2\text{O}$ - analcima

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - analcite

NaOH - hidróxido de sódio

O_2 - oxigênio

SiO_2 - dióxido de silício

SiO_3 – trióxido de silício

SO_2 - dióxido de enxofre

TiO_2 - dióxido de titânio

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material de construção civil mais amplamente utilizado, gerando um grande impacto no desenvolvimento da economia (TORGAL *et al.*, 2005). Por outro lado, a fabricação do cimento é responsável pela emissão de vários gases, especialmente o dióxido de carbono (CO₂), que se acredita intensificar o efeito estufa. De acordo com Davidovits (2013), a produção de 1 tonelada de clínquer gera 0,95 toneladas de dióxido de carbono. As emissões anuais de CO₂ oriundas da produção de cimento chegam a quase 3 bilhões de toneladas por ano em todo o mundo. Para essa produção faz-se necessária grande quantidade de energia e de recursos naturais não renováveis. Outro inconveniente associado ao uso de cimento Portland se relaciona ao concreto produzido, cuja vida útil usualmente não ultrapassa os 60 anos (TORGAL *et al.*, 2005).

Na tentativa de se minimizar o impacto ambiental associado ao cimento Portland, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de se substituir parcialmente o cimento Portland por materiais ambientalmente viáveis. Mehta e Monteiro (2008) preveem que o aumento da produção de cimento para atender o mercado não ocorrerá pela incrementação na produção do clínquer, mas pelo crescimento da utilização de materiais cimentantes suplementares. Segundo Mehta e Monteiro (2008) há uma tendência ao aumento na utilização dos subprodutos industrializados como materiais suplementares. Outra linha de estudos envolve a produção de um tipo de cimento menos agressivo ao meio ambiente (SHI *et al.*, 2011). Este tipo de aglomerante envolve a ativação alcalina de materiais ricos em alumina e sílica. A ativação alcalina é um processo no qual um material rico em sílica e alumina reage com um composto alcalino, dando origem a uma pasta capaz de aglomerar e endurecer como o cimento Portland hidratado, e cuja resistência mecânica e durabilidade são similares ou superiores aos compostos cimentícios tradicionais (PALOMO *et al.* 2009).

Shi *et al.* (2011) descrevem em um breve histórico a evolução do método de ativação alcalina. Glukhovskiy (1989) descobriu princípios subjacentes à produção dos ligantes hidráulicos por ativação alcalina de materiais aluminossilicatos, denominado “cimento-solo”, nas décadas de 50 e 60. Posteriormente, Krivenko (1997) chamou esses ligantes de “Geocimentos” para

destacar a presença nesses materiais de constituintes similares aos ligantes naturais presentes na crosta terrestre. Por fim, Davidovits, na década de 80, denomina esses ligantes de “Geopolímero”. Palomo *et al.* (1999) estabeleceram dois modelos de sistema de ativação alcalina para os materiais suplementares, que definem a diferença entre cimentos álcali ativados e geopolímeros. O primeiro modelo se aplica aos materiais contendo Si e Ca, como as escórias de alto forno que são ativados com solução alcalina de baixa concentração e que têm o silicato de cálcio hidratado como produto principal da reação. O segundo modelo é referente aos materiais com Si e Al, tipo o metacaulim e as cinzas volantes, que são ativados com soluções de média a alta alcalinidade e que possuem como resultado da reação um mineral de aluminossilicatos hidratados, a zeólita, como os polímeros. Davidovits (1994) denomina este segundo modelo de geopolímero.

Os geopolímeros são desenvolvidos a partir de precursores com adequadas razões molares entre os seus óxidos reagentes. Como a produção de geopolímero não exige a calcinação à alta temperatura, como o cimento Portland, os geopolímeros em muito contribuem para o desenvolvimento sustentável. Além disso, são materiais inorgânicos, de alta resistência inicial, estável à temperatura até 1250°C e não inflamáveis. Isto deu um grande impulso para o desenvolvimento e inovação da técnica (DAVIDOVITS, 2002).

Apesar da importância dos geopolímeros para o desenvolvimento de uma construção de menor impacto ambiental, os estudos desses materiais no Brasil são pontuais. Neste contexto, este trabalho realiza uma pesquisa exploratória no âmbito de obtenção de um geopolímero utilizando como matéria prima o metacaulim, dando continuidade a um trabalho pioneiro de Iniciação Científica na área de construção civil na UFMG, que não tem uma expertise no assunto. Na tentativa de contribuir e ampliar o conhecimento, esta pesquisa avaliou o comportamento físico-químico, microestrutural, mineralógico e mecânico do geopolímero obtido.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção do geopolímero a partir da ativação alcalina do metacaulim.

2.2. Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

1. Caracterização físico-química e microestrutural do metacaulim;
2. Obtenção do geopolímero;
3. Caracterização físico-química, mecânica, microestrutural e mineralógica do geopolímero obtido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ativação Alcalina

A ativação alcalina também é conhecida como Geopolimerização, termo sugerido por Davidovits (1999) para este tipo de reação, conhecida pela semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos por meio de condensação e utilização de materiais cimentícios suplementares (PINTO, 2004).

Materiais cimentícios suplementares são tradicionalmente conhecidos como adições minerais. Mehta e Monteiro (2008) sugerem esse termo mais apropriado devido aos benefícios associados às propriedades cimentícias, além da capacidade de reduzir e ou substituir parcialmente o cimento Portland. De modo geral, os materiais cimentícios suplementares contribuem para a mudança do impacto ambiental na medida em que os constituintes são resíduos industriais. Além disso, quando utilizados em substituição ao cimento Portland resultam substancialmente em melhorias na resistência final e na permeabilidade, uma vez que, possuem um efeito retardador sobre a resistência nas primeiras idades e redução significativa na porosidade (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Portanto, a eficiência da adição mineral depende da quantidade utilizada, das condições de cura, da composição química, mineralógica e granulométrica (DAL MOLIN, 2005).

Os materiais cimentícios suplementares, dependendo do seu mecanismo de ação físico-química, podem ter efeito pozolânico, cimentante ou filler (DAL MOLIN, 2005; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Dal Molin (2005) define o material cimentante como aquele que não necessita da presença de hidróxido de cálcio presente no cimento portland para formar produtos cimentantes como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Um exemplo é a utilização da escória de alto forno como adição ou substituição parcial do cimento Portland. O filler é definido como uma adição mineral finamente moída sem atividade química, que produz apenas efeito físico de empacotamento granulométrico e ação de pontos de nucleação para hidratação dos grãos de cimento. Dal Molin (2005) acrescenta que a adição do filler,

além de contribuir para a redução da zona de transição pela diminuição da exsudação, pode interferir no crescimento dos cristais, restringindo seus tamanhos e reduzindo o grau de orientação dos cristais de hidróxido de cálcio junto ao agregado. O material pozolânico é definido pela NBR 12653 (ABNT, 1992) como:

“(...) um material silicoso ou silicoaluminoso que por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, porém na presença de umidade e finamente divididos, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente formando compostos com propriedades cimentantes como os cimentos pozolânicos” (ABNT, 2012).

O principal produto dessa reação é o silicato de cálcio hidratado, podendo haver também a formação de aluminatos de cálcio hidratado (JOHN *et al.*, 2003). Segundo Mehta e Monteiro (2008), os materiais cimentícios suplementares às vezes acumulam funções, que podem ser tanto pozolânicos quanto cimentantes.

Os materiais pozolânicos são classificados, segundo a norma NBR 12653 (ABNT, 2012) que classifica os materiais pozolânicos em três classes: N, C e E. Na Tabela 3.1 são apresentadas as exigências químicas e físicas para as diferentes classes descritas pela NBR 12653, também pelas exigências das normas internacionais Indian Standards Institution (IS) 13444 e American Society for Testing and Materials (ASTM) C 618.

Tabela 3.1- Exigências químicas exigidas por norma para as pozolanas.

Exigências químicas	IS 1344 (1968)	ASTM C 618 (1991)	NBR 12653 (2012)
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \% \text{ min.}$	70	70	70
$\text{SiO}_2 - \% \text{ min.}$	40	-	-
$\text{CaO} - \% \text{ máx.}$	10	-	-
$\text{MgO} - \% \text{ máx.}$	3	-	-
$\text{SiO}_3 - \% \text{ máx.}$	3	4	4
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \% \text{ máx.}$	3	-	-
Álcalis solúveis em água - % máx.	0,1	-	-
Álcalis disponíveis em Na_2O - % máx.	-	1,5	1,5
Perda ao fogo - % máx.	5	10	10

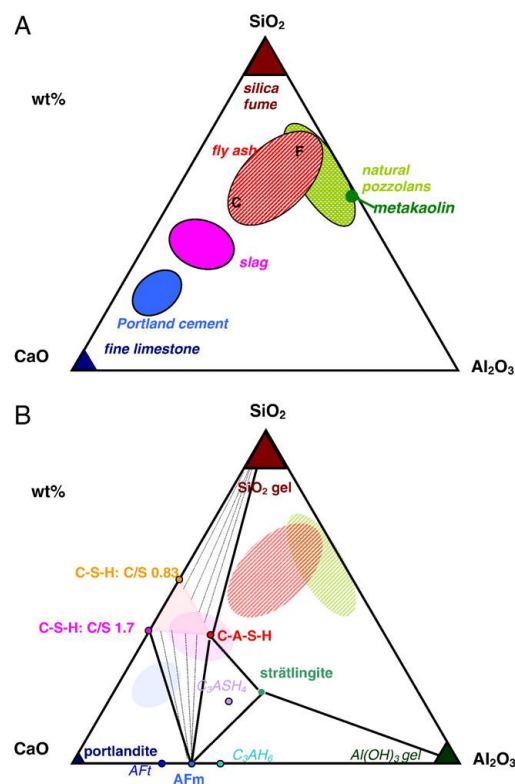
Fonte: Adaptação do autor (2012).

De modo geral, na classe N se enquadram tanto pozolanas naturais quanto artificiais, como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. De acordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 2012), o metacaulim é classificado como material pozolânico da classe N. Na classe C estão as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termoelétricas. As pozolanas cujos requisitos não enquadrem nas classes anteriores são consideradas tipo E.

No processo de geopolimerização, os materiais cimentícios suplementares com propriedades pozolânicas são usados como reagentes principais, mas o desenvolvimento da reação é completamente diferente. Na síntese não há reação com o hidróxido de cálcio, porque em princípio este não está presente, mas sim a interação do material pozolânico constituído por aluminossilicato com um meio alcalino. Deste modo não há reação pozolânica no processo de geopolimerização, nem mesmo adições pozolânicas. O princípio básico da ativação alcalina é o material cimentício suplementar com propriedades pozolânicas ser ativado alcalinamente para obtenção do geopolímero (PINTO, 2004).

Lothenbach *et al.*(2011) e Scrivener *et al.*(2011), em estudos recentes, classificam os materiais cimentícios suplementares em função dos teores de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , onde o mecanismo químico de ação é caracterizado pelo menor teor de cálcio, com exceção do filler calcário, conforme mostrado na Figura 3.1. O diagrama é a soma de três sistemas binários: o sistema $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (silicato de cálcio presente no cimento portland), o sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminossilicato de cálcio presente no cimento aluminoso) e $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminossilicatos alcalinos presente no sistema alcalino). Os diferentes materiais cimentícios suplementares apresentam-se em relação ao cimento Portland. Também é possível verificar que os materiais pozolânicos estão estritamente correlacionados em relação aos teores de sílica e alumina constituintes que ainda se colocados em ambientes fortemente alcalinos reagem através da ativação alcalina.

Figura 3.1- A) Diagrama ternário dos materiais cimentícios CaO-Al₂O₃-SiO₂,
B) fases hidratadas no sistema CaO- Al₂O₃-SiO



Fonte: Lothenbach *et al.* (2011).

Além da composição química, a cinética da reação dos materiais cimentícios suplementares dependem da finura e quantidade das fases reativas, bem como a solução que será utilizada. Cada material cimentício suplementar possui uma composição diferente. Portanto, para diferentes níveis de reatividade de cada material, terá seu PH, temperatura e solubilidade das fases. Lothenbach *et al.* (2011) definem ainda parâmetros importantes para as reações: tamanho das partículas e temperatura, ou seja, materiais mais finos e temperaturas elevadas reagem mais rapidamente. Outro fator importante a ser considerado é a análise da microestrutura e das fases amorfas do material cimentício suplementar.

Embora só recentemente a pesquisa começasse a adquirir verdadeira significância para o mercado, desde 1940, tem-se registro histórico. Pinto (2006), Shi *et al.* (2011) resumem um breve histórico como trabalhos de Purdon (1940) na Bélgica, utilizando escórias ativadas alcalinamente com hidróxido de sódio e estudos sobre a natureza química dos cimentos antigos que iniciou na década de 50 com Viktor Glukhovsky (1989), do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia. Após pesquisas sobre as pirâmides do Egito e templos

romanos, baseando-se em estudos químicos e mineralógicos, Glukhovsky concluiu serem o mesmos aluminossilicatos cálcicos hidratados à semelhança do que ocorre nas fases cristalinas do tipo analcite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$), uma rocha existente na crosta terrestre e que explicaria a durabilidade dessas construções (TORGAL *et al.*, 2009). A partir de então, houve um avanço significativo na compreensão e desenvolvimento do novo ligante que o denominou de solo-cimento, onde “solo” se assemelha às propriedades da rocha natural e “cimento” pela sua capacidade ligante. Krivenko(1997), detectou fases cristalinas predominantes, porém com estrutura diferente. Havia também um material amorfo composto por uma estrutura aluminossilicato alcalino hidratado e um material zeolítico do tipo analcima ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A potencialidade do uso dos álcalis abre novas oportunidades para obtenção dos cimentos especiais, em destaque os materiais suplementares com baixo teor de cálcio por meio de ativação alcalina. Em termos físicos, os aglomerantes obtidos por ativação alcalina, compreendem fundamentalmente duas fases, uma de dissolução da sílica e alumina da matéria prima, quando misturada com uma solução alcalina (ativador), onde se obtém a fase de gelificação e outra fase, a de policondensação, onde ocorre o processo de polimerização e endurecimento dos produtos de reação numa estrutura polimérica (TORGAL *et al.*, 2005). Segundo Palomo *et al.* (1999), o objetivo geral da ativação alcalina é a separação dessas duas fases, o que facilita e potencializa o processo de ganho de resistência em função de uma definição mais clara dos pontos de nucleação.

De modo geral, até a década de 80, vários trabalhos foram desenvolvidos sobre a obtenção de cimentos álcali- ativados. A partir de então, tem-se uma nova fase de pesquisa através da criação do geopolímero. Li *et al.*(2010) classificam este novo tipo de aglomerante como o cimento de terceira geração, que agora surge como uma alternativa para o cimento Portland, por apresentar características de resistência mecânica e desempenho ambiental.

3.2. Geopolímero

3.2.1. Conceito e Obtenção

Os geopolímeros são polímeros inorgânicos cuja obtenção se dá pela polimerização de matérias primas naturais de origem geológica contendo aluminossilicatos (PINTO, 2006). Feng *et al.*(2012) definem geopolímeros como estruturas produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicato, com íons de metais alcalinos que equilibram as cargas associadas às estruturas tetraédricas de alumínio. Convencionalmente, geopolímeros são sintetizados a partir de uma mistura de duas partes, constituído por uma solução alcalina (frequentemente silicato solúvel) e materiais sólidos de aluminossilicato. A geopolimerização ocorre à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada constituída de duas fases. Fases em que a lixiviação da matéria-prima de aluminossilicato sólido em solução alcalina leva à transferência de espécies de lixiviados a partir de superfícies sólidas numa fase gel de crescimento, seguindo-se a nucleação e a condensação da fase de gel para formar um sólido aglutinante.

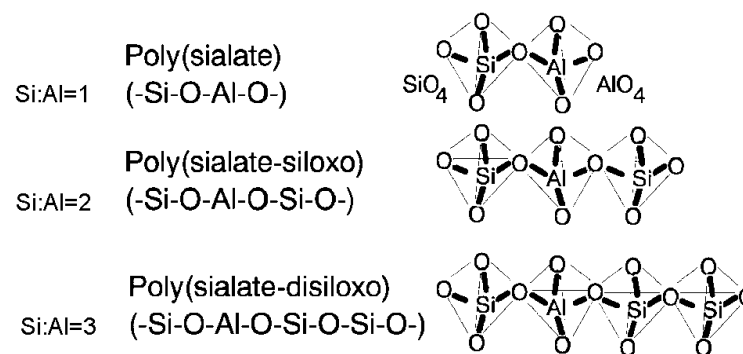
Basicamente são formados por dois componentes: os materiais cimentícios suplementares e os líquidos alcalinos. A escolha dos materiais depende de fatores como a disponibilidade, o custo, o tipo de aplicação e demanda específica do produto final. Os líquidos alcalinos são metais alcalinos solúveis, que geralmente são à base de sódio ou potássio, sendo os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), muitas vezes, combinados com silicato de sódio ou de potássio (WALLAH, 2006).

Os geopolímeros foram descritos pela primeira vez em patentes por Prof. Davidovits como uma adaptação moderna do aglomerante utilizado pelos romanos e egípcios. Davidovits (1994) atesta através de estudos químicos e mineralógicos que os blocos das pirâmides do Egito não são de pedra calcária natural, mas sim de um aglomerante feito da mistura de calcário de Gizé com hidróxido de sódio, produzido no local pela mistura de cal, carbonato de sódio e água.

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

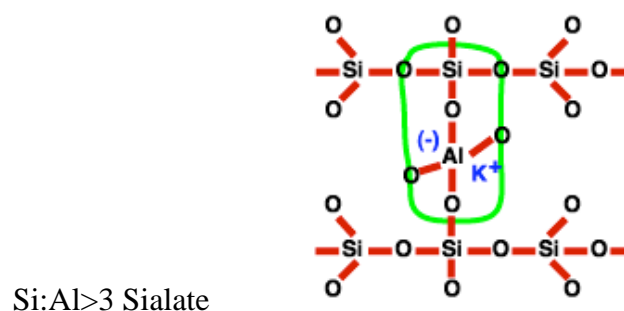
semicristalina (DAVIDOVITS,1976). A estrutura dos polissialatos representa polímeros naturais resultantes da reação chamada geo-síntese - ciência para produção de rocha artificial à temperatura abaixo de 100°C com o objetivo de obter características naturais como dureza, durabilidade e estabilidade térmica (DAVIDOVITS, 1994). A reação de geo-síntese induz o alumínio por ativação alcalina em uma estrutura de matriz silicosa (SILVA, 2000). Essa transformação baseia-se na organização e arranjo tridimensional em que os átomos de silício (Si) alternam com os de alumínio em coordenação tetraédrica, compartilhando os oxigênios. De acordo com a razão Si/Al os arranjos são formados. Tais arranjos são representados por três tipos, representados nas Figuras 3.2 e 3.3.

Figura 3.2- Representação esquemática dos polissialatos



Fonte: Davidovits, J. (2002).

Figura 3.3- Representação esquemática dos polissialatos

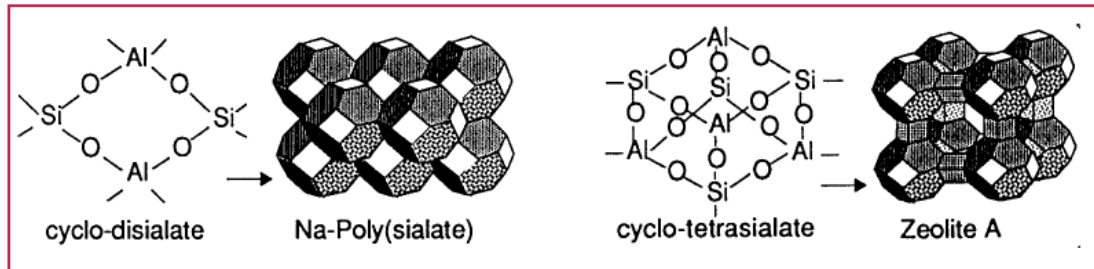


Fonte: Davidovits, J. (2002).

Pinto (2006) considera o resultado desse processo de polimerização um produto cuja estrutura é comparada a uma rocha e a composição química às zeólitas cristalinas, porém com uma relevante estrutura atômica amorfa. No primeiro arranjo Poli(sialate), a estrutura forma uma estrutura semi cristalina, similar à Zeólita A, Figura 3.4. Para os mecanismos de formação da zeólita cristalina com razão Si/Al>2, nos arranjos Poli(sialate-siloxo) e Poli(sialate-disiloxo), requer que a cristalização do gel de silico-aluminato ocorra em sistemas

hidrotérmicos fechados variando em torno de 175°C. O tempo de cristalização pode variar de horas a dias (DAVIDOVITS, 1991).

Figura 3.4- Arranjo estrutural do Na-Poli (Sialate) e Zeólita A.

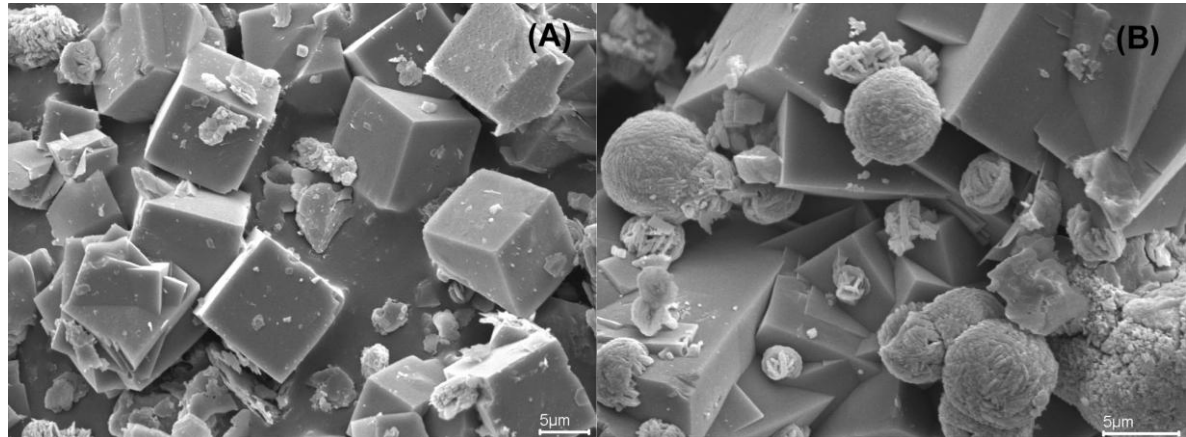


Fonte: Davidovits, J. (1991).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos de estrutura tridimensional em redes cristalinas compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T=Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co$) unidos nos vértices por meio de átomos de oxigênio (MAIA *et al.*, 2007). Do ponto de vista da constituição química, os geopolímeros, embora com a mesma constituição química das zeólitas aluminossilicatos, divergem no aspecto da estrutura, pois as zeólitas são de estrutura cristalina e a velocidade de reação se processa lentamente e em abundante fase aquosa. Já os geopolímeros quase totalmente amorfos reagem rapidamente e com fase líquida apenas o suficiente à hidratação dos vetores de reação. Isto se deve com a velocidade que se processa a reação (PINTO, 2004). Porém, no processo de geopolimerização zeólitas são formadas. A hidroxisodalita é um tipo de zeólita formada a partir da ativação do metacaulim com NaOH. Do ponto de vista termodinâmico, a zeólita A é uma fase metaestável e tende a transformar em hidroxisodalita ao longo do tempo (MAIA *et al.*, 2007).

De acordo com Maia *et al.* (2007), na Figura 3.5(A), são observados cristais cúbicos que mostram a morfologia típica da zeólita A e presença de uma pequena quantidade de material amorfo, possivelmente o metacaulim que não reagiu e na Figura 3.5(B) observam-se, além dos cristais cúbicos, esferas de morfologia bem definida, característicos da hidroxisodalita.

Figura 3.5 (A e B)- Imagem de microscopia eletrônica de varredura da obtenção das zeólitas.



Fonte: Maia, *et al.* (2007).

Para a reação de geopolimerização ocorrer do mesmo modo que nas zeólitas sintéticas, deve-se considerar alguns critérios de composição como citados por Davidovits(1994):

- razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ molar deve encontrar-se entre 4:1 e 6,6:1 na solução aquosa de silicatos, onde M é um cátion metálico;
- o alumínio presente no alumino-silicato deve ser rapidamente solúvel;
- a razão molar global do $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deve estar compreendida entre 1:5,5 e 1:6,5.

Os pesquisadores Aquino *et al.*(2001) e Temuujin *et al.*(2009) estudaram o efeito das proporções atômicas de Si/Al dos geopolímeros produzidos pela ativação do metacaulim. Ambos utilizaram em seus experimentos as razões de Si/Al de 1,2 e 2,5 respectivamente e concluíram de forma unânime que a razão ideal de Si/Al é entre 1,5 e 2. Pois valores superiores à razão ideal citada diminuiram suas propriedades mecânicas.

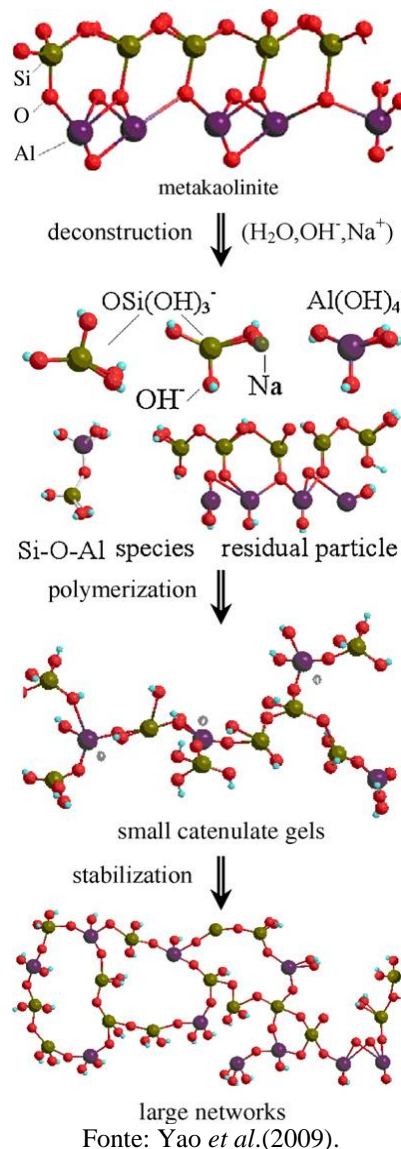
Na literatura outros pesquisadores também sugerem razões atômicas de Si/Al similares utilizando o metacaulim: Si/Al=1,9 (Duxon *et al.*,2005); Si/Al entre 1,4 e 2,38 (Jimenez *et al.*,2006) .

3.2.2. Mecanismo de Reação

Descrita por diversos pesquisadores (Van Jaarsveld *et al.*,1997 e Pinto, 2004), o mecanismo de reação do geopolímero ou geopolimerização, dá-se pelo fenômeno exotérmico, devido à

policondensação. O mecanismo envolve a dissolução de Al e Si no meio alcalino, onde não só hidrolisa a superfície do material, como também dissolve a pequena quantidade de Al e Si, seguido por uma policondensação, através da reação de condensação, formando um gel que é transformado numa rede tridimensional de estrutura silico-aluminato, conforme Figura 3.6. Segundo Van Jaarsveld *et al.* (1997), a fase gel é altamente reativa e provavelmente produzida pela copolimerização de alumina e sílica individuais dissolvidas pelo hidróxido alcalino das fontes de sílica e alumina.

