

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

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE
ALUMINOSSILICATO SINTETIZADO VIA SOL-GEL**

Autora: Bruna Dias de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilár

Belo Horizonte

Julho/2019

Bruna Dias de Andrade

**ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE
ALUMINOSSILICATO SINTETIZADO VIA SOL-GEL**

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

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguiar

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2019

A553e Andrade, Bruna Dias de.
Estudo da obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicato sintetizado via sol-gel [recurso eletrônico] / Bruna Dias de Andrade. – 2019.
1 recurso online (x, 65 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.
Coorientadora: Maria Teresa Paulino Aguilár.

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

Bibliografia: f. 61-65.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.
3. Geopolímeros - Teses. 4. Processo Sol-Gel - Teses. 5. Silicato de alumínio - Teses. I. Houmard, Manuel. II. Aguilár, Maria Teresa Paulino. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

BRUNA DIAS DE ANDRADE

"ESTUDO DA OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE ALUMINOSSILICATO SINTETIZADO VIA SOL-GEL"

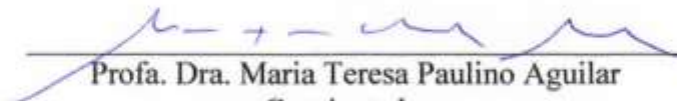
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Mestrado em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 04 de julho de 2019

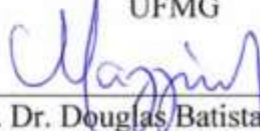
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Manuel Houmard
Orientador
UFMG



Profa. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
Coorientadora
UFMG



Prof. Dr. Douglas Batista Mazzinghy
UFMG



Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva
UFOP

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me permitir realizar mais uma etapa importante em minha vida. Agradeço aos meus pais por todo amor e por serem a minha base, meu maior exemplo. Agradeço à minha irmã Bianca por todo o apoio e incentivo. Agradeço ao meu namorado Matheus por ouvir todos os meus desabafos, sempre me incentivando. Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Manuel, por todo carinho, atenção, dedicação e por todos os ensinamentos que foram fundamentais para mais uma etapa da minha formação acadêmica. Agradeço à minha coorientadora, professora Dra. Maria Teresa, pela oportunidade, confiança e carinho durante esta etapa. Agradeço a todos os colegas do laboratório por toda ajuda e demais familiares e amigos que torceram por mim. Agradeço a todos os professores que autorizaram e disponibilizaram os laboratórios aos quais são responsáveis, para a realização dos ensaios. Agradeço a cada técnico que colaborou para a realização dos ensaios. Agradeço aos demais servidores da UFMG pela colaboração e serviços prestados. Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os geopolímeros têm se tornado alvo de pesquisas, devido às suas propriedades como ligante alternativo tanto para a construção civil ou como zeólita artificial. São obtidos pela ativação alcalina de materiais ricos em aluminossilicatos. O metacaulim, obtido por meio da calcinação do caulim, é a matéria-prima mais utilizada para a produção do geopolímero e pode ou não apresentar composição e estrutura adequada à geopolimerização. A literatura descreve que o geopolímero, também, pode ser obtido a partir de aluminossilicatos produzidos pelo processo sol-gel. Este processo consiste na síntese de compostos químicos, através de reações de hidrólise e condensação de precursor alcóóxido, com alta homogeneidade e elevada pureza química. Este trabalho tem por objetivo estudar a obtenção de geopolímero a partir precursores sintetizados pelo processo sol-gel, utilizando-os como matérias-primas. Inicialmente, a sílica e a alumina foram sintetizadas separadamente e utilizadas por meio da mistura física e utilizadas como matéria-prima. Em função dos resultados, foi feita a produção conjunta dos aluminossilicatos. O tetraetilortossilicato (TEOS) foi utilizado como precursor da sílica e o isopropóxido de alumínio (IPA) e o nitrato de alumínio nonahidratado (ANN) como precursores da alumina. Os produtos sol-gel e o metacaulim comercial foram ativados com hidróxido de sódio e silicato de sódio para obtenção dos geopolímeros. As matérias-primas foram caracterizadas pelos ensaios de adsorção gasosa, granulometria, termogravimetria, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Os geopolímeros foram, também, caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e, adicionalmente, pelos ensaios de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes e ensaio de resistência à compressão. A sílica e a alumina sintetizadas separadamente não obtiveram condições satisfatórias para serem utilizadas como matéria-prima na produção do geopolímero. Todavia, os resultados dos geopolímeros obtidos dos aluminossilicatos sol-gel confirmam a ocorrência de atividade alcalina e alcance de resistências adequadas aos 28 dias, confirmando a eficiência dos mesmos como fonte alternativa na produção de geopolímeros.