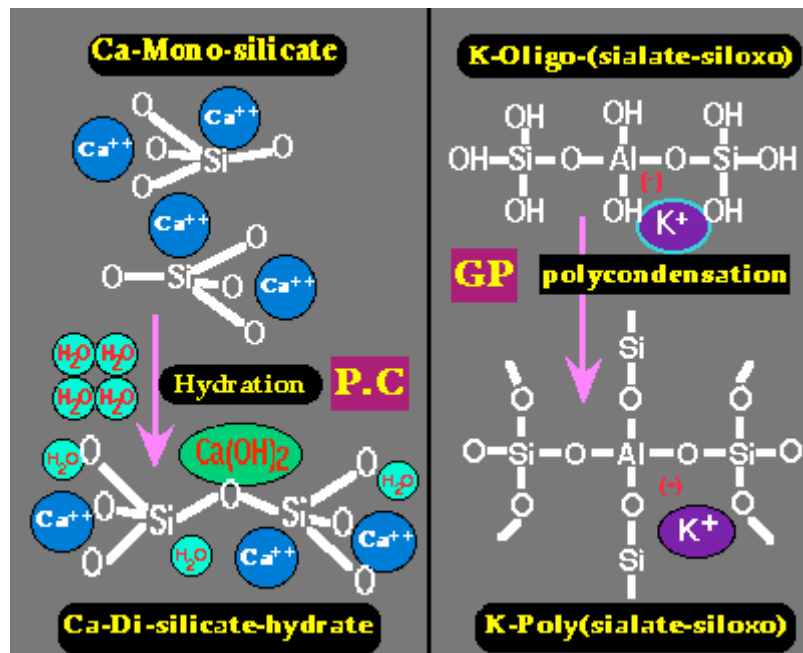
Figura 3.6- Esboço esquemático do processo de geopolimerização



A formação esquemática do material geopolimérico é descrita por diversos autores da literatura (Davidovits,1994; Van Jaarsveld *et al.*,1997; Wallah *et al.*, 2006 e outros), como mostrada a seguir:

pela policondensação do potássio oligo-(sialate-siloxo) em potássio poly (sialate-siloxo) de rede reticulada.

Figura 3.7- Esquemática entre os cimentos: Portland e Geopolimérico



Fonte: Davidovits (2013).

O endurecimento dos geopolímeros deve-se à policondensação do aluminato hidrolisado e o silicato (PINTO, 2000). Palomo *et al.* (1999) descrevem que a temperatura e o tempo de cura condicionam o comportamento mecânico. Esse comportamento foi comprovado através de estudos realizados com cinzas volantes onde o aumento da temperatura e do tempo de exposição da mesma, melhoram a resistência à compressão simples. Porém, cabe ressaltar que em resultados obtidos na literatura não se verificam ganhos significativos para temperaturas além de $60^{\circ}C$ e nem após 48 horas de exposição (DAVIDOVITS,1999; HARDJITO *et al.* 2004).

Devido a essas características físico-químicas, os geopolímeros garantem propriedades de destaque no estado fresco como: boa trabalhabilidade, boa coesão e acabamento superficial, o que resulta em um ganho rápido de resistência mecânica e dureza superficial (PINTO, 2006). Porém, estudos demonstram que as propriedades dos geopolímeros podem ser afetadas por uma pequena alteração na quantidade de Si e Al disponíveis na reação. Portanto, uma compreensão completa da reatividade das matérias primas ativadas alcalinamente é

importante, principalmente para determinação das composições iniciais de síntese do geopolímero para alcançar as propriedades desejadas (SILVA *et al.*, 2007).

3.2.3. Aplicações dos Geopolímeros

Embora a utilização dos concretos e cimentos geopoliméricos ainda restrinja-se aos países desenvolvidos, têm-se grandes pesquisas dirigidas para o seu desenvolvimento, devido à ampla gama de aplicações para estes materiais. Na Austrália, Canadá e Europa, o concreto geopolimérico é utilizado como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos, refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010).

Davidovits (2002), na Conferência de Geopolímeros em Melbourne, relatou seu interesse em pesquisar materiais não inflamáveis após uma sequência de incêndios ocorridos na França entre 1970 e 1973. Na busca em desenvolver materiais poliméricos inorgânicos de alta resistência iniciou sua investigação com os minerais silico-aluminato no processo de geosíntese. Fundou, em 1972, sua empresa privada, que deu origem a várias patentes e também lista várias aplicações dos geopolímeros como: painéis de madeira resistentes ao fogo; artefatos decorativos de pedra, Figura 3.8; geopolímero expandido de isolamento térmico para produção de painéis, Figura 3.9 e sistemas de resinas de alta tecnologia.

Figura 3.8- Artefatos produzidos por geopolímeros feitos de (K)-Poly (sialate-siloxo)



Fonte: Davidovits, J. (2002).

Figura 3.9- Amostras de geopolímero expandido de isolamento térmico (Na,K)-Poli (sialate-siloxo) para produção de painéis.



Fonte: Davidovits, J. (2002).

Ainda segundo DAVIDOVITS (2002), o concreto geopolimérico também é utilizado em aplicações de infraestrutura e reparação de rodovias. Um exemplo foi a aplicação do cimento Pyrament[®] nos aeroportos militares temporários da Arábia Saudita durante a guerra do Golfo em 1991(Figura 3.10).

Figura 3.10- Uso do geopolímero Pyrament, nos Estados Unidos, como material de reparação de rodovias



Fonte: Davidovits, J. (2002).

Outro exemplo mostrado pelo mesmo autor é o avião da companhia aeronáutica francesa *Dassault Aviation*, denominado *Rafale*, desenvolvido através da utilização de moldes geopoliméricos (Figura 3.11).

Figura 3.11- Avião francês Rafale desenvolvido utilizando moldes geopoliméricos



Fonte: Davidovits, J. (2002).

Na Europa, o mercado alvo no retrofit de edifícios de patrimônio cultural, onde a segurança contra fogo é a principal preocupação. Um método de reparo para estruturas de concreto, tijolo e pedra consiste na ligação externa de folhas flexíveis de compósitos de fibra, Figura 3.12. Outra aplicação de compósitos de fibra de contínuos em infraestrutura, em andamento no Japão e nos EUA, é o envolvimento de pilares de concreto para reforçar a nova construção e pontes danificadas e edifícios em terremoto e áreas propensas a furacão.

Figura 3.12- Viga de concreto geopolimérico com camadas de composto de carbono aplicados na sua superfície inferior



Fonte: Davidovits, J. (2002).

3.2.4. Estudo de Metodologias Adotadas para Produção de Geopolímeros

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

Cheng e Chiu (2002), realizaram em trabalho experimental, que consistiu em misturar metacaulim e KOH em um misturador mecânico por 10 minutos. Em seguida foram adicionadas soluções de silicato de sódio e escória de alto forno e misturados por mais 5 minutos. Após a mistura, a pasta foi moldada e vibrada por mais 5 minutos para retirada de eventuais bolhas, selada e deixada na estufa por 3 horas a 60°C. As amostras após serem desmoldadas foram deixadas à temperatura ambiente por mais 21 horas antes dos ensaios de resistência mecânica. Ao realizarem os ensaios de tempo de pega (utilização da agulha de Vicat), os autores concluíram que o tempo de início de pega foi curto, entre 15 e 45 minutos a 60°C, devido a perda rápida de água. Nesta pesquisa a adição da escória de alto forno foi feita com o objetivo de produzir geopolímero para fins de resistência ao fogo, que segundo os autores, por ser uma boa fonte de matéria prima para fins de resistência ao fogo.

Pinto (2004) realizou estudos de composições relativas aos ativadores, em que se procurou determinar a razão que conduzisse aos melhores resultados. Como ponto de partida foi utilizada a tecnologia de manipulação experimental e ensaios desenvolvidos para os concretos de cimento Portland, havendo a necessidade de, às vezes, propor alterações ou alternativas para garantir o manuseio das pastas. Segundo Pinto (2004), os ativadores mais utilizados na obtenção dos geopolímeros são os hidróxidos de sódio e potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou potássio e sobretudo a mistura destes compostos. Denomina-se ativador simples quando é utilizado somente um composto e ativador composto, quando há a mistura de compostos alcalinos. Utilizou metacaulim, areia e o hidróxido de sódio como ativador, nas concentrações de 12,15 e 18 mol/l, baseado nas relações molares entre os constituintes do geopolímero, sugeridas em pesquisa por Davidovits (1982):

- (a) No ativador - $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} = 1,85$
- (b) No metacaulim - $0,20 < \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0,48$
 $3,30 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$
 $0,80 < \text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$
- (c) Entre o ativador e o metacaulim – $10 < \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 25$
 onde está Na, pode estar também K ou Li.

Fonte: Davidovits, J. (1982) apud Pinto (2004).

Após os ensaios com as três concentrações de hidróxido de sódio (12,15 e 18 mol/l), Pinto (2004) concluiu que a concentração de 15 mol/l conduziu ao melhor nível de resultados mecânicos e às condições de trabalhabilidade.

PINTO (2004) destacou pontos importantes relacionados às condições de mistura, tais como: a preparação do ativador deve ser feita com antecedência o suficiente para evitar as elevadas temperaturas (processo exotérmico). A sensibilidade da reação química de geopolimerização à temperatura é de tal ordem que o simples fato de insistir com a homogeneização da mistura à pasta pode desenvolver o aumento da temperatura por atrito e acelerar o endurecimento da pasta, prejudicando a moldagem e a compactação. O autor ainda expôs que ativadores simples, como o hidróxido de sódio, são de natureza gelatinosa, conferindo às pastas frescas uma elevada viscosidade, que se reflete em dificuldade na mistura, da homogeneização da pasta e, conseqüentemente, na dificuldade de expulsão das bolhas de ar.

Pereira *et al.* (2005) analisaram o concreto geopolimérico micro estruturalmente, utilizando o metacaulim, silicato de sódio como fonte extra de silício, a escória granulada de alto forno como ligante dos materiais, hidróxido de potássio (KOH) como ativador alcalino do processo e agregados miúdo e graúdo. Concluíram que, dependendo da relação Si/Al do material, é possível obter produtos com diferentes características. As diferentes formas de síntese dos geopolímeros são baseadas nas composições molares entre os compostos reagentes, que influenciam diretamente nas propriedades do produto final obtido. O desempenho mecânico do concreto geopolimérico é compatível aos concretos de alto desempenho. A trabalhabilidade do concreto polimérico fresco é superior em relação ao concreto Portland, possibilitando a redução ou eliminação de aditivos plastificantes.

Bigno (2008) utilizou a cinza da casca de arroz e casca de ovo calcinada como fontes de Si/Al e CaO, respectivamente, para fabricação de um cimento geopolimérico. Nesse estudo, a escória granulada de alto forno e o hidróxido de potássio foram usados como ativadores. Concluíram que a substituição parcial da escória por cinza da casca de arroz e casca de ovo calcinada promoveu um aumento da resistência à compressão para as idades de 1 e 3 dias. A ausência da escória promoveu redução na resistência à compressão da argamassa. Mesmo assim, a cinza da casca de arroz e casca de ovo calcinada sinalizaram uma alternativa como fonte de SiO₂ e CaO para obtenção de cimento geopolimérico de alto desempenho e baixo custo.

Oliveira (2005) estudou a micro estrutura e a tenacidade à fratura de geopolímeros utilizando metacaulim, areia, escória de alto forno e fibras de polipropileno com cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI). Os resultados obtidos na análise microestrutural e de resistência à compressão média mostraram que o cimento geopolimérico apresentou comportamento elástico não linear antes da ruptura e também indicaram boa aderência fibra/matriz para os dois compósitos. Comparado ao cimento Portland, todas as propriedades mecânicas do cimento geopolimérico foram superiores, além da melhor capacidade de absorção de cargas pelo geopolímero composto por fibras.

Vargas (2006) pesquisou cimentos álcali-ativados a partir da ativação das cinzas volantes, avaliando a influência das reações molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ na resistência à compressão e determinação das concentrações do ativador NaOH com o objetivo de promover um melhor desempenho mecânico e estabilidade ao cimento álcali-ativado. Os resultados mostraram que concentrações mais elevadas do ativador alcalino (NaOH) contribuíram para elevar a resistência final à compressão das amostras ativadas.

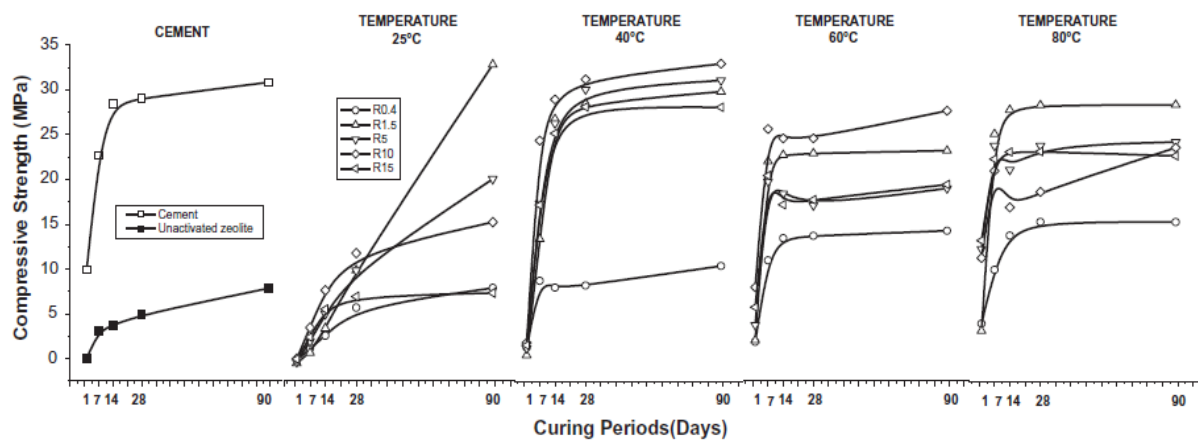
Vargas *et al.* (2007) pesquisaram dois métodos de cura para ativação das cinzas volantes. Na primeira, as amostras foram mantidas em estufa a $70^\circ\text{C}/12\text{h}$ e à temperatura constante de 22°C em sala climatizada até o ensaio. No segundo método, as amostras foram submetidas a 70°C até o momento do ensaio. Os resultados indicaram um decréscimo da resistência à compressão ao longo do tempo, sendo que, as amostras submetidas à cura térmica constante de 70°C

Temujin *et al.* (2009) estudaram o efeito da ativação de cinzas volantes em condições de temperatura ambiente. As cinzas foram ativadas com hidróxido de sódio e silicato de sódio. As cinzas sofreram processo de moagem por vibração mecânica, foi reduzido o tamanho e forma das partículas, mas com pouca mudança na composição mineralógica. Os resultados mostram que o tamanho das partículas é um fator importante no aumento da reatividade da cinza com o líquido 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 principal contribuição para o aumento da resistência à compressão do geopolimérico é atribuída à redução do tamanho das partículas e à mudança em sua morfologia permitindo uma taxa de dissolução superior das partículas de cinzas.

Tempest *et al.*(2009) pesquisaram a quantidade de energia consumida para ativação das cinzas volantes, ou seja, o concreto geopolimérico, e compararam com o concreto de cimento Portland de mesma resistência. Concluíram que ocorre uma diferença de aproximadamente 30%, indicando que o concreto geopolimérico obtém um ganho energético considerável em sua produção, redução do gás carbônico e, conseqüentemente, na economia.

Villa *et al.* (2010) avaliaram a influência das razões molares dos ativadores, tempo e temperatura de cura na resistência mecânica dos geopolímeros obtidos por meio de ativação de zeólita natural com soluções de silicato e hidróxido de sódio. Os resultados demonstraram que um aumento na proporção do ativador favoreceu a resistência à compressão e pôde ser comparado a valores próximos do cimento Portland. As amostras curadas a 40°C exibiram melhores resultados de resistência à compressão principalmente ao longo das idades de cura. As amostras curadas a 60° e 80°C favoreceram um aumento da resistência nas primeiras idades, porém não avançaram ao longo do período de cura, Figura 3.13.

Figura 3.13- Resistência mecânica da zeólita ativada com diferentes proporções de ativador e temperaturas de cura.



Fonte: Villa *et al.* (2010).

3.3. Metacaulim

3.3.1. Definição

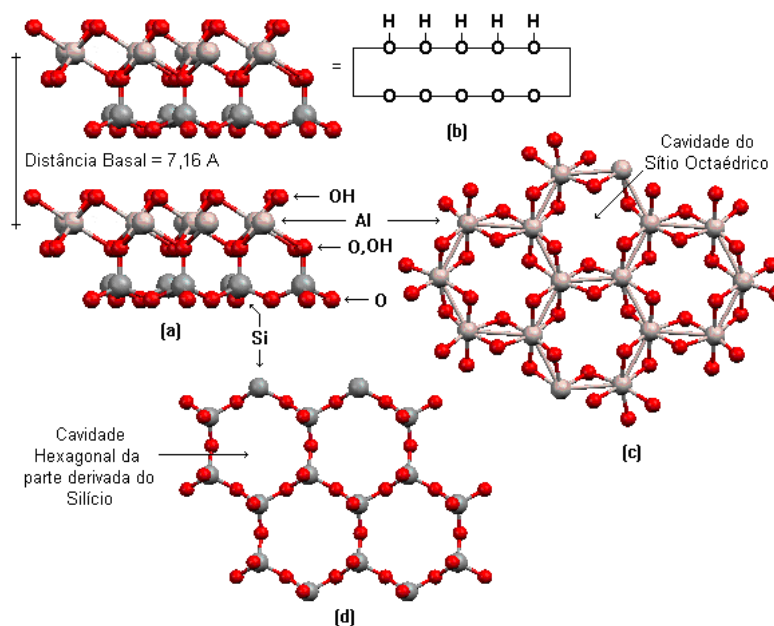
Metacaulim é um material aluminossilicato termicamente ativado, com alta atividade pozolânica, gerado pela calcinação de argilas caulíníticas em temperaturas entre 650°C a

800°C, dependendo da pureza e cristalinidade das argilas (LI *et al.* 2010). Outra fonte de obtenção é por meio do tratamento de resíduos da indústria de papel, constituído basicamente de um caulim beneficiado de extrema finura, brancura e pureza (DAL MOLIN, 2005).

Metacaulim, precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que se refere a uma colina de Jauchau Fu, onde o material obtido é formado pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro (SILVA, 1993).

Os caulins são formados pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1 de tetraedros de sílica e octaedros de gibsite ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura coesa (Figura 3.14).

Figura 3.14- Representação esquemática da estrutura da caulinita (a), da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela.



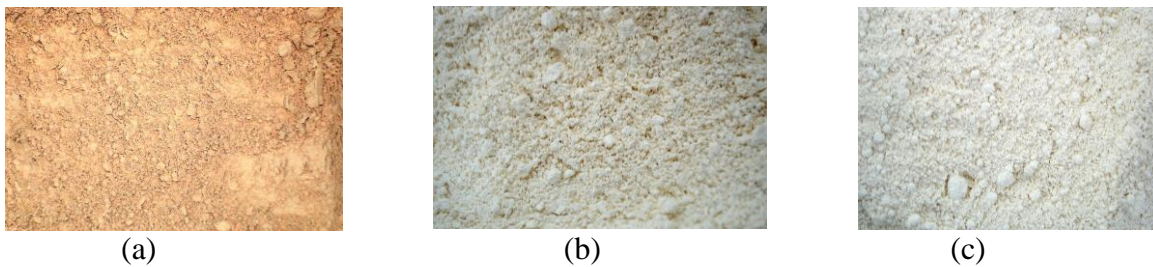
Fonte: Wypych e Satyanarayana (2004).

A composição química dos caulins aproxima-se de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, o que corresponde a cerca de 45,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 , 13,96% de H_2O e outros elementos em menor quantidades (MONTE *et al.* 2003).

Segundo Davidovits (1994), com a transformação do caulim em metacaulim, o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas. Além disso, o produto obtido pode

ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações variadas. Essas características dependem da composição química e mineralógica do caulim de base. A Figura 3.15 mostra três tipos de metacaulim produzidos por três empresas diferentes. Metacaulim do Brasil (a), Advanced Cement Technologies (b) e Engelhard(c), sucessivamente.

Figura 3.15 - Tipos de metacaulins



Fonte: Rocha e Vasconcelos, (2006).

Segundo ROCHA E VASCONCELOS (2006), os teores de silício e alumínio variam de 52 a 58% e 34 a 39%, respectivamente para as três amostras.

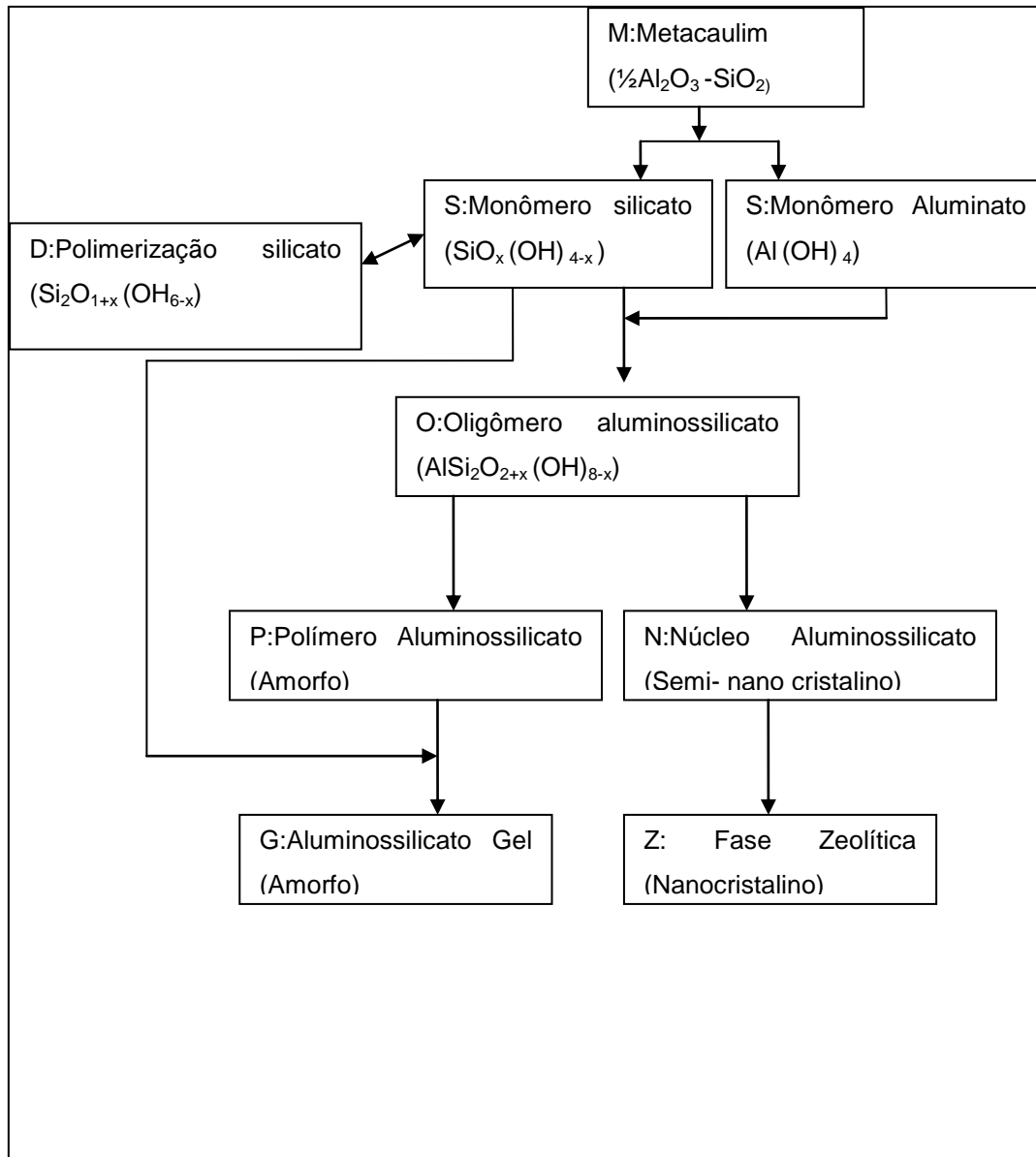
As fontes de metacaulim usadas em geopolímero variam muito em tamanho de partícula, pureza e cristalinidade da origem da caulinita, embora, quando adicionadas à mistura, a dispersão dessas partículas afeta muito pouco o comportamento reológico e o grau de reação álcali-ativado (LI *et al.*, 2010).

3.3.2. Estudos de Ativação Metacaulim

O processo de ativação do metacaulim tem sido muito estudado na última década.

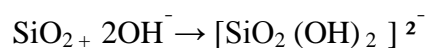
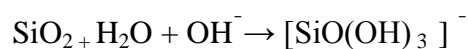
Provis *et al.* (2005) resumiram um modelo simplificado do processo de reação envolvidos na geopolimerização do metacaulim, Figura 3.16. O modelo mostra a dissolução da matéria prima, no caso o metacaulim, em monômeros de silicato e aluminato. A associação desses monômeros resulta numa reação autocatalítica através de uma rota de polimerização. Portanto, através desse modelo, a geopolimerização torna-se simples, exigindo apenas a incorporação da oligomerização de silicato na solução alcalina ativadora, formando o gel de silicato de alumínio amorfo, componente do geopolímero.

Figura 3.16- Esboço esquemático dos processos de reação envolvidos na geopolimerização.



Fonte: Provis *et al.*,(2005) apud Li *et al.* (2010).

As reações de dissolução, hidrólise e condensação do metacaulim na ativação alcalina com baixo teor de cálcio são descritas por DAVIDOVITS (1994), WENG *et al.* (2002) e SILVA *et al.*(2007):

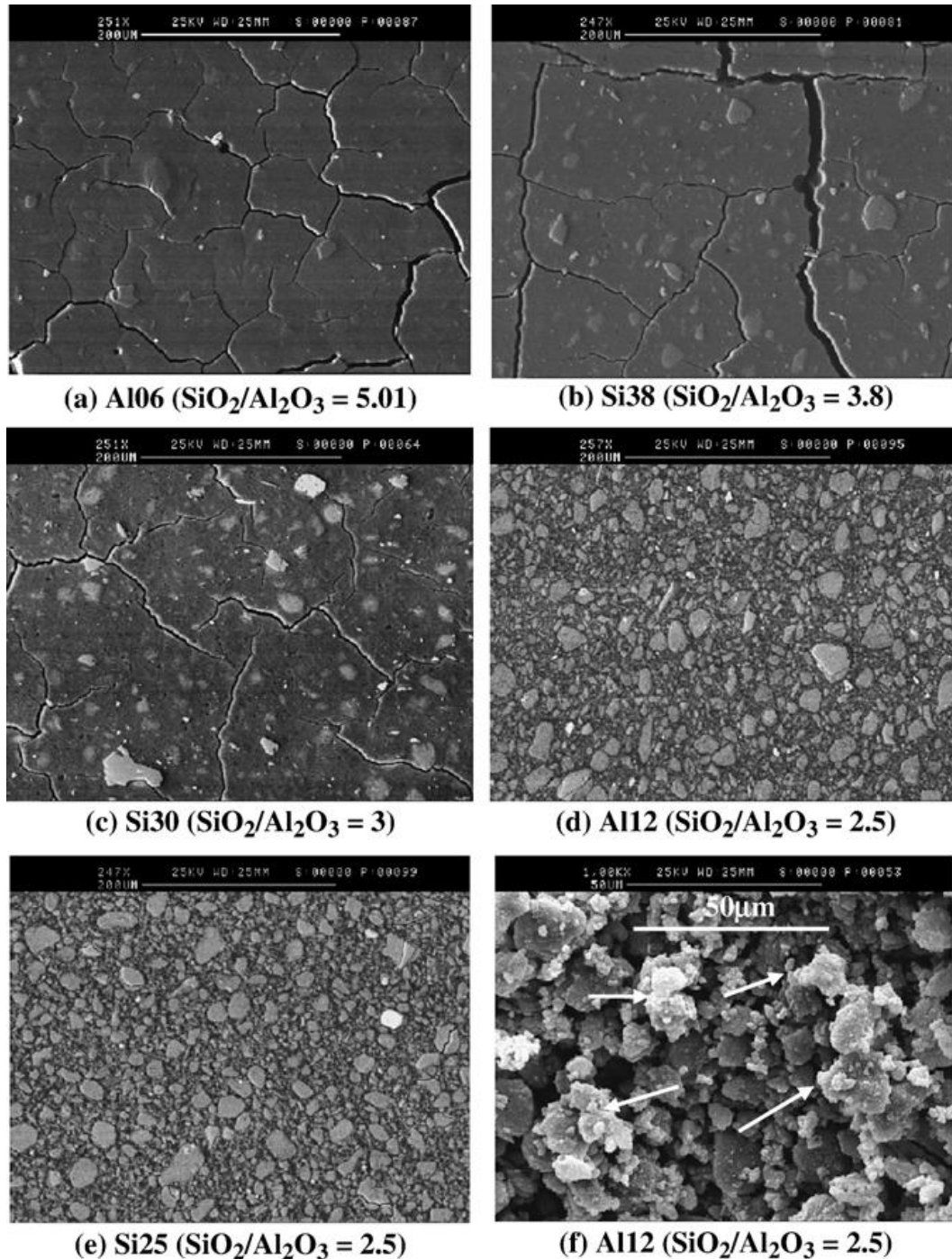


A condensação entre aluminato e silicato dependerá da concentração de Si no sistema. Com teores de $\text{Si/Al} = 1$, a condensação ocorre predominantemente entre o aluminato e silicato, resultando em estruturas principalmente de poli (sialate) de polímero. Quando aumentam-se os teores de Si/Al, o silicato tem como resultado da hidrólise de SiO_2 a formação de silicatos oligoméricos, que por sua vez condensam com Al(OH)^{-4} , formando uma rede tridimensional de estruturas poliméricas poli(sialate-siloxo) e poli (sialate- disiloxo) (SILVA *et al.*, 2007). Weng *et al.*(2002); Anseau *et al.* (2005), acreditam que a taxa de condensação de silicato é mais lento do que entre o aluminato e silicato.

Duxson *et al.* (2005) relataram melhores propriedades dos geopolímeros obtidos em função das razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na média de 3,0 a 3,8. Em experimentos com alterações dessas proporções foram encontrados resultados de sistemas de baixa resistência. Os autores ainda ressaltam que essa razão é válida apenas para o metacaulim, outros materiais terão suas razões específicas. Já Rashad (2013) amplia um pouco mais os valores ótimos de razões molares, variando de 3,5 a 5,5 as razões de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, porém acrescenta que o tipo de ativador e estado de cura também são fundamentais para obtenção de material com boa resistência mecânica. Portanto, a definição da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é primordial no desenvolvimento do geopolímero e de sua microestrutura.

Silva *et al.* (2007) consideram o fato de que o componente Al do metacaulim tende a dissolver-se mais facilmente que o silicato. É provável que o sistema de condensação ocorra entre aluminato e silicato, produzindo a estrutura poli (sialate). Os sistemas com maior teor de Si formaram os geopolímeros de estrutura poli (sialate-siloxo) e poli (sialate-disiloxo) que são mais rígidos e produzem maiores resistências. Portanto o alumínio desempenha um papel importante na regulação do tempo de pega e a Si é responsável pela resistência dos geopolímeros. Estudo sobre teores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variando em 5.01, 3.8, 3.0, 2.5, respectivamente, foram analisado pelas imagens de MEV e comprovou-se que as amostras com maior concentração de Si são mais homogêneas; amostras com baixo teor de Si apresentaram a presença de grãos, materiais possivelmente não reagidos e predominância cristalina, Figura 3.17.

Figura 3.17- Seções polidas com diferentes razões molares e na figura(f) setas indicando grãos de Na-Al-Si.

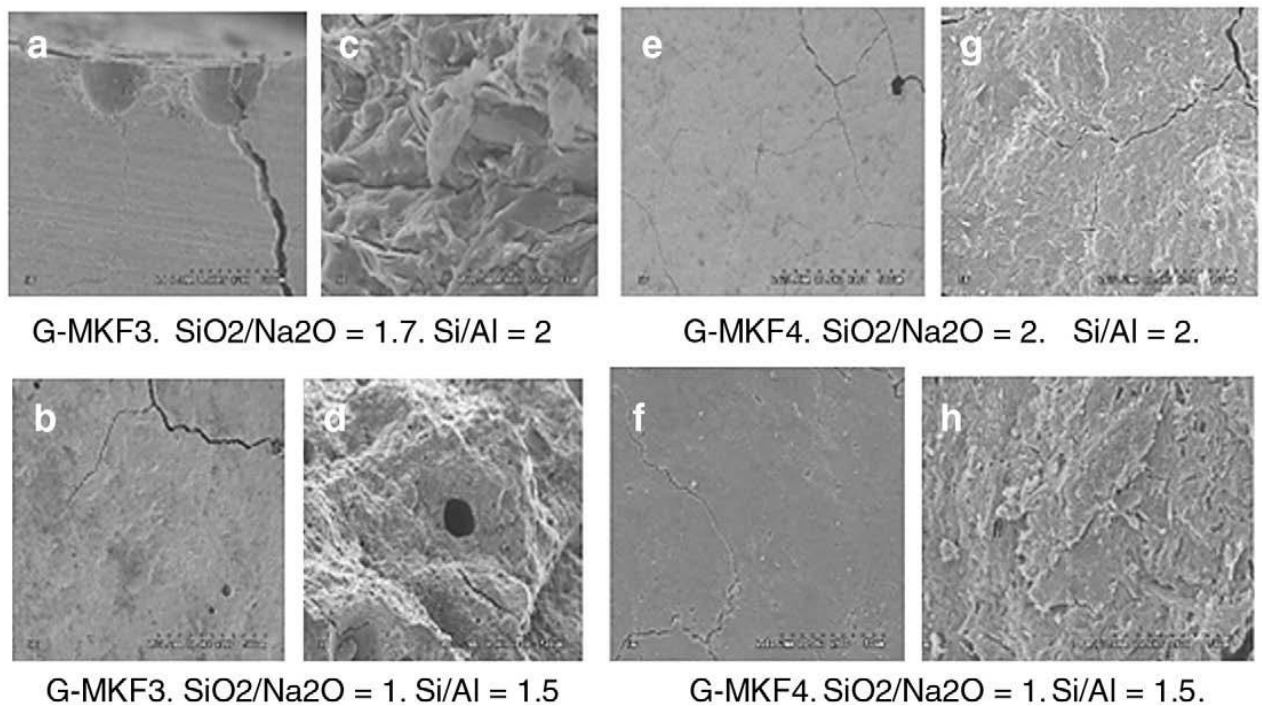


Fonte: Silva *et al.*(2007).

Zibouche *et al.* (2009), realizaram um estudo comparativo de ativação de dois tipos de metacaulim, sendo um de 96% de pureza e outro com 70% de pureza e 30% contendo quartzo e ilita como fase secundária. Os resultados mostraram que ambos os produtos são adequados para produção de geopolímero e que a influência das fases secundárias (ilita e quartzo) sobre a reação do metacaulim não impediram a reação de geopolimerização. Isso é

um ponto positivo, dado que os grandes depósitos de caulim do mundo contém impurezas. Porém, a preocupação ao analisar os resultados, se deu à baixa relação de Si/Al apresentada. A Figura 3.18 mostra a microscopia eletrônica de varredura das duas amostras. De modo geral, há uma semelhança entre as amostras, ambas possuem microestrutura homogênea. Porém, ao aprofundar a análise, foram identificadas diferenças nas microfissuras apresentadas. Para amostras G-MKF3 (a, b), Figura 3.18, no caso de menor pureza, as microfissuras são maiores e heterogêneas. Tal fato pode estar ligado aos 30% dos minerais como o quartzo e ilita que são fracamente ou não reativos.

Figura 3.18- Micrografias das amostras geopoliméricas. (a), (b), (e) e (f), superfícies de molde, (c), (d), (g) e (h), superfícies de fratura.

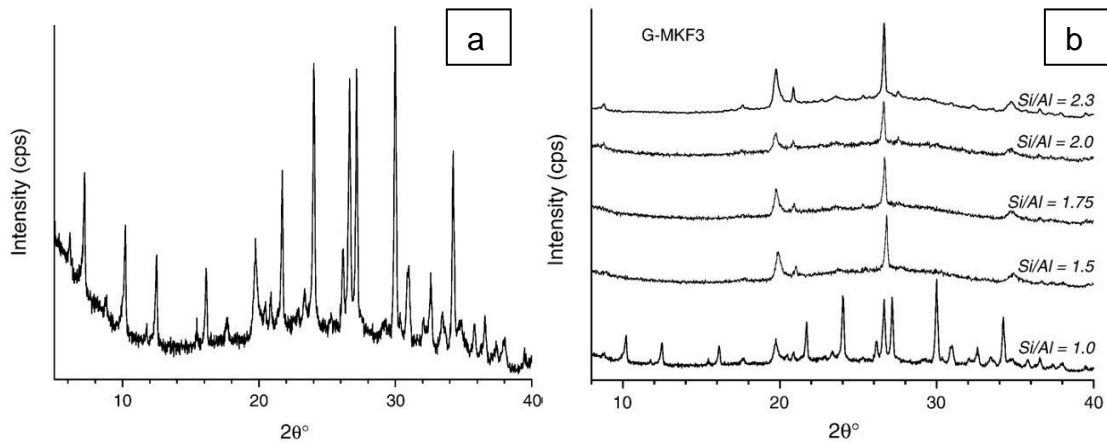


Fonte: Zibouche *et al.* (2009).

Zibouche *et al.*(2009) investigaram ainda a influência das fases secundárias (ilita e quartzo) na reação de geopolimerização do metacaulim. O metacaulim foi ativado com hidróxido de sódio, Figura 3.19(a), e silicato de sódio, Figura 3.19(b), com diferentes razões atômicas de Si/Al. Todas as amostras foram curadas à 50°C por 24 horas. Na Figura 3.19(a) obteve-se apenas um material característico da zeólita, a faujasite-Na cristalina ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{4O}_{8.8}\text{6.7H}_2\text{O}$). Na Figura 3.19 (b) verifica-se que a medida que a relação Si/Al aumenta de 1 para 2.3, ocorre a formação de uma fase amorfa, em adição à fase zeolítica,

conforme a difração de raios-X. Segundo os autores, a mistura forma um material sólido, coeso e relativamente duro, configurando a assinatura de geopolimerização.

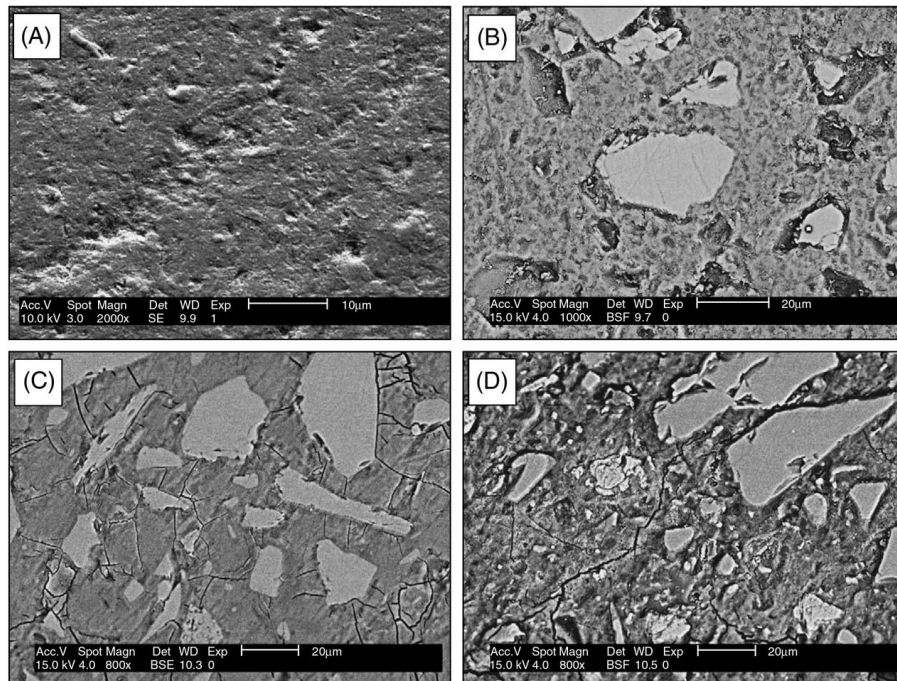
Figura 3.19- Difratoograma dos geopolímeros obtidos: (a) Metacaulim+ NaOH, (b) diferentes razões atômicas de Si/Al com Silicato $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si}$.



Fonte: Zibouche, *et al.* (2009).

Lecomte *et al.* (2006) *apud* Li *et al.* (2010) compararam a microestrutura entre geopolímeros alcali ativados com hidróxido de sódio, sendo: Metacaulim (A), Metacaulim+Escória (B), Escória (C) e Cimento Portland(D). A amostra com metacaulim aparece como um material mais homogêneo, enquanto as outras amostras apresentam partículas de escória de alto forno rodeadas por uma matriz de ligação. Isto ocorre porque os produtos de hidratação das escórias de alto forno alcali-ativadas e metacaulim são muito diferentes. É geralmente conhecido que o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é a principal fase de ligação nas escórias ativadas e a propriedade de ligação dos geopolímeros é a formação de um zeólito tridimensional como os polímeros, dado pela fórmula geral $(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (Li *et al.*, 2010).

Figura 3.20- Microscopia das amostras de Metacaulim (A), Metacaulim+Escória (B), Escória (C) e Cimento Portland(D).



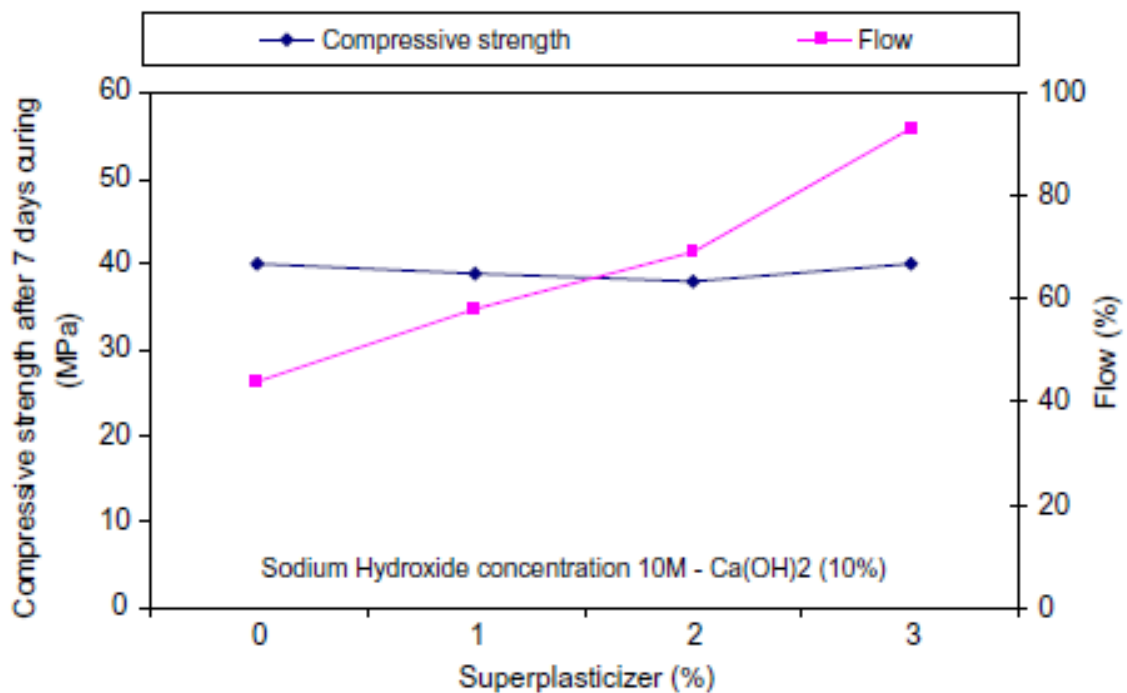
Fonte: Lecomte *et al.* (2006) apud LI *et al.* (2010).

Rovnanik (2010) pesquisou o efeito da temperatura (10, 20, 40, 60 e 80°C) e do tempo (0, 1, 3, 7 e 28 dias) no processo de cura do metacaulim álcali ativado com silicato de sódio. Neste estudo foi analisado o comportamento do geopolímero a temperaturas elevadas sobre as propriedades mecânicas, a distribuição dos poros e microestrutura. Os resultados demonstraram que a temperatura de cura tem um efeito fundamental na definição e no endurecimento do geopolímero. Temperaturas de cura mais elevadas aumentaram as resistências à compressão nas idades iniciais. No entanto, aos 28 dias houve uma redução em comparação com as amostras curadas a temperatura ambiente. As medições de porosimetria mostraram que o tamanho médio dos poros diminuiu em todas as amostras, porém com diferenças apresentadas, principalmente, nas amostras curadas em diferentes temperaturas. A temperatura elevada durante a fase inicial do processo de cura levou à formação de poros maiores e resultou um efeito negativo sobre as propriedades mecânicas finais.

Torgal *et al.* (2011) investigaram a composição, a resistência e a trabalhabilidade de argamassas de metacaulim alcali-ativados. Os fatores analisados foram combinações de argamassas com concentrações de hidróxido de sódio (10, 12, 14 e 16 mol), o teor de superplastificante (1,2 e 3%) e a porcentagem de substituição do metacaulim por hidróxido de cálcio (5 e 10%). Os resultados mostraram que a trabalhabilidade diminuiu com o aumento de concentração de hidróxido de sódio e do hidróxido de cálcio. A resistência à compressão e à

flexão aumentaram cerca de 35% em função do aumento dos teores molares na concentração de hidróxido de sódio. Porém, os resultados com o uso de superplastificante mostram uma redução na resistência mecânica, com exceção da mistura com teor de 10% de hidróxido de cálcio e uma concentração de 12 mol de hidróxido de sódio (Figura 3.21).

Figura 3.21- Resistência à compressão da amostra com concentração de 10 mol/l de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio, numa porcentagem de 10% de superplastificante à cura de 7 dias.



Fonte: Torgal *et al.* (2011).

Davidovits (2012), em novos estudos potencializou o ferro e patenteou um novo tipo de geopolímero denominado ferro-metakaolinite (Fe-MK-750), onde é feita a substituição de 25% de Al por Fe (Figura 3.22). O novo ligante tem uma estrutura molecular, na qual parte dos átomos de Fe (tetraédricos Fe) são incluídos na sequência estrutural geopolimérica de Ferro-Sialate (Fe-O-Si-O-Al-O). A cor avermelhada deve-se ao alto teor de ferro (Na, K, Ca), poli (ferro - sialate) e os concretos resultantes são similares aos tijolos cerâmicos. Outro fator a ser considerado é a exploração dos grandes recursos geológicos disponíveis mundialmente.

pó dá um ajuste mais rápido de tempo, maior resistência à compressão e homogeneidade da microestrutura; o sistema de ativação alcalina do metacaulim tem melhor resistência ao ataque de sulfato de sódio e de água do mar comparado ao cimento Portland, devido a alta alcalinidade do material obtido; o metacaulim ativado tem uma boa resistência a altas temperaturas, oferece estabilidade térmica até 1200-1400°C, embora quando misturado com escória, o novo composto apresente uma elevada resistência mecânica mais elevada do que o metacaulim puro. Por outro lado, o metacaulim puro apresenta muito mais elevada após arrefecimento à partir de 1000°C até a temperatura ambiente; com relação a substituição parcial do metacaulim pode-se verificar que a substituição de 30% de metacaulim por cinza volante confere maior resistência mecânica e pode efetivamente imobilizar os metais pesados como Cu e Pb; o acréscimo de 10 % de hidróxido de sódio na mistura com o metacaulim melhora tanto a trabalhabilidade quanto a resistência à compressão do geopolímero.

Lizcano *et al.* (2012) analisaram os efeitos do teor de água e da composição química na estrutura dos geopolímeros obtidos com metacaulim alcali-ativados com silicato de potássio e de sódio baseados nas proporções molares de $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ de 2,5 a 4 e $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ de 2 e 4. As amostras foram curadas à temperatura de 60°C nas primeiras 24 h e à temperatura ambiente nos próximos 20 dias de cura. O estudo mostra que a quantidade de água na mistura inicial é fator importante para trabalhabilidade e determinante nos efeitos da densidade e porosidade após a cura, independentemente das proporções molares de $\text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$, ou seja, os resultados demonstram que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ não possui efeito direto sobre a densidade e a porosidade dos geopolímeros. Todas as amostras apresentam características típicas de geopolímero independente do teor de água.

Favier *et al.* (2013) concluíram por meio de estudos reológicos que o desenvolvimento do módulo de elasticidade em pastas frescas do geopolímero obtida pela ativação do metacaulim com soluções de silicato de sódio e hidróxido de sódio é devido à formação de um gel heterogêneo de silicato de alumínio. O caráter heterogêneo deste gel confirma a existência de um gel rico em alumina que forma-se em menos de 15 minutos após a mistura. Este gel é formado nas superfícies dos grãos enquanto o restante da solução é ainda composto principalmente por oligômeros de silicato. Concluiu-se, ainda, que os mecanismos que regem a formação do gel de silicato de alumínio numa idade precoce dependem fortemente da composição química da mistura. A presença de Ca nos materiais presursores, como cinzas

volantes ou escórias, podem mudar completamente a química do sistema e aumentar as interações coloidais entre os grãos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para produção do geopolímero foi utilizado o Metacaulim HP da empresa Metacaulim do Brasil, como fonte de alumina e sílica. Para ativação alcalina foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) em escamas, contendo 96 a 98 % de pureza, comprado no comércio de Belo Horizonte, e água tratada da COPASA/MG.

A Tabela 4.1 apresenta a composição química do metacaulim da empresa Metacaulim do Brasil, fabricante do metacaulim ativado neste trabalho.

Tabela 4.1- Composição química do metacaulim (Metacaulim do Brasil)

PROPRIEDADES QUÍMICAS		
Composição química: Silicato de Alumínio (CAS 1332-58-7)		
Elemento	Valores típicos	Limites – NBR 15.894.1
SiO ₂	55,0%	44,0% - 65,0%
Al ₂ O ₃	41,0%	32,0% - 46,0%
Fe ₂ O ₃	0,6%	-
K ₂ O	0,7%	< 2,3%
Na ₂ O	0,0%	< 0,5%
CaO	0,1%	CaO + MgO < 1,5%
MgO	0,1%	
TiO ₂	0,5%	-
SO ₃	0,0%	<1,5%
Perda ao Fogo	2,5%	< 4,0%

Fonte: http://www.metacaulim.com.br/prod_meta_ultra_info_tec.htm

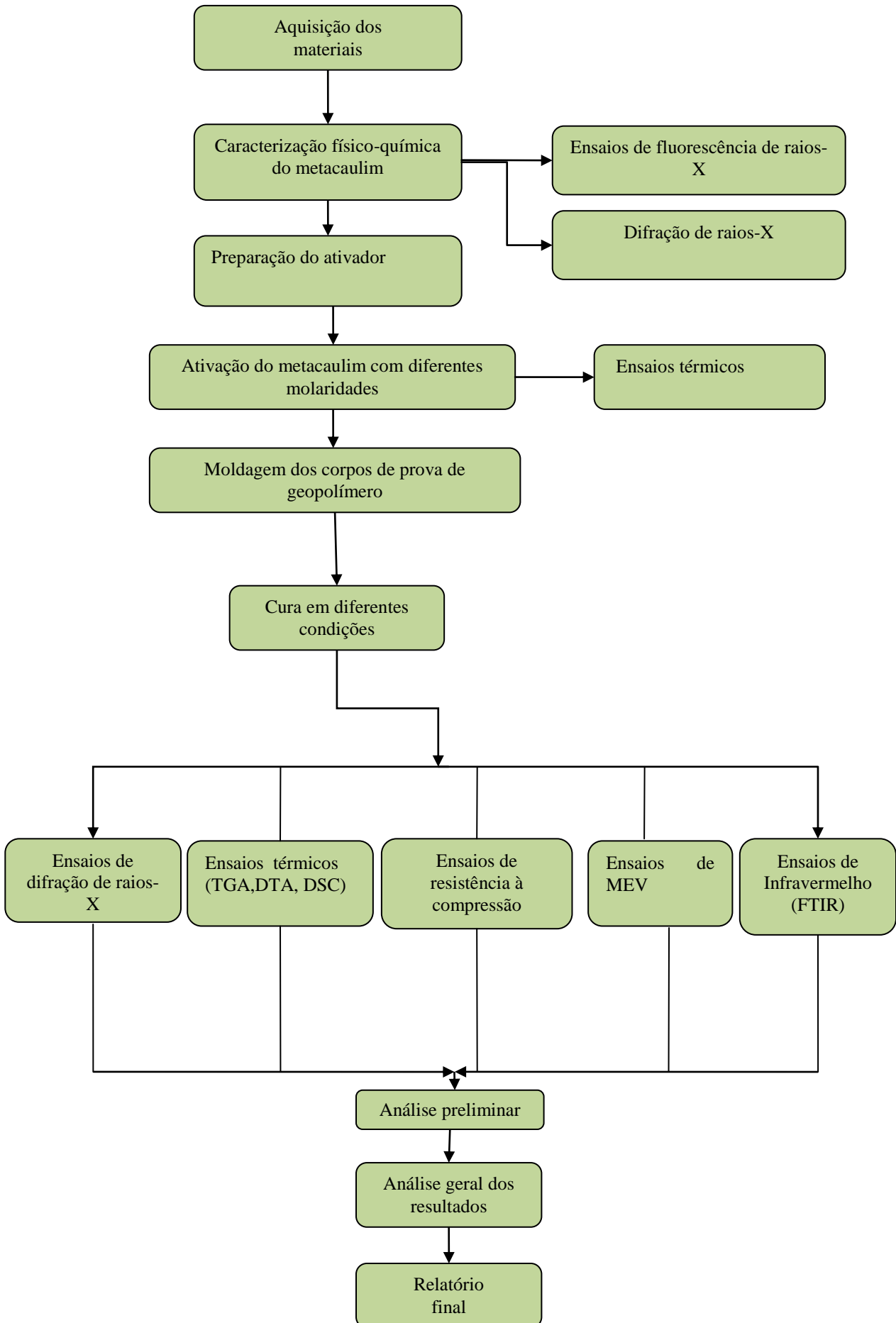
4.2. Métodos

O estudo de ativação alcalina do metacaulim para produção de geopolímero foi essencialmente experimental e se deu segundo as seguintes etapas:

- caracterização físico- química da matéria-prima (metacaulim);
- preparo dos ativadores alcalinos em diferentes molaridades;
- ativação do metacaulim;
- moldagem do geopolímero;
- cura do geopolímero em diferentes condições (tempo e temperatura);
- ensaios térmicos;
- ensaios de difração de raios-X;
- ensaios por espectroscopia do infravermelho (FTIR) ;
- análise microestrutural por varredura eletrônica (MEV);
- ensaios de resistência à compressão.

A representação esquemática das etapas do trabalho experimental é apresentada na Figura 4.1. Essas atividades foram desenvolvidas no laboratório de Ensaios Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais e da Construção da UFMG, no laboratório da Supermix e em laboratórios dos Departamentos de Química e de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Devido a não existência de normas específicas, a confecção, moldagem e ativação dos geopolímeros ocorreram com base em informações da literatura e nas normas de referência do cimento Portland.

Figura 4.1-Representação esquemática detalhada das etapas do trabalho experimental



4.2.1. Caracterização físico- química

O metacaulim foi analisado físico-quimicamente por meio de ensaios de fluorescência de raios-X, que permitiram determinar quantitativamente os elementos presentes no material, e difração de raios-X, que avaliaram o nível de cristalinidade do material. Ambos os ensaios foram realizados no laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

A difração de raios-X foi realizada em um Difratorômetro de raio x, modelo XRD-7000, marca Shimadzu, com potência de 3KW, varredura com velocidade angular de 0,05 a 25°θ/s, tempo de contagem de 1s, velocidade de retorno 500° θ/min.

O ensaio quantitativo de espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva foi realizado com o instrumento EDX-720, da marca Shimadzu, com aproximadamente 10g de amostra em pó, em atmosfera à vácuo.

4.2.2. Ativação do metacaulim, moldagem e cura dos geopolímeros

A produção do geopolímero se deu por ativação alcalina do metacaulim com o hidróxido de sódio em diferentes molaridades. A escolha do ativador foi baseada na ampla utilização do hidróxido de sódio por pesquisadores da literatura. Para obtenção da solução ativadora foi feita a dissolução em água do hidróxido de sódio com 96% de pureza. Considerando que 1 mol/l de hidróxido de sódio corresponde a 40g de massa molar, foram preparadas as soluções de acordo com as proporções descritas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2- Soluções dos ativadores alcalinos

Soluções (mol/l)	12	15	18
Água (g)	750	750	750
NaOH (g)	360	450	540
Água/ NaOH	2,08	1,67	1,39

Fonte: do autor (2012).

As soluções permaneceram em repouso por 24 horas. Tal procedimento se faz necessário, pois no ato da mistura ocorre uma reação exotérmica, que promove a elevação da temperatura da solução a aproximadamente 100°C (Figura 4.2), o que pode influenciar o controle do processo da ativação.

Figura 4.2- Medição da temperatura no ato da dissolução das soluções



Fonte: do autor (2012).

Após este período, foi realizada a mistura do metacaulim com a solução ativadora, Figura 4.3, utilizando um misturador mecânico na forma de uma argamassadeira da marca Mixygen, até obter uma pasta bem homogênea. Foram utilizadas as proporções apresentadas na Tabela 4.3.

Figura 4.3- Amassamento e homogeneidade da pasta



Fonte: do autor (2012).

Tabela 4.3- Quantitativo dos materiais referentes as misturas

Mistura	A	B	C
Metacaulim (g)	1350	1350	1350
Água (g)	750	750	750
NaOH (g)	360	450	540
NaOH/ MK	0,27	0,33	0,4
Água/ NaOH	2,08	1,67	1,39
Concentração (mol/l)	12	15	18

Fonte: do autor (2012).

Imediatamente após a ativação, amostras em total de 8 mg da mistura foram submetidas imediatamente a ensaios termográficos. A quase totalidade da mistura foi submetida a moldagem manual, compactando-se a pasta em moldes de PVC nas dimensões de 2,7 x 5,4cm, Figura 4.4. A moldagem se deu imediatamente após a confecção da mistura. A compactação foi feita com grande cuidado de forma a eliminar as bolhas gasosas inerentes ao processo químico. A utilização de luvas durante todo o processo é de extrema necessidade, pois a alcalinidade da pasta pode provocar queimaduras.

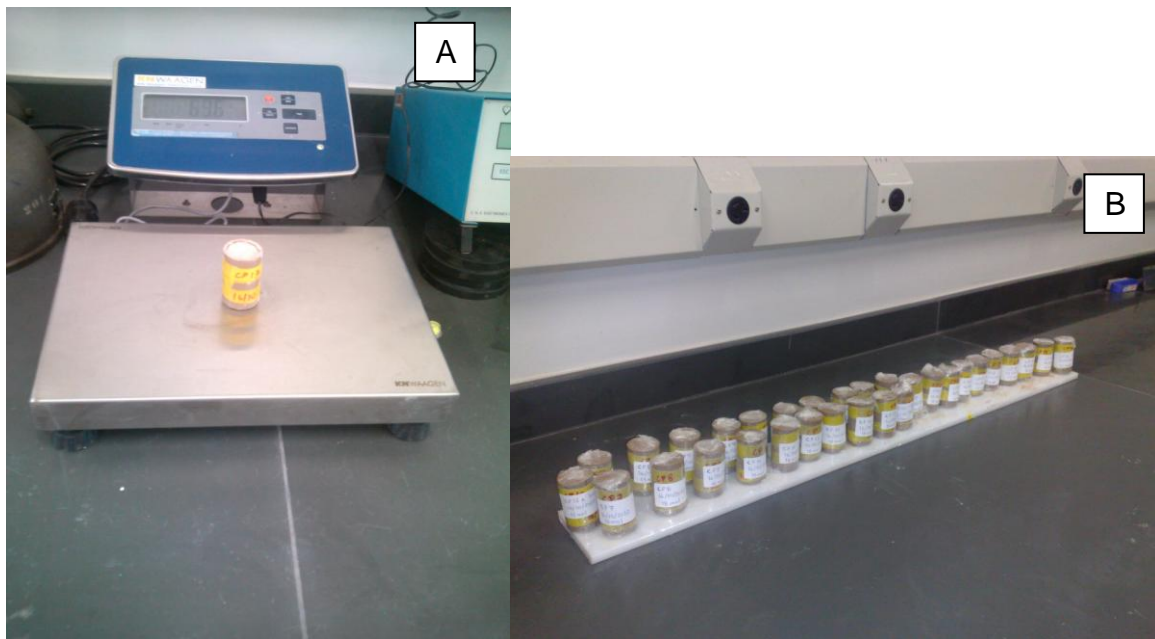
Figura 4.4- Moldagem das amostras



Fonte: do autor (2012).

Logo após a moldagem, os corpos de prova foram pesados em uma balança com precisão de 0,1g, da marca KNwaagen, Figura 4.5 A. As amostras foram, então, embaladas em um filme plástico de forma a evitar a perda de água devido a reação exotérmica de geopolimerização. Também, foram devidamente etiquetadas para identificação, Figura 4.5 B. Foram moldados 12 corpos de prova para cada molaridade (12, 15 e 18 mol), sendo: 18 curados à temperatura ambiente e a outra metade curados em estufa.

Figura 4.5- Pesagem dos Corpos de prova (A), Corpos de prova embalados e identificados(B).



Fonte: do autor (2012).

Em seguida, foi feita a cura dos geopolímeros sob duas condições: à temperatura ambiente e em estufa (Orion 515 da Fanem), à temperatura a $85 \pm 3^\circ\text{C}$. Este estudo se justifica pelo fato de que já se constatou que a transição de estrutura amorfa para cristalina do geopolímero pode ocorrer em temperaturas à partir de 70°C (DUXSON *et al.*, 2007). Foi utilizado um termopar como equipamento complementar para a aferição da temperatura. Em ambas as situações, foram utilizados 3 os corpos de prova para cada molaridade (12, 15 e 28 dias) curados por 7 e 28 dias.

Após a cura, as amostras foram desmoldadas, e novamente foi realizada a aferição de pesos e medidas Figura 4.6. Os corpos de prova foram, então, submetidos a diferentes ensaios para avaliação e caracterização do produto obtido.

Figura 4.6- Aferição de medidas após a cura em diferentes temperaturas e idades.



Fonte: do autor (2012).

4.2.3. Caracterização do geopolímero

4.2.3.1. Ensaios térmicos

Para analisar os mecanismos de reação da ativação do metacaulim, foram realizadas em um laboratório do Departamento de Química do CEFET-MG análises termogravimétricas (TGA) e análises térmicas diferenciais (DTA). O ensaio de calorimetria por compensação de energia (DSC) foi realizado no laboratório da empresa Supermix. A TGA é a técnica na qual a mudança de massa é medida em função da temperatura. A partir dos resultados de TGA foram elaboradas as curvas de termogravimetria derivada (DTG), que aperfeiçoam a resolução dos picos e são mais facilmente comparadas a outras medidas. A DTA permite o acompanhamento das temperaturas em que se iniciam os processos térmicos de forma a caracterizá-los como endotérmico (calor absorvido) e exotérmico (calor liberado) durante as transições de fase ou reações químicas à medida que as amostras sofrem aquecimento. A DSC possibilita acompanhar e obter dados quantitativos de temperatura envolvida nas reações químicas ou físicas das amostras e dessa forma inferir o calor envolvido na reação.

Para os ensaios de TGA e DTA foi utilizado o equipamento DTG-60 da marca Shimadzu que realiza simultaneamente a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TGA) com controle da atmosfera. O equipamento opera da temperatura ambiente até 1.100°C e consegue medir variações de +/- 1.000 μ V no DTA e +/- 500mg no TGA. A capacidade máxima do

TGA é de 1g e a sua precisão de 0,001mg. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O gás utilizado como atmosfera dentro do equipamento foi o nitrogênio.

O ensaio de Calorimetria (DSC) por compensação de energia foi realizado no calorímetro da marca Grace AdiaCal. Durante o ensaio, o calor fornecido foi constante, havendo compensação automática de energia (aumento ou diminuição) dependendo do processo ser endotérmico ou exotérmico, de forma a se manter a amostra e a referência na mesma temperatura, ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação. As amostras foram analisadas simultaneamente, o que garantiu as mesmas condições do ensaio.

4.2.3.2. Ensaios de microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Para estudo da morfologia dos geopolímeros foram realizadas fotomicrografias no microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo SSX-550 Super Scan da marca Shimadzu do Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do Cefet-MG. As amostras foram metalizadas com ouro e operadas à alto vácuo para análise microestrutural, Figura 4.7.

Figura 4.7- Amostras revestidas com ouro para ensaio de fotomicrografias no microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: do autor (2012).

4.2.3.3. Ensaio espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar as possíveis interações da composição química no processo de reação de geopolimerização. O ensaio foi realizado em espectrofotômetro de FTIR da marca Shimadzu, modelo IR Prestige – 2, do Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. A análise foi realizada em pastilha de KBr, com registros dos espectros obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.2.3.4. Ensaio mecânicos

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no laboratório de Ensaio Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais de Construção da UFMG. O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios, marca Instron, série 5500, modelo 5582, com sistema de controle e aquisição de dados Blue Hill, com capacidade para 10 toneladas e velocidade de aplicação de carga de 50 kg/s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos com os métodos descritos no Capítulo 4 e suas respectivas análises são apresentados em 3 blocos: caracterização físico-química do metacaulim, termografia no processo de ativação, caracterização dos geopolímeros obtidos.

5.1. Caracterização do Metacaulim

5.1.1 Análise por fluorescência de raios- X

A composição química média, obtida por fluorescência de raios-X do metacaulim utilizado no trabalho é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1-Composição química do metacaulim.

Elementos	Si	Al	Fe	K	Ti	S	Outros
%	39,091	22,884	18,035	9,325	5,782	1,921	2,962

Fonte: Dados da pesquisa (2012).

A razão Si/Al do metacaulim utilizado é de 1,64. De acordo com Davidovits (1994), um dos requisitos para a formação do geopolímero é que a razão Si/Al esteja entre 1 e 3 (Figura 3.2). Para Duxson *et al.* (2005) e Jimenez *et al.* (2006), os melhores resultados foram obtidos quando a razão variou de 1,2 a 2,5. Dessa forma, neste requisito, o metacaulim estudado poderia ser um precursor para a produção de geopolímero.

Com base nos dados da Tabela 5.1 foram calculadas as proporções dos compostos presentes no metacaulim pelo método estequiométrico. Os teores de óxidos calculados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2- Análise química do metacaulim.

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Outros
(%)	47,1	24,4	14,5	6,3	5,5	2,1	0,1

Fonte: Dados da pesquisa (2012).

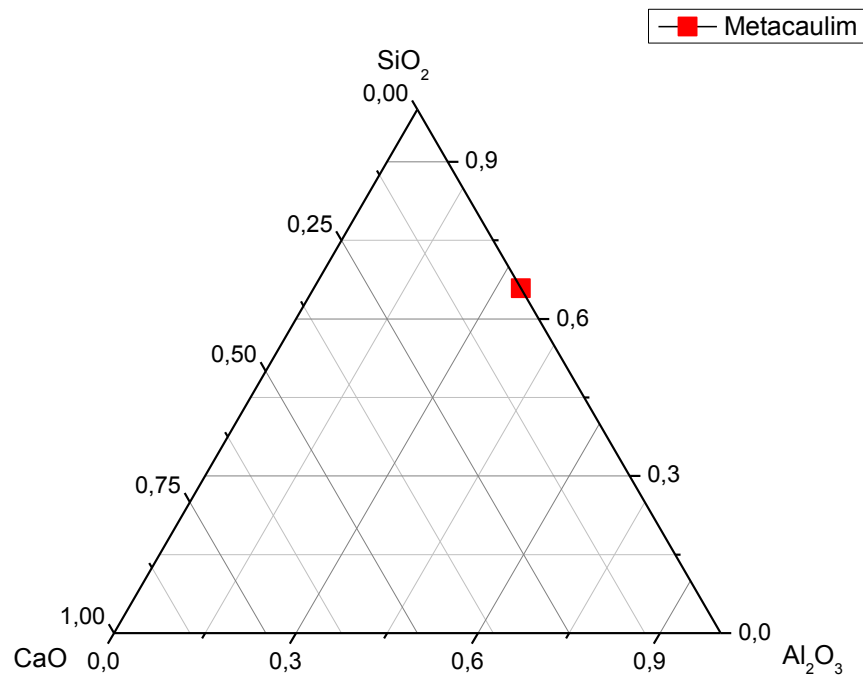
Estes resultados não estão em concordância com a análise fornecida pelo fabricante, especialmente pelos teores de alumina e ferro (Tabela 4.1). Quanto ao teor de ferro, estudos recentes indicam que sua presença pode ser benéfica: Davidovits (2012) patenteou um novo tipo de geopolímero denominado ferro-metakaolinite (Fe-MK-750), no qual o ferro pode substituir até 25% de Al (Figura 3.22).

Os dados mostram que a somatória dos teores de SiO₂ + Al₂O₃+ FeO₃, na Tabela 5.2, correspondem a 86%. De acordo com a composição química disponibilizada pela empresa fornecedora do metacaulim estudado, Metacaulim do Brasil (Tabela 4.1), tal soma corresponde a 96,6%. O metacaulim poderia ser classificado como de alta reatividade, de acordo com análise do fabricante, pois apresenta o somatório destes compostos superior a 90% (Souza, 2003). Os resultados desta pesquisa permitem classificá-lo como pozolânico, pois de acordo com as normas NBR 12653, IS 1344 e ASTM C 618 uma porcentagem superior a 70% classifica o material como pozolânico (Tabela 3.1).

Ainda com base nos teores de óxidos, a razão molar de SiO₂/Al₂O₃ corresponde a 3,28. A literatura (Davidovits,1982; Duxson *et al.*,2005; Silva *et al.*,2007; Radash, 2013), indica que as razões molares ideais para a produção de geopolímeros variam de 3,0 a 5,5.

O diagrama ternário da Figura 5.1 indica a condição da matéria prima em relação à quantidade de sílica, alumina e cálcio.

Figura 5.1- Diagrama ternário do metacaulim



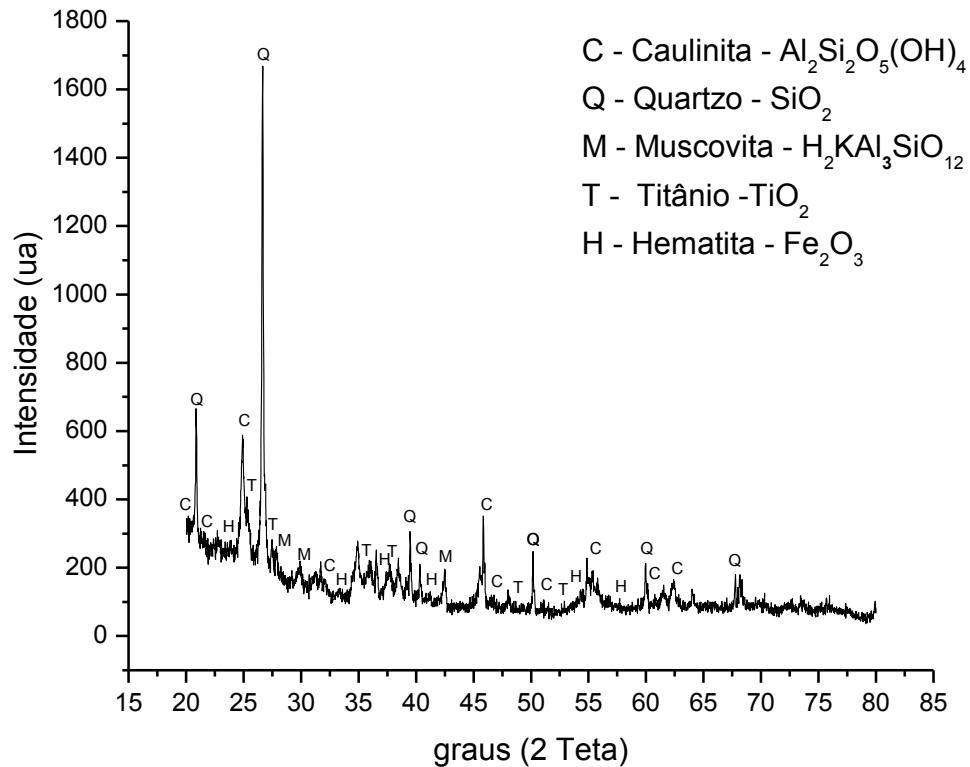
Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Comparando-se o diagrama da Figura 5.1 com os dados da literatura, Figura 3.1, observa-se que, quanto ao sistema SiO₂- Al₂O₃- CaO, o material em estudo estaria dentro dos padrões dos aluminossilicatos alcalinos presentes no sistema alcalino.

5.1.2 Análise por difração de raios-X do metacaulim

O difratograma de raios-X do metacaulim utilizado como material precursor apresentado na Figura 5.2 mostra uma amostra basicamente amorfa. Os picos de cristalinidade observados seriam devido, principalmente, à presença de quartzo (SiO₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), hematita (FeO₃), titânio (TiO₂) e muscovita (H₂KAl₃SiO₁₂). O quartzo presente seria o não reagido durante a calcinação do caulim. A hematita seria responsável pela coloração rosada da amostra, e a muscovita pelo teor de potássio. A difração de raios-X da amostra de metacaulim confirmou a presença dos óxidos identificados pela análise química por fluorescência de raios-X. Esses resultados também foram encontrados por Rocha e Vasconcelos (2006) e Oliveira (2007), porém com concentrações variadas.

Figura 5.2- Difratoograma de raios- X do metacaulim



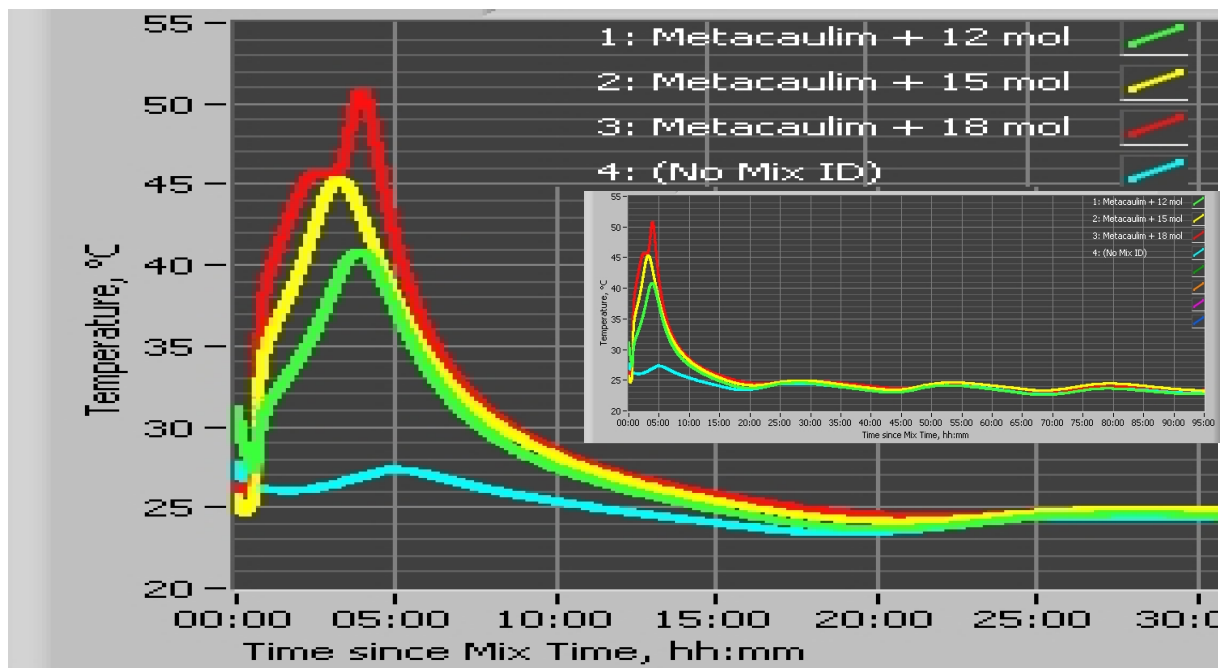
Fonte: Dados da pesquisa (2012).

5.2. Análise térmica no processo de ativação

5.2.1. Calorimetria - DSC por condensação de energia

Na Figura 5.3 são apresentados os resultados dos ensaios de calorimetria por condensação de energia (DSC) para amostras nas molaridades analisadas (12,15 e 18 mol). Também é apresentado o resultado obtido para a amostra de referência (cadinho vazio). No gráfico é locada a variação de temperatura das amostras em função do tempo, considerando-se o tempo zero como o tempo transcorrido entre a mistura e a colocação no aparelho.

Figura 5.3- Análise térmica de Calorimetria (DSC) por compensação de energia para amostras nas molaridades de 12, 15 e 18 mol e de referência.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

No caso do estudo da hidratação de materiais cimentícios, os resultados desse tipo de ensaio se relacionam diretamente com o tempo de início e final de pega da amostra, podendo-se inferir a ocorrência de reações exotérmicas ou endotérmicas pelo acompanhamento das temperaturas medidas. Considerando a mesma linha de raciocínio, observa-se, para as amostras estudadas, que a reação é iniciada imediatamente, indicando que a mistura começa a reagir instantaneamente. Também, observa-se que a elevação da temperatura, no início do processo, é proporcional à molaridade do ativador. O primeiro pico ocorre logo no início da reação, dando indícios de que o NaOH atua como um catalisador da reação e que a dissolução do metacaulim em solução alcalina ocorre num processo exotérmico. Essa dissolução representa a quebra das partículas de Si-O-Al-O. O segundo pico em relação ao tempo e à temperatura, varia com a molaridade do ativador. Quanto maior a molaridade, maior a temperatura e conseqüentemente mais rápida é a reação, porém esta ocorre em um menor período de tempo. Após o segundo pico as temperaturas das amostras ativadas com 12 e 15 mol decrescem enquanto a amostra de 18 mol continua em elevação de temperatura até atingir o terceiro pico, quando ocorre um rápido declínio de temperatura até atingir o valor em que estão as demais amostras. Cabe observar que a estabilidade térmica das amostras é atingida no mesmo período de tempo, o que indicaria o final da reação. O tempo de reação das

amostras se iguala em torno de 5h, mas só estabiliza após 15h11 min. O ensaio de calorimetria por compensação de energia permitiu identificar de forma geral as fases apresentadas na Figura 3.6: (I) desconstrução, (II) polimerização e (III) de estabilização.

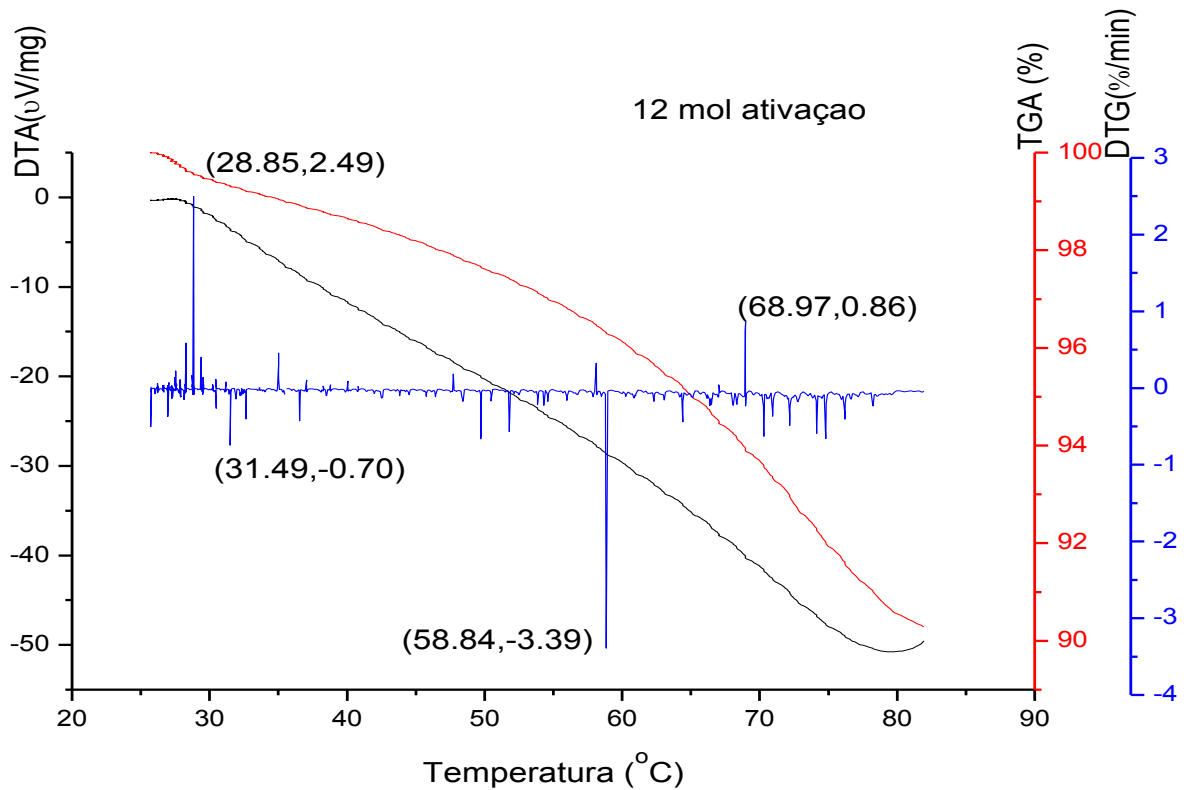
5.2.2. Análise por Termografia (TGA / DTA)

Nas Figuras 5.4 a 5.6 podem ser visualizadas as curvas obtidas das análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) assim como a curva resultante da derivação dos resultados da TGA (DTG), logo após ativação do metacaulim com diferentes soluções de NaOH. As curvas de TGA e sua derivada (DTG) foram utilizadas para avaliar o desenvolvimento da ativação por meio da variação de massa durante o aquecimento controlado e as curvas de DTA permitiram avaliar a energia despendida no processo. Em cada gráfico é apresentada a porcentagem de variação de massa e de energia em função da temperatura.

Ao analisar as curvas obtidas usando as três molaridades propostas, observa-se que com o aumento da temperatura tem-se uma perda de massa durante todo o processo. No entanto, a taxa de perda de massa não é constante com a ocorrência de picos nos quais essa taxa varia. Porém, dada a devida proporção não são significativas. Quanto à energia envolvida no processo (DTA), os resultados mostram que as reações iniciam-se a baixas temperaturas, nas quais ocorreria a dissolução da Si e Al. Os picos que aparecem no intervalo 45 a 60°C marcariam a formação de uma nova fase, a polimerização. Após os 75°C, observa-se a ocorrência de um pico endotérmico. Essa reação endotérmica provavelmente está associada à mudança do arranjo atômico e saturação do material obtido. Segundo Duxson *et al.* (2007), a transição de estrutura amorfa para cristalina do geopolímero se dá a temperaturas à partir de 70°, 90° e 120° C, resultando em aumento da cristalização. De acordo com Davidovits (1999), a polimerização ocorre por meio da condensação da Si e Al, sendo a água expelida e ficando o excesso de álcali não reagido nessa fase líquida.

Na Figura 5.4 observa-se ainda um pico exotérmico em torno dos 30°C acompanhado de uma perda de massa constante. Se comparado ao pico mostrado na Figura 5.3 no ensaio de calorimetria pode-se inferir que o material reagiu à baixa temperatura. Aos 58°C observa-se uma aceleração da reação que apresenta um pico de perda de massa significativo.

Figura 5.4- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 12 mol.

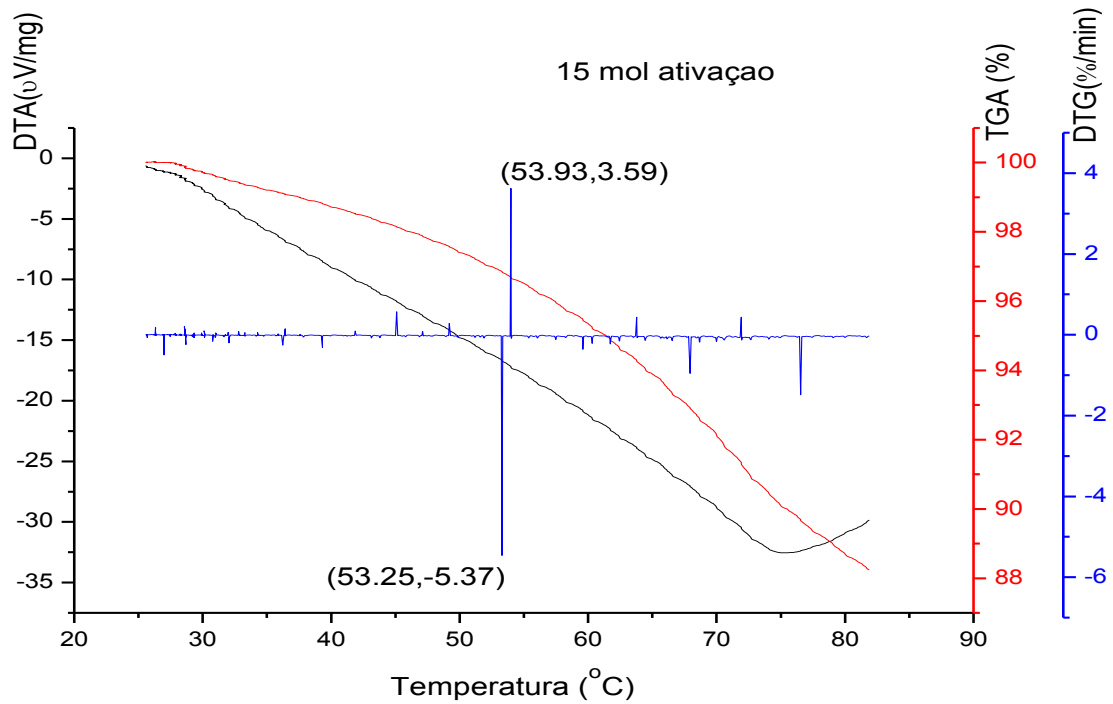


Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Na Figura 5.5, a reação inicia-se com um pico exotérmico com perda de massa constante, tendo-se um pico relevante em torno dos 53°C e novamente a reação torna-se constante.

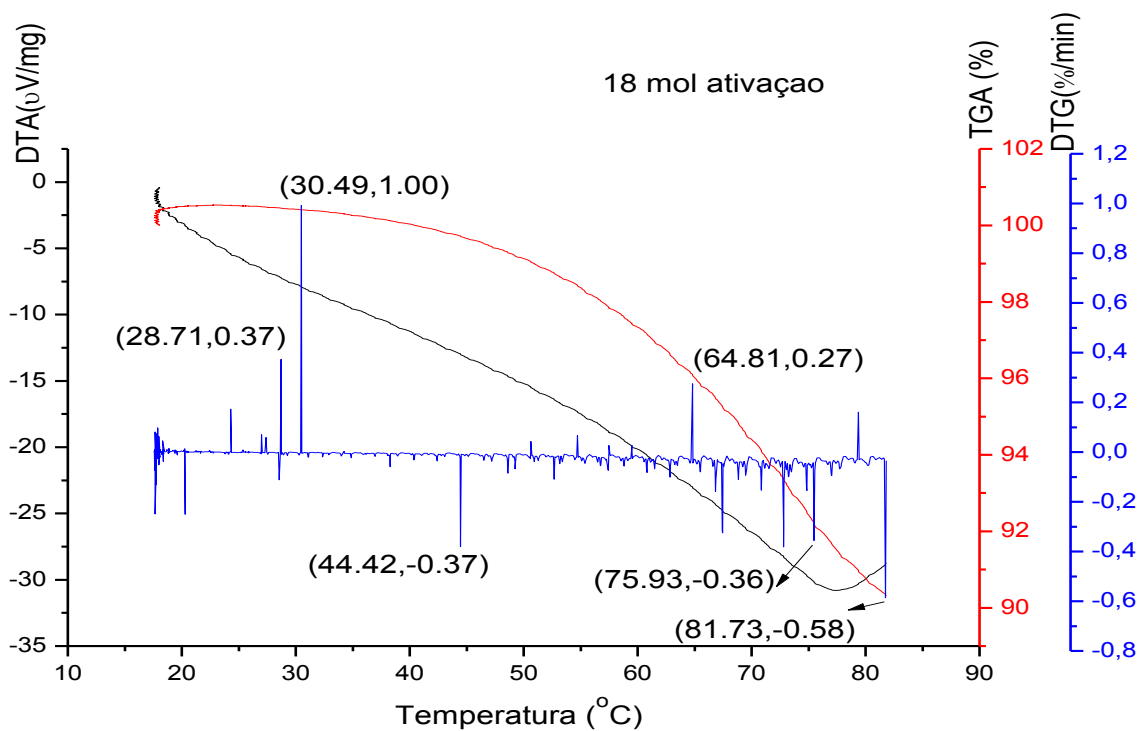
Os picos de perda de massa da Figura 5.6 apresentam o início do processo de reação em torno dos 28°C e uma perda de massa inicial em torno dos 30° C que culmina com o ponto máximo aos 45°C. Esses dados estão de acordo com o ensaio de calorimetria.

Figura 5.5- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 15 mol.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.6- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG logo após ativação do metacaulim com ativador de 18 mol.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

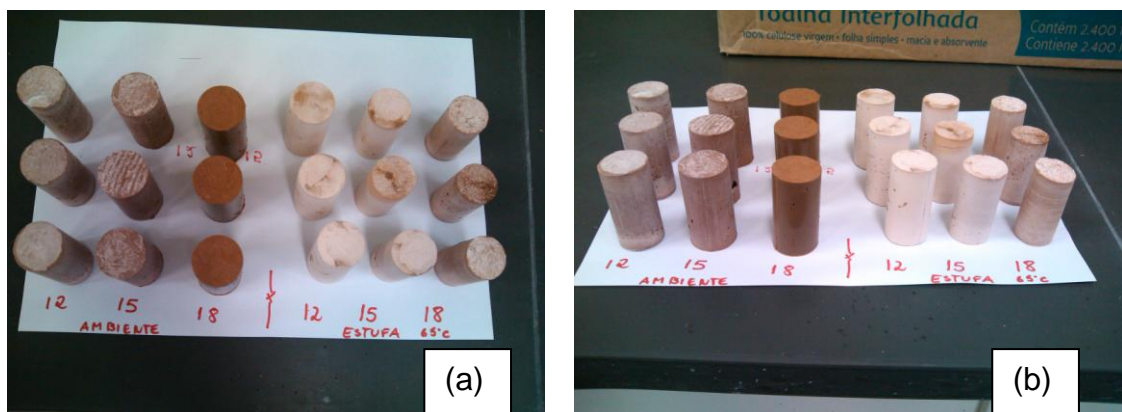
5.3. Caracterização do geopolímero obtido

A seguir são apresentados os resultados da caracterização dos geopolímeros obtidos por ativação alcalina do metacaulim. Para a realização dos ensaios de fluorescência de raios- X, difração de raios- X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram necessárias amostras completamente secas, o que impossibilitou a análise das amostras curadas à temperatura ambiente, uma vez que essas não secaram totalmente. Para tal análise seria necessário secá-las em estufa, o que descaracterizaria as mesmas. Dessa forma, optou-se por analisar apenas as amostras curadas em estufa.

5.3.1. Análise visual e da perda de massa no processo de cura

As figuras 5.7 (a) e (b) ilustram a aparência física dos corpos de prova obtidos. Observa-se que as colorações dos corpos de prova alteram gradualmente. Tal efeito deve-se ao teor molar do ativador utilizado de cada amostra. Os corpos de prova curados em estufa tiveram um processo de secagem mais completo, mesmo considerando que todos os corpos de prova foram envolvidos em filme plástico.

Figura 5.7 (a) e (b)- Corpos de Prova no momento de desmoldagem após 28 dias de cura a temperatura ambiente e em estufa.



Fonte: do autor (2012).

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram macroscopicamente a ocorrência da retração nas amostras curadas em estufa. Observa-se que a retração ocorreu em todas as amostras e proporcionalmente ao teor molar do ativador. Esse fenômeno pode ter ocorrido em duas

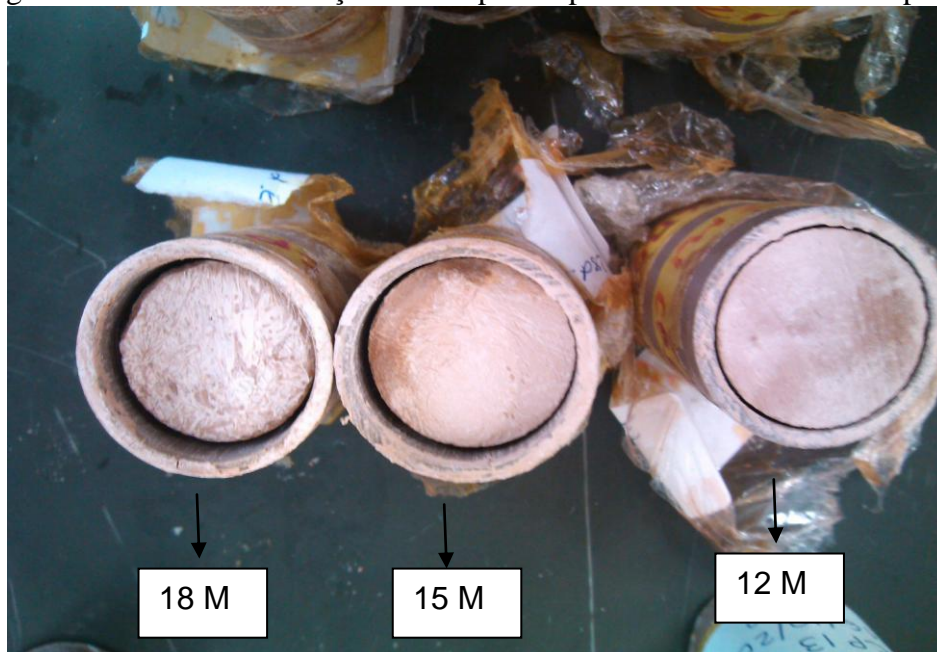
etapas: na primeira por perda de água não reagida, devido a saturação do material, e na segunda, por reação da água reagida mais hidróxido de sódio e secagem.

Figura 5.8- Corpos de prova curados em estufa após 28 dias.



Fonte: do autor (2012).

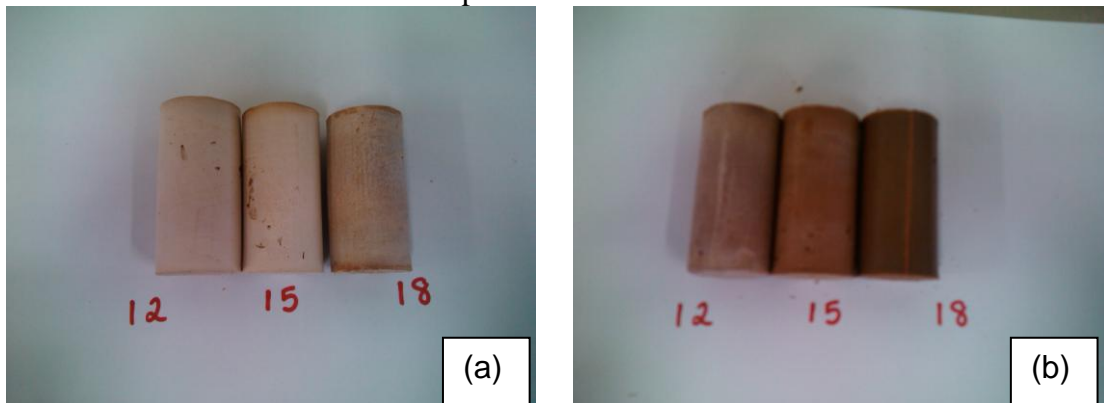
Figura 5.9- Análise da retração dos corpos de prova curados em estufa após 28 dias.



Fonte: do autor (2012).

Na Figura 5.10 observa-se que os corpos de prova curados à temperatura ambiente permaneceram com as mesmas dimensões, enquanto os corpos de prova curados em estufa apresentaram uma diminuição de dimensões proporcional ao teor do ativador utilizado devido à retração.

Figura 5.10- Análise visual dos corpos de prova curados aos 28 dias (a) estufa, (b) temperatura ambiente.



Fonte: do autor (2012).

Durante o processo de obtenção do geopolímero, as dimensões e massa das amostras foram medidas. Com base nesses dados foi construída a Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Tabela das Amostras – Perda de massa e densidade pós-cura

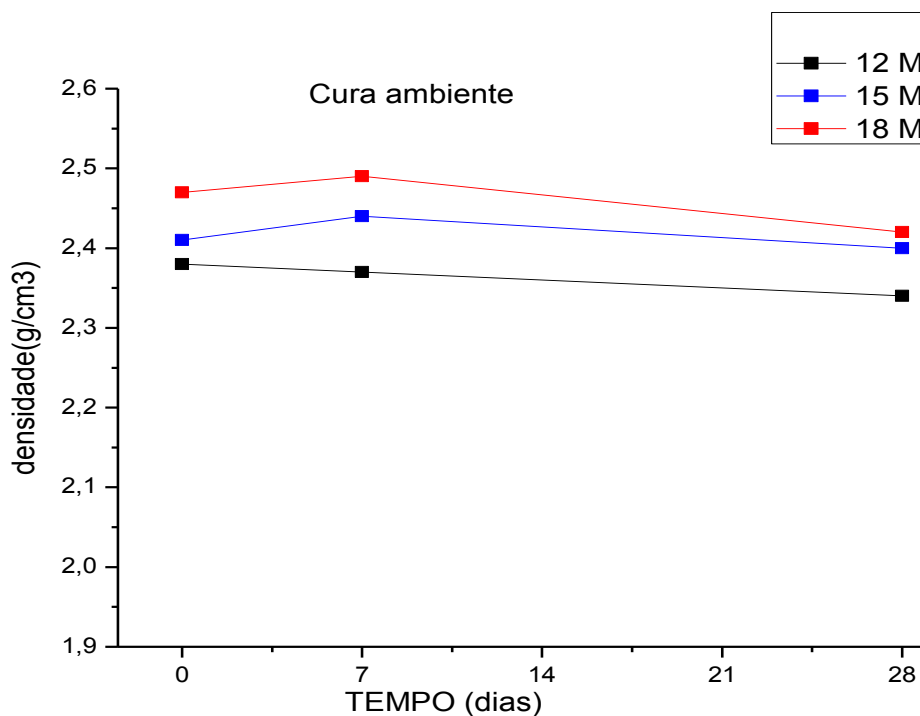
TABELA DE AMOSTRAS - CURA 7 dias							
Bitola	Mol	Condições de temperatura	Massa g	Perda de massa %	Densidade inicial g/cm ³	Densidade final g/cm ³	Perda de densidade %
2,7 x 5,4	12	AMBIENTE	73,30	0,32%	2,38	2,37	0,42%
2,7 x 5,4	12	ESTUFA	71,40	3,95%	2,40	2,31	3,75%
2,7 x 5,4	15	AMBIENTE	75,60	-0,35%	2,44	2,44	0,00%
2,7 x 5,4	15	ESTUFA	73,13	3,22%	2,44	2,36	3,28%
2,7 x 5,4	18	AMBIENTE	76,93	-0,70%	2,47	2,49	-0,81%
2,7 x 5,4	18	ESTUFA	74,50	3,04%	2,48	2,41	2,82%
TABELA DE AMOSTRAS -CURA 28 dias							
Bitola	Mol	Condições de temperatura	Massa g	Perda de massa %	Densidade inicial g/cm ³	Densidade final g/cm ³	Perda de densidade %
2,7 x 5,4	12	AMBIENTE	72,33	3,08%	2,41	2,34	2,90%
2,7 x 5,4	12	ESTUFA	59,60	20,00%	2,41	1,93	19,92%
2,7 x 5,4	15	AMBIENTE	74,20	1,11%	2,42	2,40	0,83%
2,5 x 5,2	15	ESTUFA	58,93	22,35%	2,45	2,31	5,71%
2,7 x 5,4	18	AMBIENTE	74,83	2,18%	2,47	2,42	2,02%
2,5 x 5,0	18	ESTUFA	62,90	17,81%	2,47	2,56	-3,64%

Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Observa-se que as amostras curadas à temperatura ambiente, aos 7 dias, apresentaram uma variação de massa de $\pm 1\%$. Aos 28 dias, essa variação foi em média de 2 a 3%. No entanto as dimensões mantiveram-se. As amostras curadas em estufa, aos 7 dias tiveram uma variação em torno de 3 a 5% e também não apresentaram alteração de suas bitolas. As amostras curadas em estufa, aos 28 dias, apresentaram um comportamento diferenciado dos demais. A perda de massa variou em média 20%, e as amostras de 15 e 18 mol apresentaram uma redução significativa de bitolas, como verificado também nas Figuras 5.8 e 5.9.

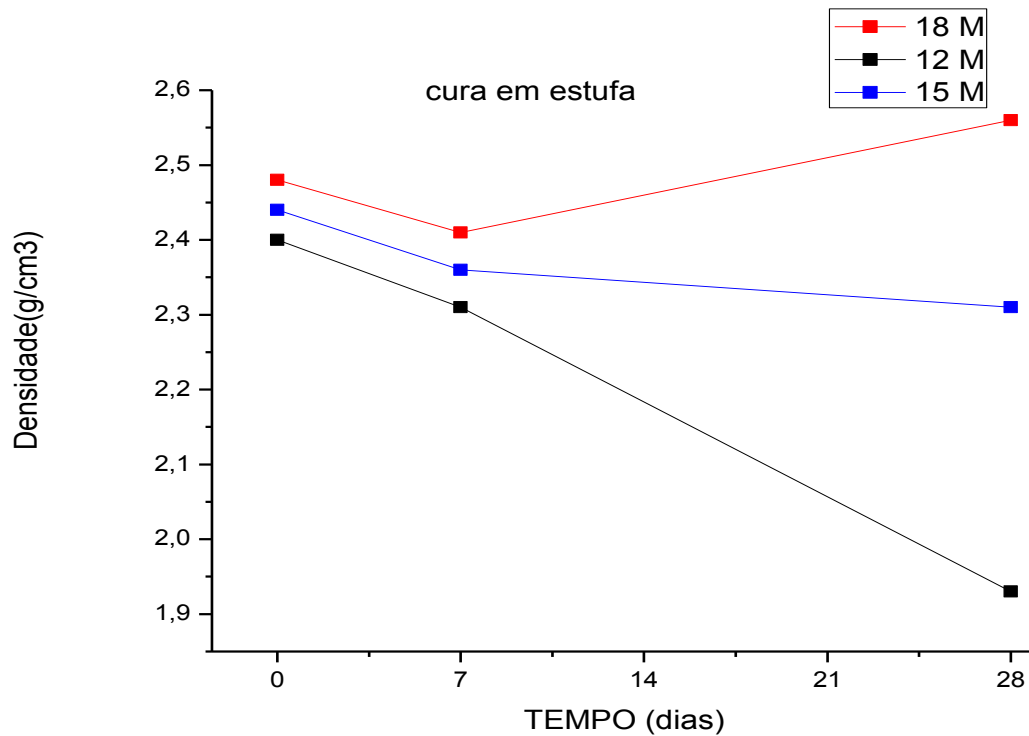
Os gráficos das Figuras 5.11 e 5.12 mostram as densidades obtidas em função da massa das amostras.

Figura 5.11- Gráfico da densidade para as amostras curadas à temperatura ambiente aos 7 e 28 dias.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

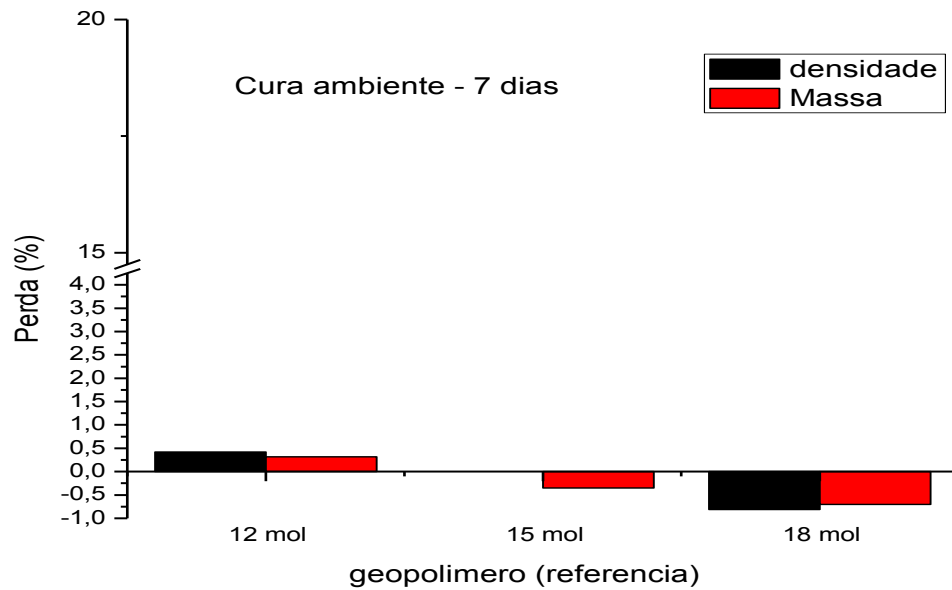
Figura 5.12- Gráfico da densidade para as amostras curadas em estufa a 85°C aos 7 e 28 dias.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

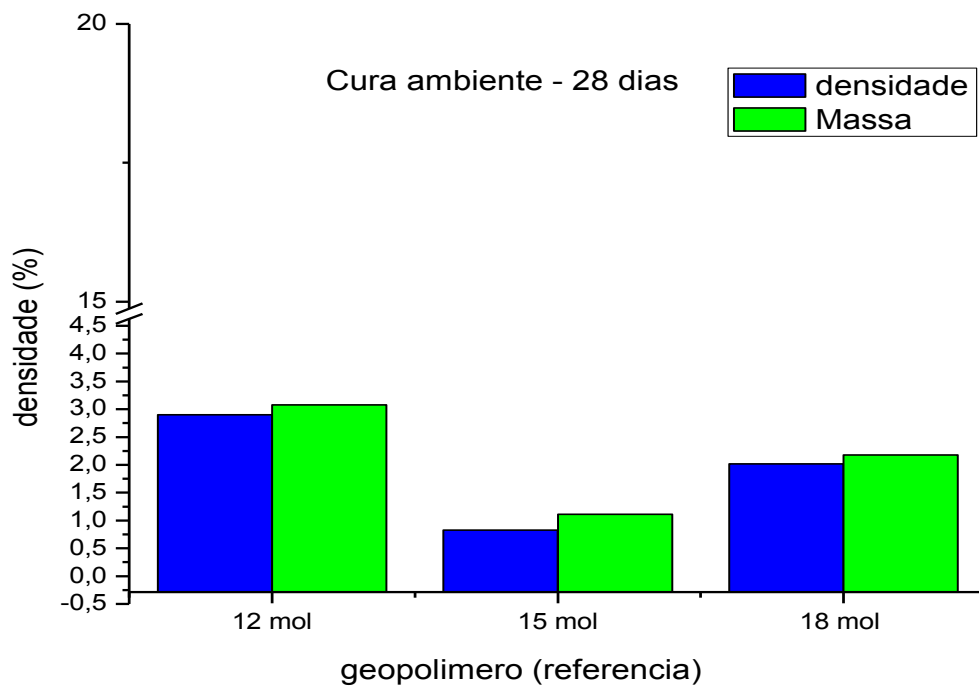
As Figuras 5.13 a 5.16 apresentam comparativamente as variações de perda de massa e densidades. De um modo geral, todas as amostras apresentaram uma queda da densidade aos 28 dias, exceto a amostra de 18 mol curada em estufa que apresentou uma considerável perda de massa, conseqüentemente, aumentado a densidade, provavelmente devido a saturação do ativador e retração do corpo de prova. De acordo com Diaz, *et al.* (2011) a temperatura elevada promove a evaporação rápida da água, tendo o material com maior densidade.

Figura 5.13- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras curadas à temperatura ambiente aos 7 dias.



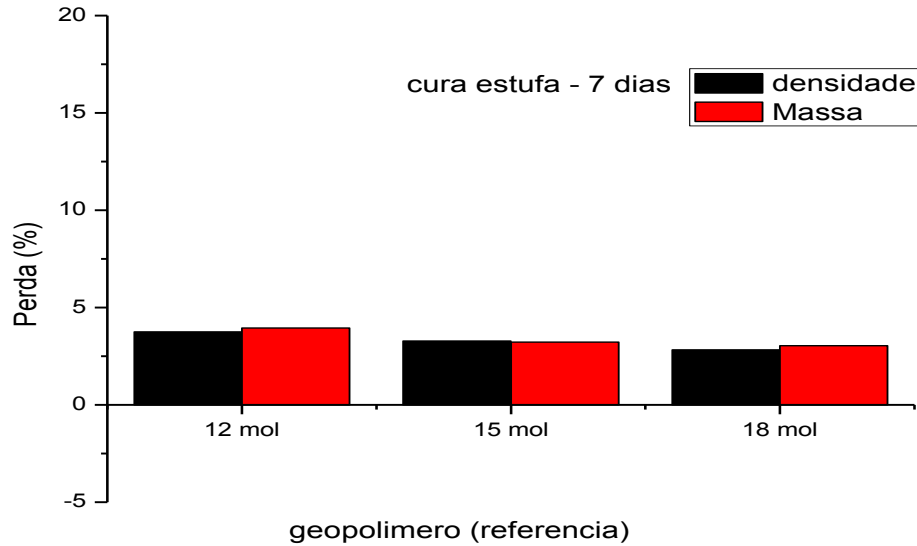
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.14- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras curadas à temperatura ambiente aos 28 dias.



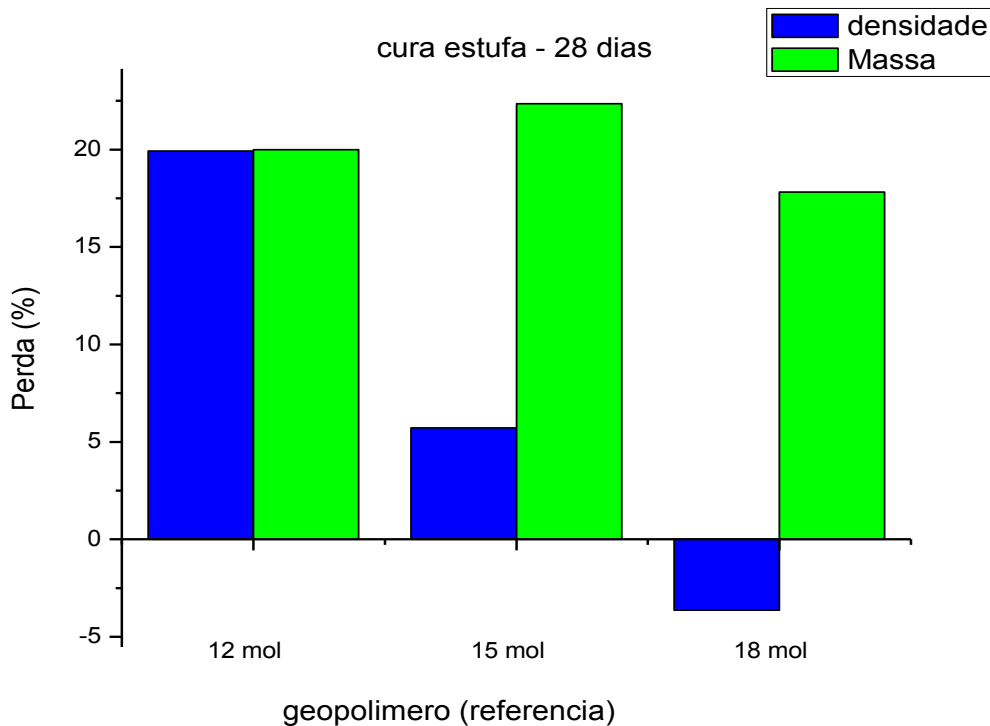
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.15- Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras em estufa à temperatura de 85°C aos 7 dias.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.16-Gráfico comparativo em relação as perdas de massa e densidade das amostras em estufa à temperatura de 85°C aos 28 dias.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

5.3.2. Análise química por fluorescência de raios- X

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados da composição química dos geopolímeros obtidos após a cura em estufa à 85°C.

Os resultados da Tabela 5.4 comparados com a Tabela 5.2 mostram similaridades em relação as porcentagens de óxidos . Os teores de Na₂O são incluídos na Tabela 5.4 em quantidade crescente proporcional aos teores molares de ativadores adicionados.

Tabela 5.4- Análise química dos geopolímeros

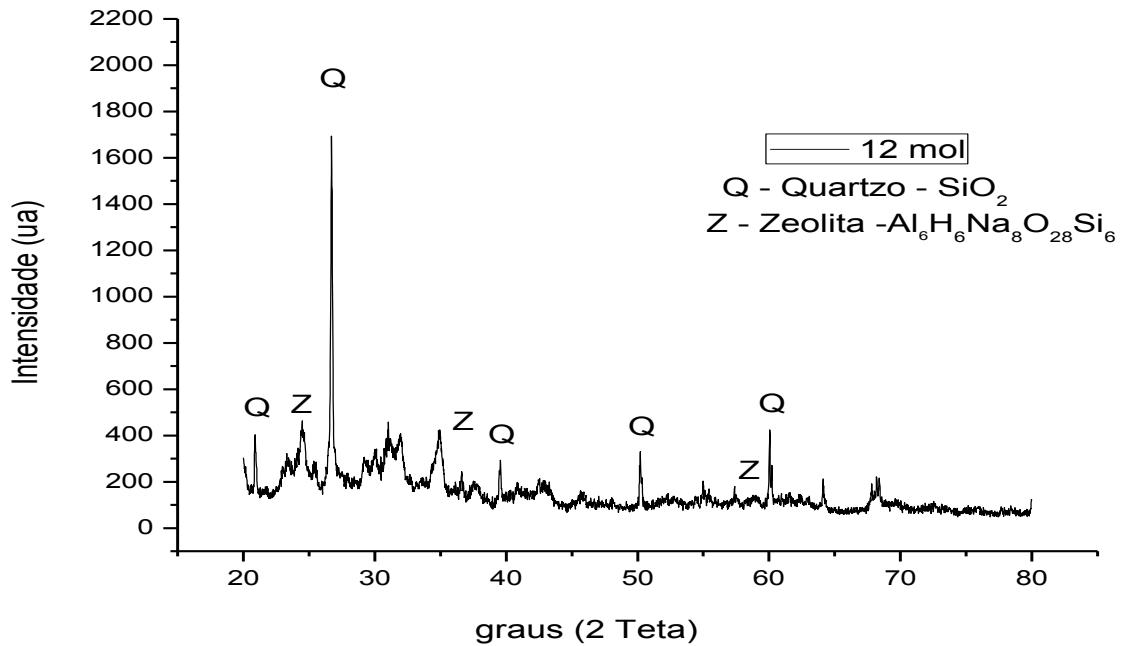
12 mol							
Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	Outros
(%)	46,9	21,7	16,2	6,7	5,6	1,96	0,94
15 mol							
(%)	45	21	17,9	6,7	6,5	2,6	0,3
18 mol							
(%)	45	21,2	16,9	6,6	6,2	2,75	1,35

Fonte : Dados da pesquisa (2012).

5.3.3. Análise difração de raios- X

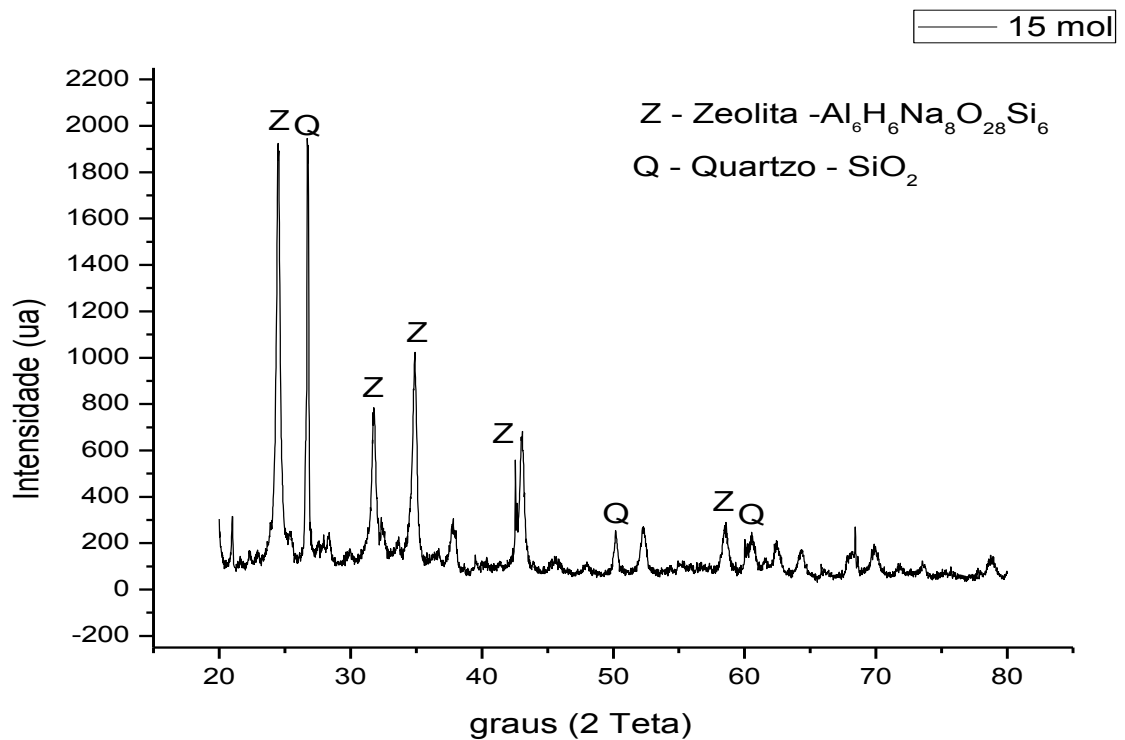
Nas Figuras 5.17 a 5.19 são apresentados os diagramas de difração de raios-X dos geopolímeros obtidos. As amostras analisadas foram dos geopolímeros produzidos e curados em estufa a 85°C, pois a amostra curada à temperatura ambiente não apresentou teor de umidade zero.

Figura 5.17- Difratoogramas de raios- X do geopolímero (12mol) curado em estufa após 7 dias



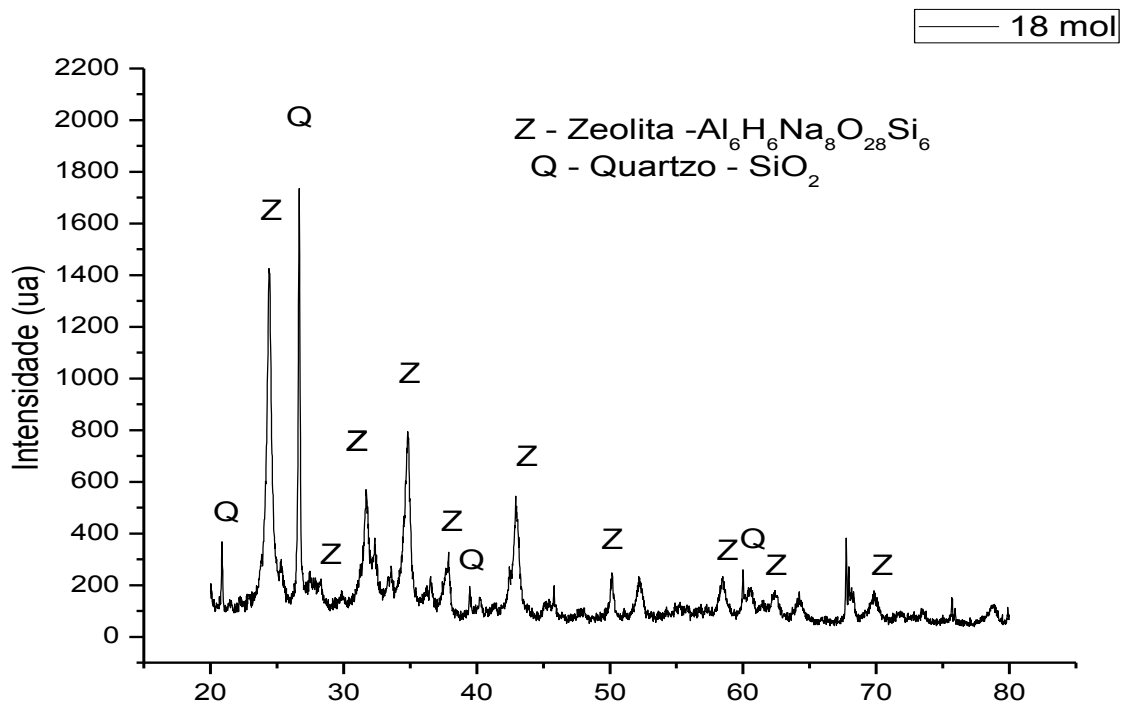
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.18- Difratoogramas de raios- X do geopolímero (15mol) curado em estufa após 7 dias



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.19- Difratoogramas de raios- X do geopolímero (18mol) curado em estufa após 7 dias



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Nos gráficos das Figuras 5.17 a 5.19 pode-se comparar os geopolímeros obtidos nas três molaridades propostas. Para todas as amostras analisadas foram verificados por meio de seus respectivos difratogramas, picos característicos de quartzo. Esse mineral já estava presente no material precursor, Tabela 5.1, portanto não é produto de síntese. Também foram observadas para esses produtos quantidades significativas de material não cristalino, provavelmente, indicando que o metacaulim não reagiu completamente. Comparando-se as Figuras 5.17 e 5.2 observa-se a que o geopolímero de 12 mol manteve estrutura similar à do metacaulim: predominantemente amorfa, com picos de cristalinidade. Ao analisar esse resultado à luz do gráfico de DSC, Figura 5.3, observa-se que o pico de final de reação ocorreu à baixa temperatura, embora a cura ocorresse à temperatura de 85°C. A semelhança da amostra do material precursor, Figura 5.2, com os geopolímeros obtidos, Figuras 5.17 a 5.19, indicam que a temperatura durante a polimerização afeta o comportamento de cristalização dos geopolímeros. De acordo com Yao, X. *et al.* (2009), isso implica que o comportamento de cristalização de geopolímeros depende não só da temperatura, mas também das condições do ativador e tempo de cura. Os difratogramas das Figuras 5.18 a 5.19 apresentaram resultados diferenciados dos demais. Nos difratogramas de raios-X, um tipo de zeólita foi identificada,

$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_{28}$ (hidróxido de silicato de alumínio e sódio hidratado) ID n° CARD 42-0215. 0-179. De acordo com a literatura (Davidovits,1991; Maia *et al.*, 2007) os resultados apresentam semelhança com as zeólitas tipo A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}27\text{H}_2\text{O}$) e hidroxisodalita ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}8\text{H}_2\text{O}$). Ao comparar os difratogramas das Figuras 5.2, 5.17, 5.18 e 5.19, verifica-se que os picos de caulinita presentes na amostra de metacaulim, após a ativação, transformaram-se em picos de zeólitas nas amostras analisadas.

5.3.4. Análises térmicas

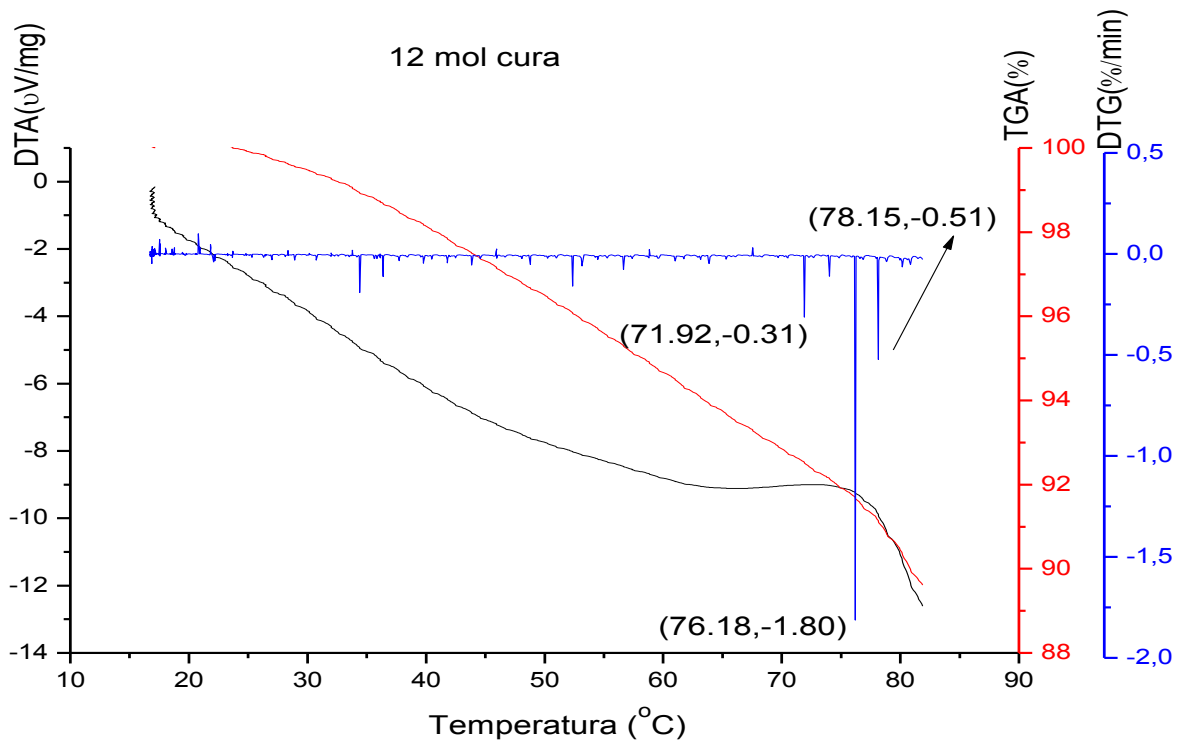
Nas Figuras 5.20 a 5.22 podem ser visualizadas as curvas obtidas da análise térmica diferencial (DTA), análises termogravimétrica (TGA) e sua derivada (DTG) de amostras dos geopolímeros obtidos nas diferentes molaridades após a cura em estufa. Foram analisadas apenas as amostras curadas em estufa, pois na amostra curada à temperatura ambiente ao ser aquecida, poderiam ocorrer reações que invalidariam os resultados. Em cada gráfico é apresentada a porcentagem de variação de massa e de energia em função da temperatura durante o aquecimento controlado como apresentado nos resultados anteriores.

Nas amostras de 12 e 15 mol observa-se que o processo de reação estabilizou com perda de massa contínua. Já na amostra de 18 mol, o processo de reação tende a continuar, devido à saturação do material por excesso de ativador.

Na Figura 5.20 a amostra, ao ser aquecida, a massa é perdida constantemente com um pico acentuado a 76°C. Nesta temperatura a DTA também apresenta uma mudança na reação. Tal comportamento mostra que o material se estabiliza após a cura em condições normais de temperatura e a medida que o material aquece ocorre uma nova reação.

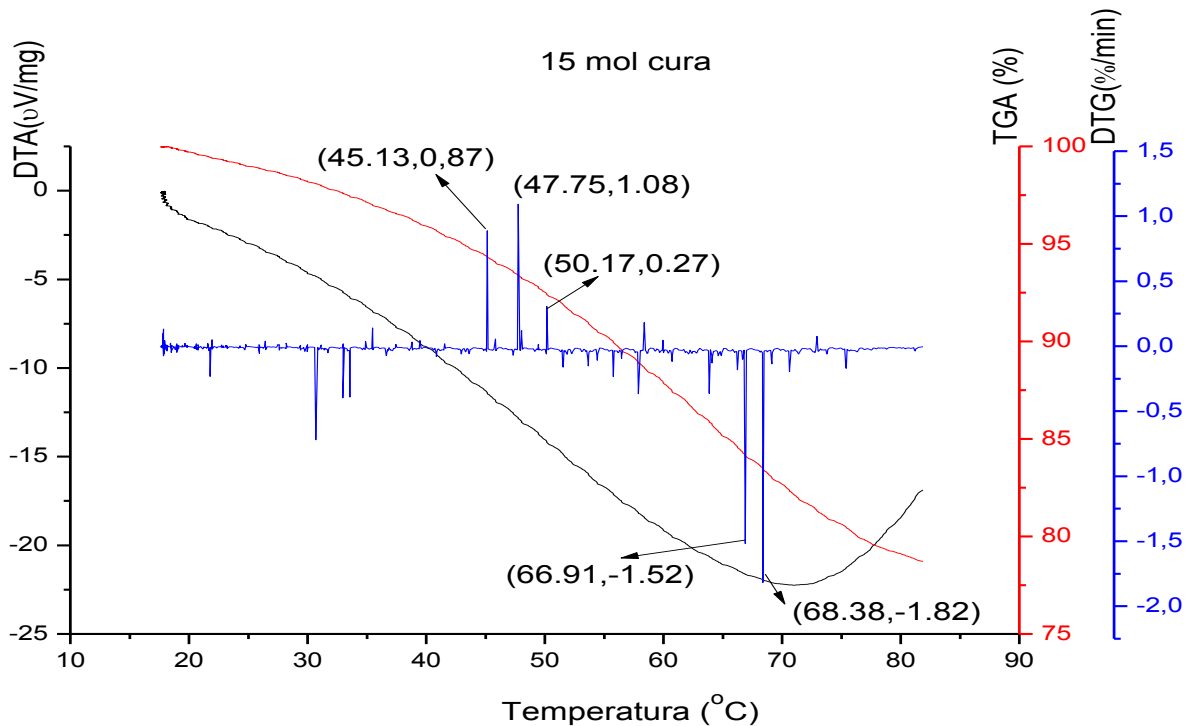
Na Figura 5.21 picos ocorrem em torno dos 45°C de forma que o material continua reagindo e após 66°C, há uma grande perda de massa e maior liberação de energia.

Figura 5.20- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 12 mol.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

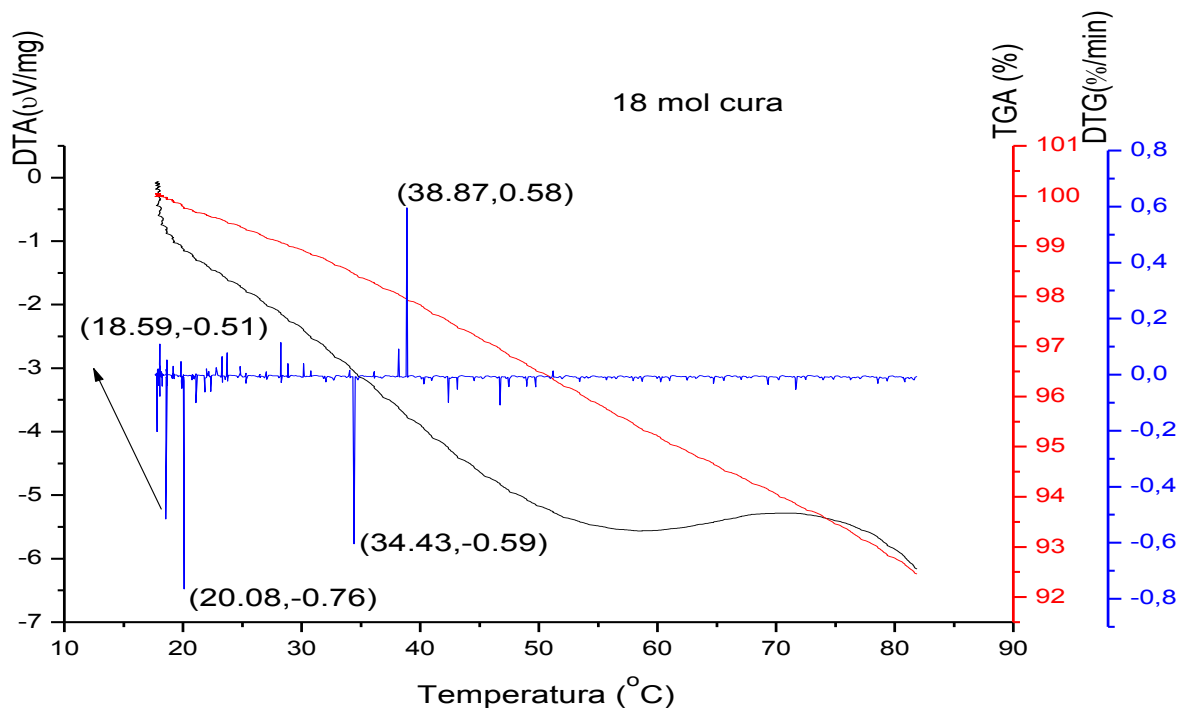
Figura 5.21- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 15 mol.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Na Figura 5.22 observa-se, diferentemente das amostras anteriores, picos de perda de massa ocorrem imediatamente ao aquecimento do material e se estabiliza após 40°C, porém picos endotérmicos e exotérmicos ocorrem após esta temperatura. De um modo geral, observa-se que as amostras apresentam uma mudança na reação após 60°C. De acordo com Duxon, *et al.*(2007) essa reação pode estar relacionada à transição de estrutura amorfa para cristalina .

Figura 5.22- Curvas obtidas da DTA , TGA e DTG do geopolímero após cura do com ativador de 18 mol



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

O aumento do teor de NaOH faz com que a polimerização ocorra mais rápido à temperaturas mais baixas, pois a taxa de aquecimento é igual em todas as amostras. O mesmo ocorre com amostras sem processo de cura. Além disso, o aumento do teor de NaOH está relacionado diretamente à redução do tempo de pega.

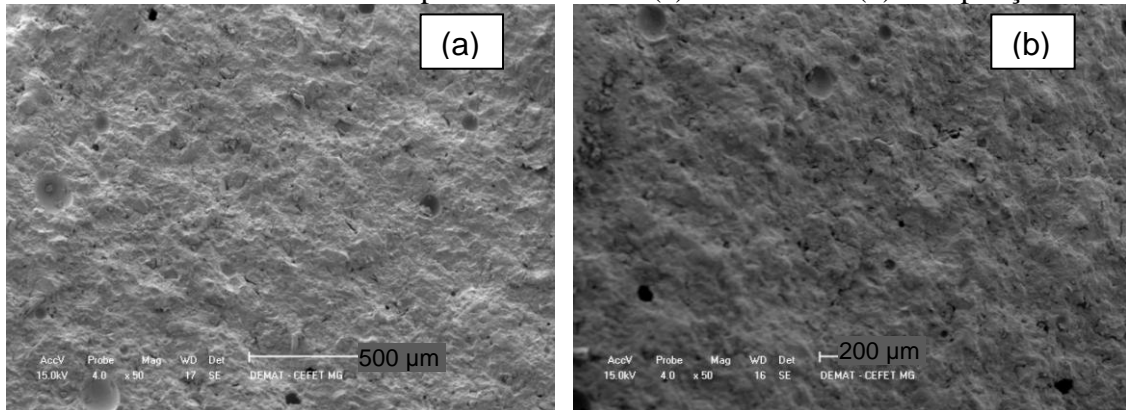
5.3.5. Análise microscópica

As imagens dos geopolímeros obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de baixo vácuo podem ser visualizadas nas Figuras 5.23 a 5.31. Para uma melhor compreensão,

as imagens obtidas foram selecionadas e agrupadas por molaridades iguais com processo de cura diferentes, porém com a mesma ampliação.

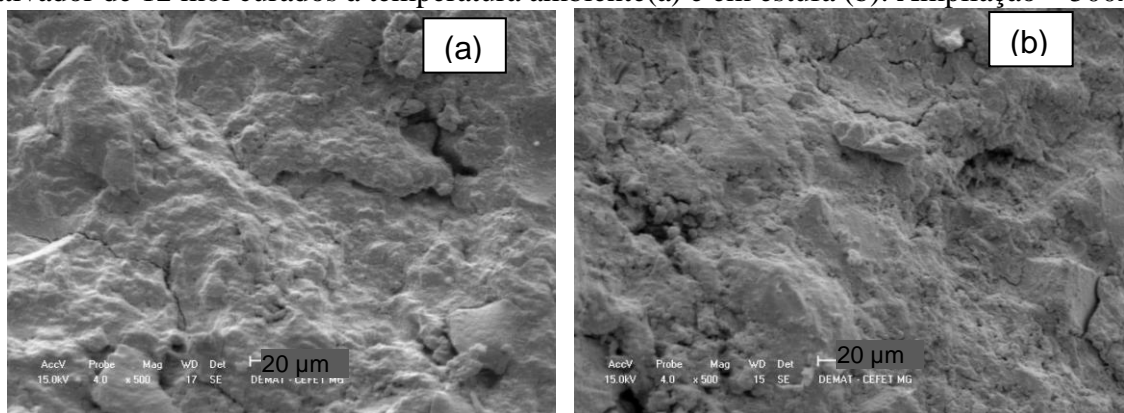
As Figuras 5.23 a 5.25 mostraram a microestrutura dos geopolímeros de um sistema ativado com 12 mol de NaOH. Observa-se um material homogêneo, com pequenos poros. O geopolímero obtido com molaridade de 12 mol apresentou muita variação morfológica em relação ao processo de cura, porém nas Figuras 5.25(a) e (b) pode-se detectar a transformação do material com a presença de esferas de morfologia bem definida, que de acordo com a literatura (Figura 3.5b), são características de um tipo de zeólita. Essa morfologia é intensificada à medida que aumenta-se a molaridade e a temperatura.

Figura 5.23- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b)- Ampliação – 50x.



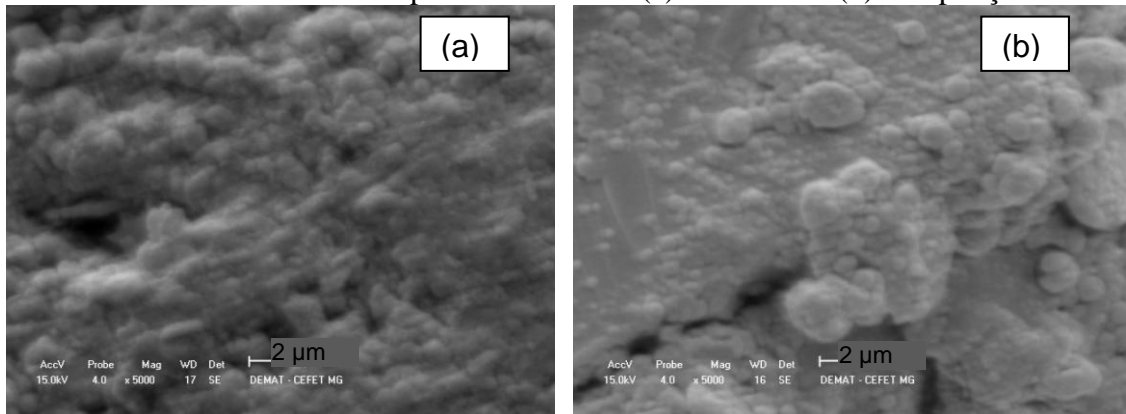
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.24- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 500x.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

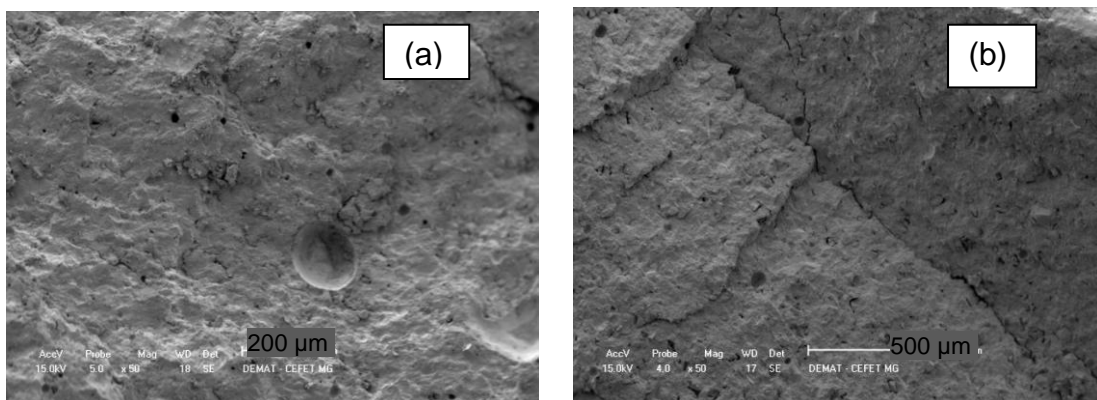
Figura 5.25- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 12 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 5000x.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

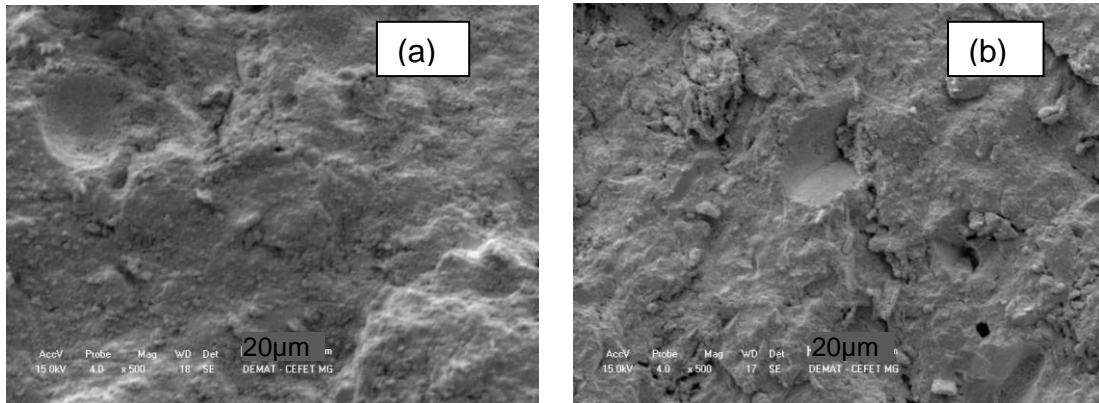
As Figuras 5.26 a 5.28 mostraram a microestrutura dos geopolímeros de um sistema ativado com 15 mol de NaOH. A presença de vazios e as microfissuras são dados marcantes nas amostras em estufa. Segundo Ailar H., *et al.* (2011), a porosidade e distribuição do tamanho dos poros são componentes vitais da microestrutura do material, uma vez que determinam a permeabilidade do ligante e, conseqüentemente, a extensão de penetração dos agentes agressivos. Palomo *et al.* (2004) consideram que estas microfissuras são o resultado de um conjunto de tensões internas que se produz no material durante o desenvolvimento microestrutural e que o sistema não pode absorver dado a coesidade do material.

Figura 5.26- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 50x



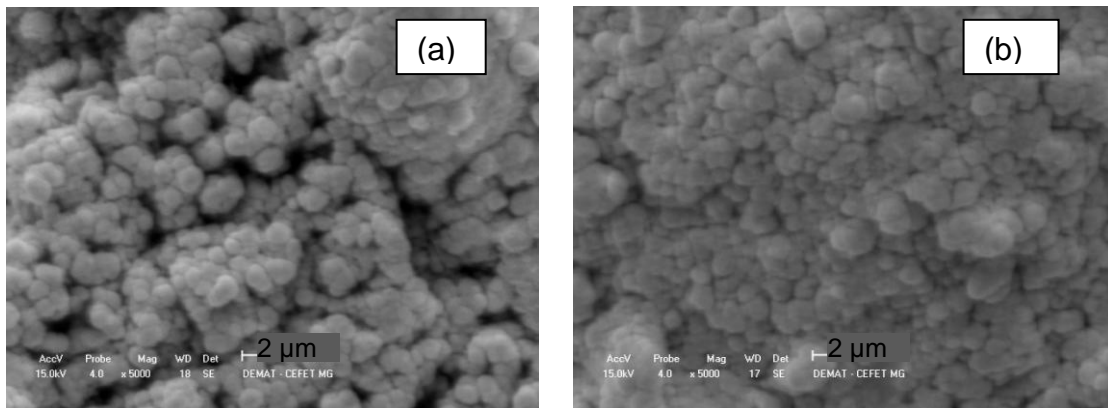
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.27- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente (a) e em estufa (b). Ampliação – 500x.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

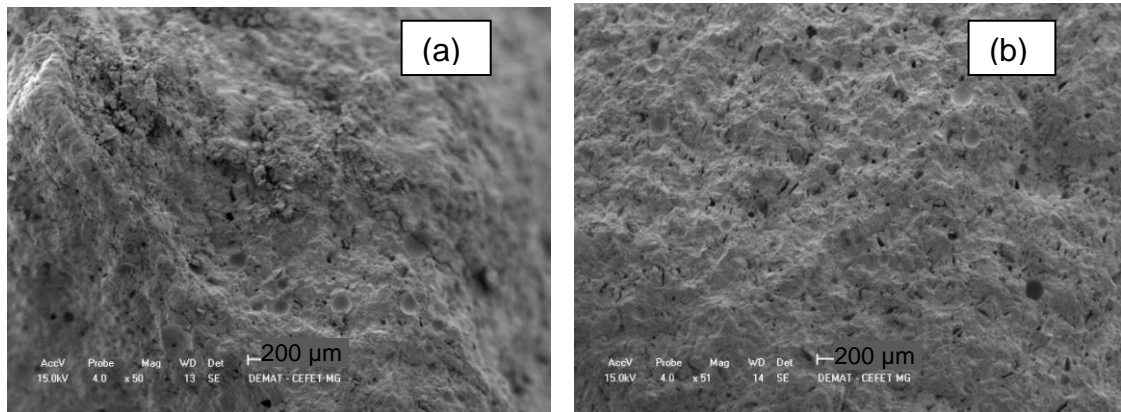
Figura 5.28- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 15 mol curados à temperatura ambiente (a) e em estufa (b). Ampliação – 5000x.



Fonte :Dados da pesquisa (2012).

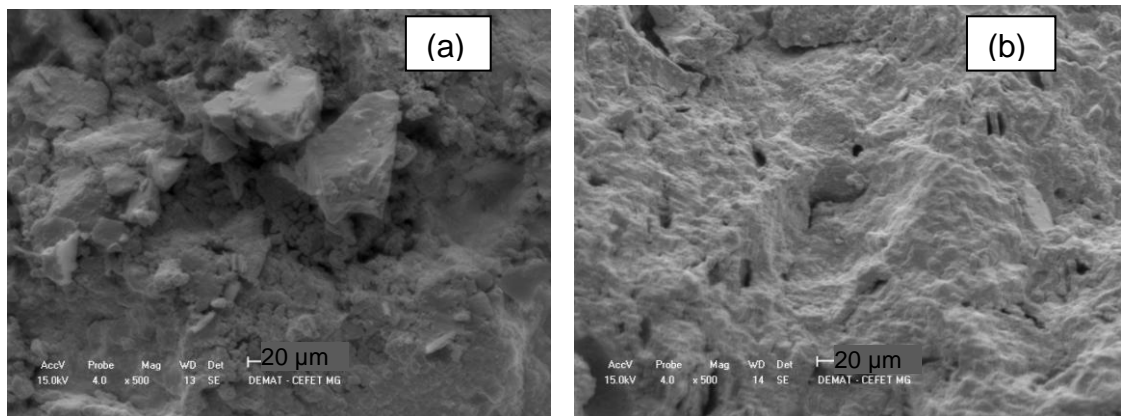
As Figuras 5.29 a 5.31 mostraram a microestrutura dos geopolímeros de um sistema ativado com 18 mol de NaOH. Das amostras analisadas podemos considerar as que apresentaram uma morfologia mais diferenciada. Uma estrutura muito coesa, com diminuição de microfissuras e vazios. Um dado marcante observado é a formação isolada de cristais cúbicos de morfologia característica da zeólita A, Figura 3.4a.

Figura 5.29- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 50x.



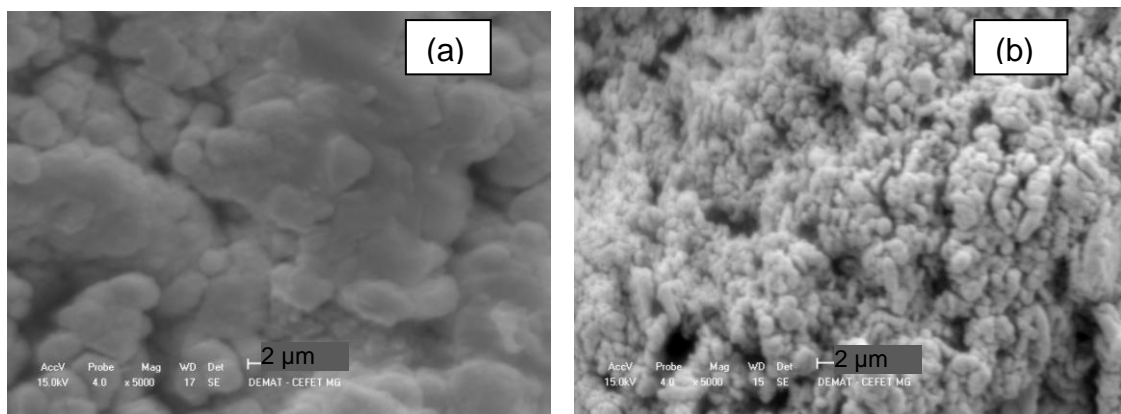
Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.30- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) e em estufa (b). Ampliação – 500x.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.31- Imagens de microscopia eletrônica de varredura do geopolímero obtido com ativador de 18 mol curados à temperatura ambiente(a) em estufa (b). Ampliação – 5000 x.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Ao analisar de forma comparativa as Figuras 5.25, 5.28 e 5.31 é possível verificar que a medida que é elevada a molaridade do ativador, a formação das esferas é intensificada gradativamente. Este dado, comparado aos resultados de DSC, leva a conclusão de que a molaridade interfere na temperatura de ativação e automaticamente, no produto final obtido.

5.3.6. Análise no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

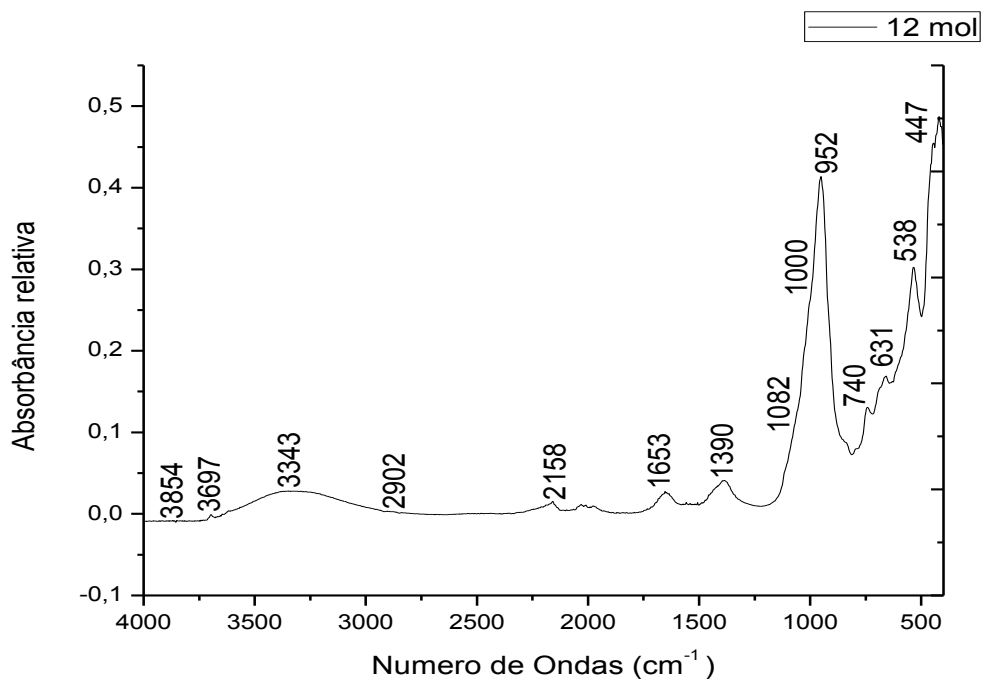
As Figuras 5.32 a 5.34 mostram os espectros das análises espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nas amostras de geopolímeros obtidas nas molaridades de 12, 15 e 18 mol e curadas em estufa.

Em análise comparativa dos 3 gráficos, observa-se que os picos são muito semelhantes nas 3 molaridades. Comparado com dados coletados da literatura (Rahier *et al.*,1997; Granizo *et al.*(2002); Rios *et al.*(2009); Ailar *et al.* (2011); Zhang *et al.* (2012), os picos de absorção de infravermelho identificados nos espectros de FTIR dos geopolímeros das Figuras 5.32 a 5.34 estão relacionados às fases descritas abaixo:

- Após a ativação alcalina duas bandas são de importante análise, sendo a primeira compreendida entre $1005-990\text{ cm}^{-1}$ e $960-944\text{ cm}^{-1}$. A primeira banda $1005-990\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração dos alongamentos assimétricos de Si-O-T e conhecida como sendo sensível à conectividade e razão Si/Al. A segunda banda e $960-944\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à vibração de alongamentos assimétricos de estruturas de Si-O-Na, que indica a influência da concentração de NaOH sobre as bandas.
- Picos em torno de 1000 cm^{-1} (independente do material amorfo), caracterizam grande quantidade de material cristalino. Este deslocamento de banda é característico também da formação de zeólitas com percussores de aluminossilicatos desordenados.
- Picos próximos a 1020 cm^{-1} indicam um material rico em Si e uma maior dissolução e formação do gel geopolimérico.
- Picos próximos a 950 cm^{-1} indicam um material rico em alumina, que proporciona uma maior chance das partículas de sílica dissolvidas de interagir rapidamente com a alumina para formação de uma rede tetraédrica de gel com alto teor de alumina.

- Bandas entre 950-965 representam a posição principal Si-O-T em todas as amostras.
- Banda menor que 760 cm^{-1} é conhecida por estar relacionada com estruturas de anel de alumínio e por ser utilizada para comparar as fases de zeólitas formadas.
- Picos em torno de 710 cm^{-1} indicam a formação de Al principal componente do geopolímero
- Bandas entre $463-672\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas as vibrações dos tetraedros de sílica ou alumina
- Bandas de $1630-1660\text{ cm}^{-1}$ e próximas a 3400 cm^{-1} sugerem presença de grupos isolados de fraca absorção, mas que possuem intensidade de acordo com a concentração de sódio e potássio, fato consistente com o conhecimento de que o pH elevado favorece a despolimerização de aluminossilicatos.

Figura 5.32- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 12 mol.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.33- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 15 mol.

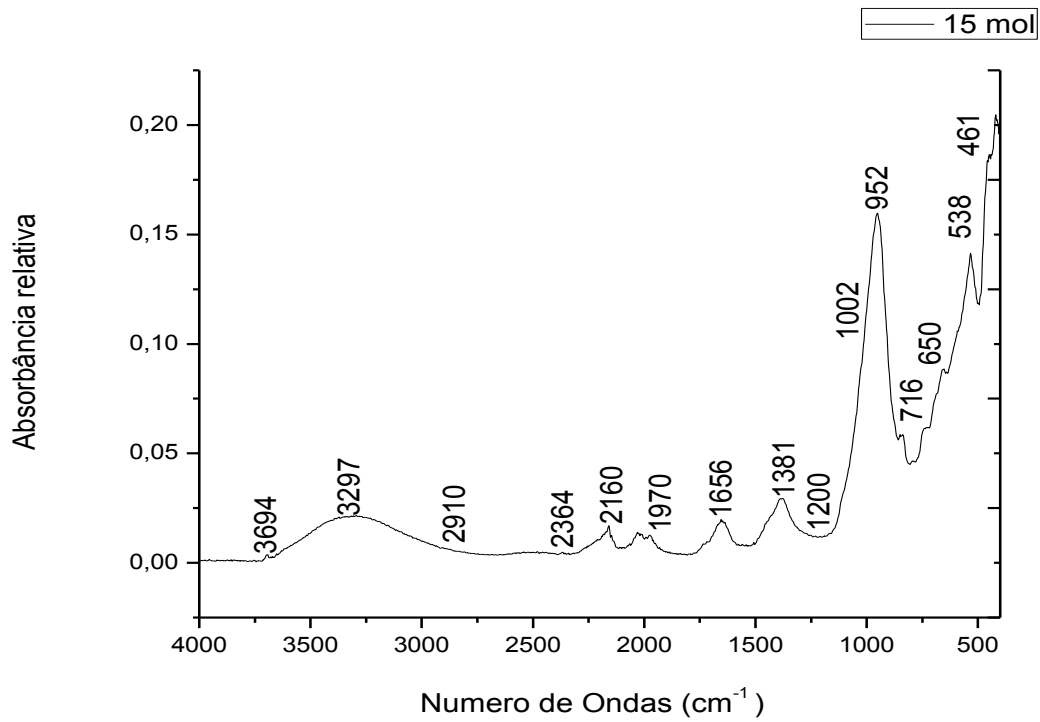
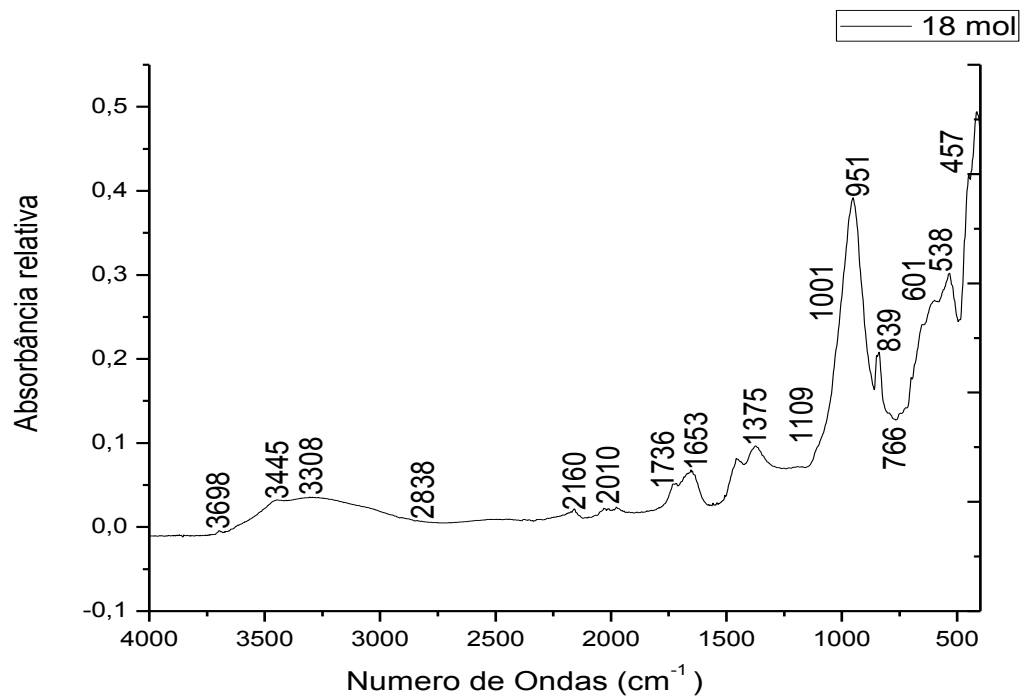


Figura 5.34- Espectro de infravermelho do geopolímero com ativador de 18 mol.

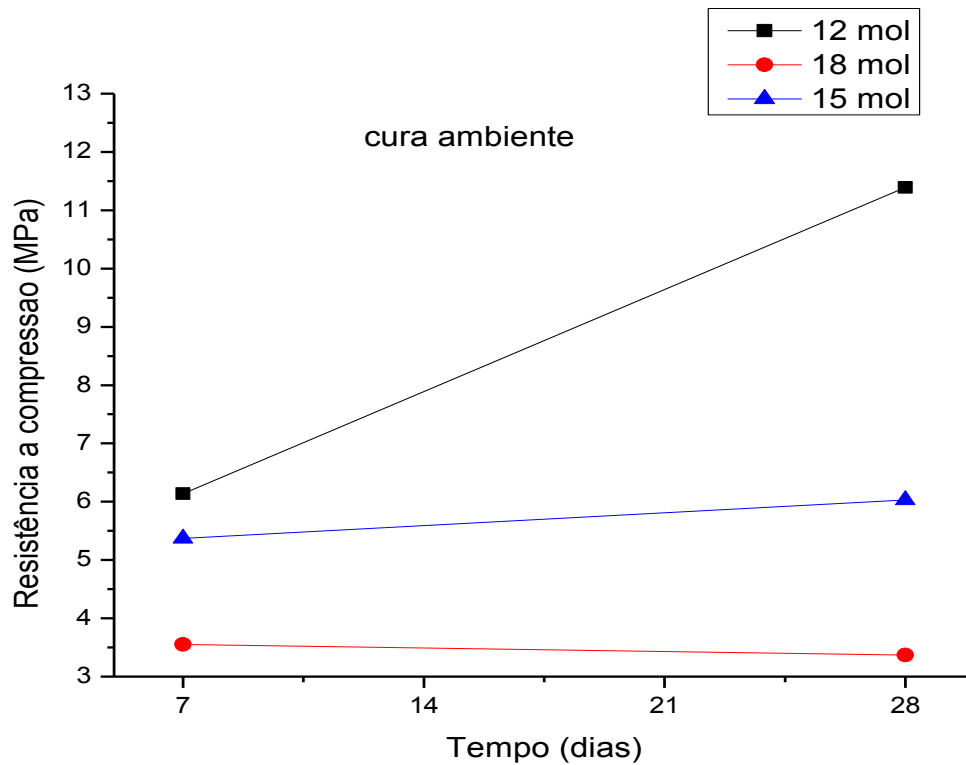


5.3.7. Caracterização mecânica

Os valores de resistência à compressão dos corpos de prova rompidos nas idades de 7 e 28 dias, nas duas diferentes condições de cura, são representados por meio do valor médio obtido para 3 corpos de prova cilíndricos de 2,7cm de diâmetro por 5,4cm de altura, conforme as Figuras 5.35 e 5.36.

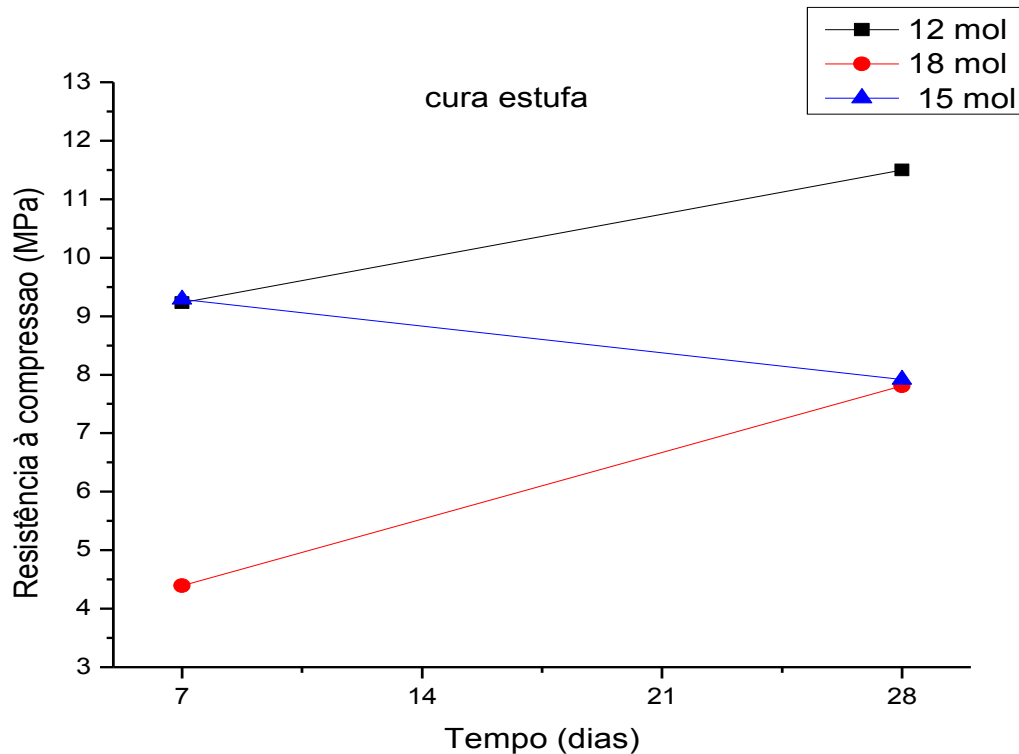
Nas amostras curadas à temperatura ambiente, observa-se um comportamento bem específico. A amostra de 12 mol apresentou um avanço na resistência mecânica aos 28 dias. A amostra de 15 mol obteve um pequeno ganho de resistência e a de 18 mol decresceu ligeiramente ao longo do tempo.

Figura 5.35- Comportamento dos corpos de prova curados à temperatura ambiente com relação à resistência à compressão em função das idades (cura ambiente)



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.36- Comportamento dos corpos de prova curados em estufa com relação à resistência à compressão em função das idades (cura em estufa)



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

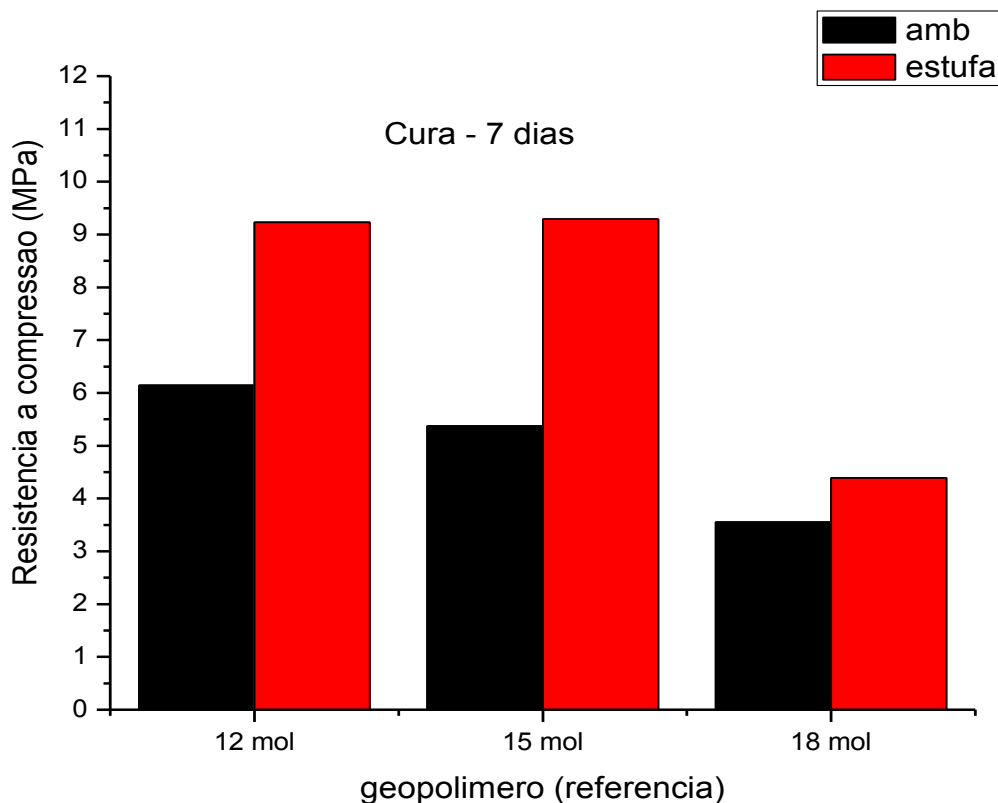
As amostras de 12 e 18 mol, curadas em estufa, obtiveram um ganho de resistência considerável aos 28 dias. No entanto, a amostra de 15 mol perdeu resistência aos 28 dias. Esse fato pode ser explicado em análise às Figuras 5.26(b) e 5.27, devido à presença de fissuras na amostra.

Observa-se que a resistência à compressão da amostra de 12 mol apresentou melhor resultado nas duas condições de cura. A amostra curada em estufa apresentou uma maior resistência nas idades iniciais e aos 28 dias apresentou resistência muito próxima. Neste caso, a temperatura interferiu nas resistências iniciais, porém, acredita-se que o teor molar do ativador, bem como a composição dos teores dos óxidos, foram os principais agentes responsáveis pelas resistências finais obtidas. Segundo Diaz *et al.* (2011), tal resultado estaria relacionado à dissolução do metacaulim, que é mais intensa a temperaturas mais elevadas, e à condensação dos produtos de reação. As amostras curadas à temperatura ambiente apresentaram resultados diferentes. A dissolução do metacaulim ocorreu mais lentamente e a condensação dos produtos de reação foi realizada de forma mais homogênea, devido à maior retenção de água dentro da microestrutura. Como consequência, os processos de difusão e formação do

geopolímero continuam até certo ponto e o consumo dos reagentes e a densificação da matriz de reação tornam-se fatores limitantes para ganho de resistência inicial.

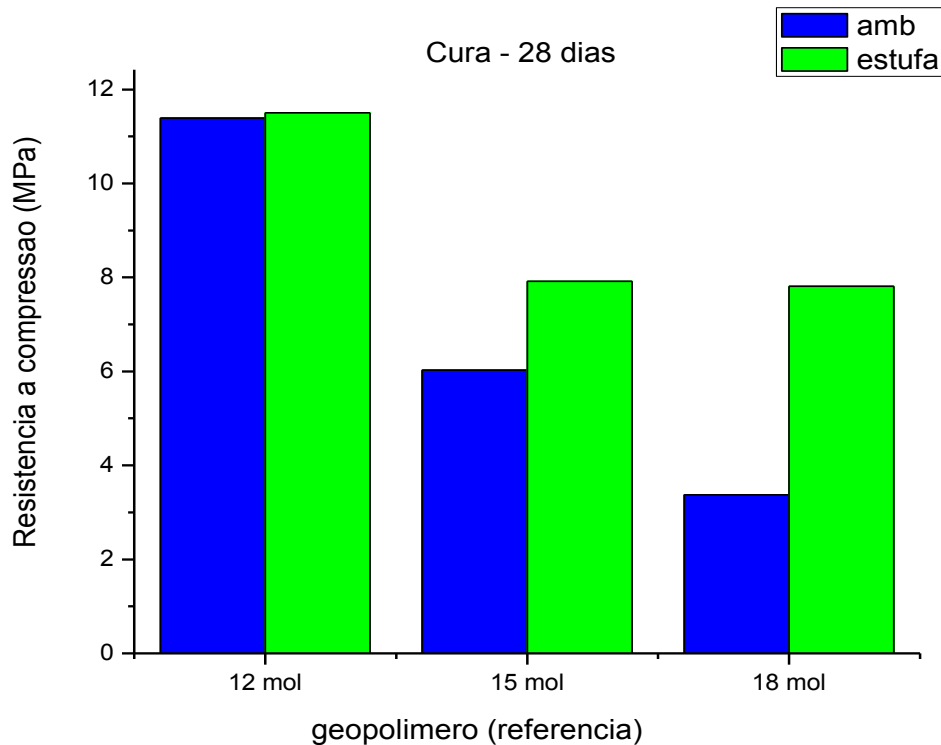
Nas Figuras 5.37 e 5.38 pode-se comparar o comportamento das resistências à compressão das amostras curadas nas duas condições. De um modo geral, o ensaio possibilitou comprovar a capacidade de endurecimento e ganho de resistência ao longo das idades. As amostras curadas em estufa apresentaram maior resistência do conjunto, porém a retração foi muito maior. Tal retração deve-se a secagem da água e das reações, no qual ocorre mudança do peso molecular, redução de volume, liberação de calor. A densidade aumentou proporcionalmente ao gel. Porém a retração e fissuração comandaram o processo.

Figura 5.37- Gráfico comparativo dos corpos de prova curados à temperatura ambiente e estufa em função das idades- 7 dias.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Figura 5.38- Gráfico comparativo dos corpos de prova curados à temperatura ambiente e estufa em função das idades- 28 dias.



Fonte : Dados da pesquisa (2012).

Ao analisar as Figura 5.37 e 5.38 com a Tabela 5.3, observa-se que as amostras que obtiveram melhores resultados foram aquelas com densidades menores que 2,35. Amostras com densidades superiores a 2,35 influenciaram na perda de resistência à compressão. Entende-se que, em amostras de mesma matéria, tal diferença de densidade pode estar ligada à retração, vazios e fissuração observadas visualmente nas amostras após o seu rompimento e microscopia eletrônica de varredura.

6. CONCLUSÃO

A pesquisa de ativação alcalina do metacaulim permitiu identificar as principais características físico-químicas e microestruturais do geopolímero obtido, bem como seu processo de reação.

A composição química e mineralógica do metacaulim indicou a predominância de sílica, sendo constatada a presença de sílica não cristalina (quartzo), provavelmente oriunda do caulim, caulinita e alumina (fonte de aluminossilicatos), muscovita (fonte de potássio) e hematita (fonte de ferro).

A análise das amostras ativadas indica a presença do quartzo, inerte no processo de reação, e de uma zeólita, provavelmente originada da caulinita presente no material precursor identificado como uma zeólita nas amostras ativadas.

A calorimetria por condensação de energia indicou a reação imediata entre o material precursor e o ativador. As análises térmicas indicaram que as reações de ativação são exotérmicas e acompanhadas por perda de massa.

Na análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os picos próximos à banda de 950 cm^{-1} comprovam o potencial reativo das amostras pelo fato de ser um material rico em alumina. Proporcionando uma maior chance das partículas de sílica dissolver rapidamente e interagir com a alumina. Fator responsável para formação de uma rede tetraédrica de gel com alto teor de alumina.

O metacaulim ativado com NaOH produz pastas que, uma vez endurecidas, apresentam propriedades ligantes. O processo de cura e o teor molar do ativador mostraram-se fundamentais para o desenvolvimento físico, químico e estrutural dos geopolímeros.

Os resultados de resistência à compressão indicam que a ativação de soluções de hidróxido de sódio de 12 mol, nas duas condições de cura, são as mais promissoras. Essas amostras apresentaram características como menor perda de massa e menor densidade.

Ainda que com caráter exploratório, portanto preliminar, este trabalho apresenta resultados coerentes com a literatura e desta forma contribui com o avanço do conhecimento tecnológico sobre a obtenção do geopolímero.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visto que durante a realização deste trabalho surgiram novos questionamentos, são sugeridos os seguintes estudos:

- Estudo de controle da retração com o objetivo de reduzir as fissuras
- Análise da influência da porosidade na retração e resistência mecânica
- Análise da microestrutura em idades mais avançadas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752*. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996). *Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão – Método de ensaio: NBR 7215*. Rio de Janeiro.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (2012). *Materiais pozolânicos: NBR 12653*. Rio de Janeiro.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM C 618 – *Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete*. Philadelphia, 1991.
- ANSEAU, M.R; LEUNG, J.P. ; SAHAI, N. T.W. *Swaddle, Interactions of silicate ions with zinc (II) and aluminium (III) in alkali aqueous solution, Inorg.* [S.I.:s.n.], 2005.
- AQUINO W., LANGE D.A., OLEK J., *The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products*. Cement and Concrete Composites, Vol. 23, p.485-493, 2001.
- BIGNO, I. C. *Cimento Geopolimérico à Base de Resíduos Agrícolas e Agro-industriais*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 290 p., Rio de Janeiro, 2008.
- CHENG, T.W.; CHIU,J.P. *Fire-resistant Geopolymer Produced by Granulated Blast Furnace Slag*. Minerals Engineering, vol.16, p.205-210, 2002.
- DAL MOLIN, D. C. C. *Adições minerais para concreto estrutural*. In: ISAIA, G. C (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, vol.1, cap.12, p. 345-380, 2005.
- DAVIDOVITS,J.; *Solid-Phase Synthesis of a Mineral Blockpolymer by Low Temperature Polycondensation of Alumino-Silicate Polymers: Na-poly(sialate) or Na-PS and Characteristics*. IUPAC- Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials, Stockholm, p. 2-14, 1976.

- DAVIDOVITS, J.; *Mineral polymers and methods of making them*, US Patent 4, p.349-386, 1982.
- DAVIDOVITS, J., **Geopolymers: inorganic polymeric new material** ; J. THERM. ANAL., vol.37, p.1633-1656 ,1991.
- DAVIDOVITS, J.; *Properties of geopolymer cements*, Alkaline Cements and Concretes, Kiev, Ukraine, p. 131–149, 1994 (a).
- DAVIDOVITS, J. *High-Alkali Cements for 21st Century Concrete in “Concrete Technology, Past, Present and Future”*, Proceedings of V. Mohan Malhotra Symposium, Editor: P. Kumar Metha, ACI SP- 144, p.383-397, 1994 (b).
- DAVIDOVITS, J. *“Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology”*, Proceedings of the Second International Conference Geopolymère “99”, p. 9-40, Saint-Quentin, France, 1999.
- DAVIDOVITS, J. *30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications*. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Austrália, 2002.
- DAVIDOVITS, J. *Keynote Conference Video of State of the Geopolymer R&D 2012* acessado em <http://www.geopolymer.org/camp/gp-camp-2012> ,first section: Geopolymer Science as well as the third section Geopolymer Cements, 2012.
- DAVIDOVITS, J. *Geopolymer Cement, a review*, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2013. Disponível em: <http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013>, acesso julho/2013.
- DIAZ, O.B.; GARCIA, J.I.E, GOROKHOVSKY, A. *Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature*. Cement and Concrete Composites, Vol.34, Pages 18-24, 2012.
- DUXSON, P. ; PROVIS, J.L. ; LUKEY, G.C.; SEPAROVIC, F .J.; DEVENTER, VAN. *Study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels*. Langmuir, vol.21, p.3028-3036, 2005.
- DUXSON, P.; MALLICOAT, S.W.; LUKEY, G.C.; KRIVEN, W.M; DEVENTER, J.S.J. VAN. *The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers*, Colloids Surf, p. 8-20, 2007.
- FAVIER, A.; HABERT G.; J.B. D'ESPINOSE DE LACAILLERIE; N. ROUSSEL. *Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes*. Cement and Concrete Research, Vol. 48, p. 9-16, 2013.

- 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.
- GLUKHOVSKY, V. D. *Durability of Concrete. Aspect of admixtures and industrial products*. Swedish Council for Building Research, Gothengurg, Sweden, p. 53-62, 1989.
- GRANIZO, M.L. ; BLANCO, M.T. ; PUERTAS, F. ; PALOMO, A. *Alkaline activation of metakaolin: influence of synthesis parameters, Proceeding of the Tenth*. International Congress on Chemistry of Cement, Göteborg, vol. 3, 1997.
- GRANIZO M,L, ALONSO S, BLANCO-VARELA MT, PALOMO A. *Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction*. Journal Am. Ceram. Soc., vol. 85(1), p. 225–31, 2002.
- HARDJITO, D.; WALLAH, S. E.; SUMAJOUW; M.J.D AND;RANGAN, B. V. *Fly Ash-Based Geopolymer Concrete*. Construction Material for Sustainable Development, Invited Paper, Concrete World: Engineering &Materials, India, p.9-12, 2004.
- HARGREAVES, D. *Global Cement Consumption Expected to Reach New Highs*. Revista International Cement Review. Disponível em <http://www.cimento.org>. Publicado em Abril 2011.
- INDIAN STANDARDS INSTITUTION (IS). *Specification for burnt clay pozzolan. IS 1344*, New Delhi, 1968.
- JIMÉNEZ,A.F.; A. PALOMO, SOBRADOS,A.I.; SANZ, J. *The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes*. Microporous and Mesoporous Materials, vol.91, p. 111-119, 2006.
- JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. *Cinza e aglomerantes alternativos*. Tecnologia e materiais alternativos de construção. Campinas: Editora da UNICAMP. cap.6, p.145-190, 2003.
- KHALE, D. AND CHAUDHARY, R. *Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: a review*. Journal of Materials Science, vol. 42, p. 729-746, 2007.
- KRIVENKO, P. ; *Alkaline cements: terminology classification, aspects of durability*, in: H. Justnes (Ed.), Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, Amarkai and Congrex Göteborg, Gothenburg, Sweden, 1997.
- LECOMTE, I.; HENRIST, C. ; LIÉGEOIS, M. ; MASERI, F. ; RULMONT, A. ; CLOOTS, R. *Micro-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement*, J. Eur. Ceram. Soc. 26, p.3789-3797, 2006.

- 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.
- LIZCANO, M.; GONZALEZ, A.; BASU, S.; LOZANO, K.; RADOVIC, M. *Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers*. Journal Am. Ceram. Soc., vol.95, p.2169–2177, 2012.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. *Supplementary Cementitious Materials*. Cement and Concrete Research, p. 1244-1256, 2011.
- MAIA, A. A. B. et al . *Utilização de rejeito de caulim da Amazônia na síntese da zeólita A*. Cerâmica, São Paulo, v. 53, p.327, 2007 . Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php>, acessado em julho, 2013.
- MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. 3ª Edição. São Paulo: IBRACON, 674 p, 2008.
- MONTE, M. B. M; PAIVA, P. R. P; TRIGUEIRO, F. E. *Técnicas Alternativa para Modificação do Caulim*. Rio de Janeiro: Cento de Tecnologia Mineral (CETEM), Série Rochas e Minerais Industriais, Vol 8, 50 p., 2003.
- OLIVEIRA, F. A. *Tenacidade à Fratura em Compósito Geopolimérico Reforçado por Fibra de Polipropileno*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 122 p, Rio de Janeiro, 2005.
- PALOMO, A.; M.W. GRUTZECK, M.T. BLANCO, *Alkali-activated fly ashes: a cement for the future*, Cem. Concr. Res., vol. 29, p. 1323–1329, 1999.
- PALOMO A.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; CRIADO M. *“Geopolymers”: Same Basic Chemistry, different microstructures*. Material Construction, vol.54, n° 275, Espanha, 2004.
- PALOMO, A.; RUIZ-SANTAQUITERIA, C.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A.; *Cementos de bajo impacto ambiental: activación alcalina de aluminosilicatos*. X Congresso Latino Americano de Patología y XII Congresso de Calidad en la Construcción.CONPAT 2009. Valparaíso-Chile,2009.
- PEREIRA, D. S. T. *Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado com Fibras de Aço para Pavimentação*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, p. 202, Rio de Janeiro, 2006.
- PINTO, A.T. *Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino*. Tese Doutorado, Universidade do Minho, Portugal. 2004.
- PINTO, A.T. *Introdução ao Estudo dos Geopolímeros*. Editora UTAD, Portugal, 105 p., 2006.

- PROVIS, J.L., DUXSON, P., VAN DEVENTER, J.S.J., LUKEY., G.C. *The Role of Mathematical Modelling and Gel Chemistry in Advancing Geopolymer Technology*. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 83, Issue 7, p. 853-860, 2005.
- RAHIER H., SIMONS,W.; MELE, B. V.; BIESEMANS, M. *Recent literature in geopolymer science and technology*. J. Mater. Sci., vol. 32 (9), p. 2237-2247, 1997.
- RASHAD, A.M. *Alkali-activated metakaolin: A short guide for Civil Engineer – An overview*. Construction and Building Materials, p. 41 751–765, 2013.
- RIOS,C.A.; WILLIAMS,C.D.; FULLEN,M.A. *Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods* .Appl. Clay Sci.,vol. 42, p. 446-454, 2009.
- ROCHA, G. G. N.; VASCONCELOS, W. L. *Caracterização Microestrutural do Metacaulim de Alta Resistência*. Revista Concreto. Nº 42, p. 98 -106, 2006.
- ROVNANÍK, P. *Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer*. Construction and Building Materials, Nº24, p. 1176–1183, 2010.
- PROVIS, J.L.; VAN DEVENTER, J.S.J., *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*. Woodhead, Cambridge, UK, p. 448, 2009.
- PURDON, A. O.; *The action of alkalis on blast furnace slag*. Journal of the Society of Chemical Industry,vol.59, p.191-202, 1940.
- SAMPAIO, J.; COUTINHO, J.S.; SAMPAIO, M.N. *Melhoria do desempenho de betões por metacaulino*. 43º Congresso Brasileiro do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto, Brasil, 2001.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A ; *Hydration of cementitious materials, present and future*. Vol. 41, Issue: 7, Publisher: Elsevier, p. 651-665, 2011.
- SHI, C., JIMENEZ A.F., PALOMO A. *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*, Cement and Concrete Research, vol. 41 (7), p. 750-763, 2011.
- SILVA, S.P., *Geologia do Caulim*, 2a ed., Belém: DNPM 5º DS/DNPM,p.18, 1993.
- SILVA, F. J. *Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada*. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Instituto Militar de Engenharia, p. 271, Rio de Janeiro, 2000.
- SILVA,P.D.; SAGOE-CRENSSTIL,K.; SIRIVIVATNANOM,V. *Kinectis of Geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂*. Cement and Concrete Research, v.37 p. 512-518, 2007.

- SONAFRANK, GH COLE, *Investigating 21st Century Cement Production. Cold Climate*. Housing Research Center (CCHRC). Alaska, p.114, 2010.
- SOUZA, P. S. L. *Verificação da influência do uso de metacaulim de alta reatividade nas propriedades mecânicas do concreto de alta resistência*. Porto Alegre: Escola de Engenharia da UFRGS, p.203 (Tese: Doutorado em Engenharia Civil), 2003.
- TEMPEST, B.; SANUSI, O.; GERGELY, J.; OGUNRO, V.; WEGGEL, D. *Compressive Strength and Embodied Energy Optimization of Fly Ash Based Geopolymer Concrete*. World of Coal Ash Conference (WOCA). Lexington, Estados Unidos, 2009.
- TEMUJIN, 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.
- TORGAL, F.P.; CASTRO-GOMES, J.P.; JALALI,S. *Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Considerações Econômicas Sobre as Implicações do Mercado do Carbono no Custo dos Betões*. Instituto Politécnico de Castelo Branco, Portugal, 2005.
- TORGAL, F.P.; JALALI, S. *Ligantes Geopoliméricos. Uma Alternativa ao Cimento Portland*. Revista Ingenium, Portugal, p.66-68, Nov./dez. 2009.
- TORGAL, F.P.; MOURA,D.; DING,Y;JALALI,S. *Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars*. Portugal, Construction and Building Materials, vol.25, p. 3733-3745, 2011.
- 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, Miner. Eng. 10, p. 659–669, 1997.
- 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.; DAL MOLLIN,D.C.C.; VILELA, A.C.F.; JALALI, S.; GOMES, J. C. *Cinzas Volantes Alcali- Ativadas com Solução Combinada d NaOH e Ca(OH) 2* . Revista Matéria, v.12, n°3, p. 462-469. Rio de Janeiro, 2007.
- VILLA, C., E.T. PECINA, R. TORRES, L. GÓMEZ. *Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite*. Construction and Building Materials, vol.24, Issue 11, p. 2084-2090, 2010.
- WALLAH, S.E.; RANGAN, B.V. *Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties*. Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, p. 107, 2006.

- WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K.; BROWN, T. *Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems, presented to Geopolymer*. International Conference, p.28–29, Melbourne, Australia, 2002.
- WENG, L. ; SAGOE-CRENTSIL, K. *Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I — low Si/Al ratio systems*. J. Mater. Sci. 42, p. 2997–3006, 2007.
- WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. *Clay Surfaces – Fundamentals and applications*. Academic Press, Amsterdan, 2004.
- YAO,X.; ZHANG,Z.; ZHU,H.; CHEN,Y. *Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry*. Thermochemica Acta, vol. 493, Issues 1–2, p. 49-54, 2009.
- ZHANG,Z; WANG,H.; PROVIS,J.L.; BULLEN,F.; REID,A.; ZHU,Y. *Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide*. Thermochemica Acta, vol. 539, p. 23-33, 2012.
- 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.

Sites consultados:

<http://www.geopolymers.com.au/science/geopolymerization>

<http://www.geopolymer.org/applications/introduction-developments-and-applications-in-geopolymer-2>

http://www.metacaulim.com.br/prod_meta_ultra_info_tec.htm