Palavras-chave: Geopolímero. Processo sol-gel. Aluminossilicatos. Materiais de construção.

ABSTRACT

Geopolymers have become the target of research, due to their properties as an alternative ligand for both civil construction and artificial zeolite. They are obtained by the alkaline activation of materials rich in aluminosilicates. Metakaolin, which is obtained from the kaolin calcination, is the most used raw material for the production of the geopolymer and may or may not have the composition and suitable structure for the geopolymerization. The literature describes that the geopolymer also can be obtained from aluminosilicates produced by sol-gel process. This process consists in the synthesis of chemical compounds, through the hydrolysis and condensation reactions of alkoxide precursors, with high homogeneity and high chemical purity. This work aims to study the fabrication of geopolymers from precursors synthesized by sol-gel process using them as raw materials. Silica and alumina were firstly synthesized separately and used as raw materials after physical mixing. According to the results, the conjunct production of aluminosilicates was performed. Tetraethylorthosilicate (TEOS) was used as the silica precursor, and alumina isopropoxide (IPA) and aluminum nitrate nonahydrate (ANN) as the alumina precursors. Sol-gel products and commercial metakaolin were activated with sodium hydroxide and sodium silicate to produce the geopolymers. Raw materials were characterized by gas adsorption, granulometry, thermogravimetry, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy. Geopolymers were also characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and, additionally, by density and porosity measurements via the Arquimedes method and compressive strength tests. Silica and alumina separately synthesized did not obtain satisfactory conditions to be used as raw material for the geopolymer production. However, the results of the geopolymers derived from the aluminosilicates sol-gel confirm the occurrence of alkaline activity and reach to adequate resistances at 28 days, confirming the efficiency of these materials as an alternative source in the production of geopolymers.

Keywords: Geopolymer. Sol-gel process. Aluminosilicates. Building materials.

LISTA DE ABREVIATURAS

Al_2O_3 - Óxido de alumínio (alumina)

ANN – Nitrato de alumínio nonahidratado

BET – Brunauer, Emmett e Teller

cm^{-1} – Número de onda

CaO – Óxido de cálcio

CO_2 - Dióxido de carbono

DRX – Difração de Raios X

Fe_2O_3 - Óxido de ferro III (hematita)

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IPA – Isopropóxido de alumínio

K_2O – Óxido de potássio

M – Molaridade ou mol/L

MPa – MegaPascal

MgO - Óxido de magnésio

Na_2O - Óxido de sódio

NaOH - Hidróxido de sódio

P_2O_5 – Pentóxido de difósforo

SiO_2 - Dióxido de silício

SO_3 – Trióxido de enxofre

TEOS - Tetraetilortosilicato

TG – Termogravimetria

TiO_2 – Dióxido de titânio

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Geopolímeros	4
3.1.1 <i>Histórico</i>	4
3.1.2 <i>Definição</i>	4
3.1.3 <i>Estrutura</i>	5
3.1.4 <i>Processo de geopolimerização</i>	6
3.1.5 <i>Materiais ricos em aluminossilicatos</i>	7
3.1.6 <i>Ativadores alcalinos</i>	8
3.1.7 <i>Propriedades dos geopolímeros</i>	9
3.1.8 <i>Aplicação dos geopolímeros</i>	10
3.2 Produção de geopolímero	12
3.2.1 <i>Síntese em duas etapas (two-part mix)</i>	12
3.2.2 <i>Síntese em uma etapa (one-part mix)</i>	12
3.3 Processo sol-gel.....	13
3.3.1 <i>Definição</i>	13
3.3.2 <i>Etapas do processo sol-gel</i>	14
3.3.3 <i>Sílica sol-gel</i>	16
3.3.4 <i>Alumina sol-gel</i>	17

3.3.5 Aluminossilicatos sol-gel.....	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 Materiais	19
4.1.1 Reagentes sol-gel.....	19
4.1.2 Matérias-primas para produção dos geopolímeros	20
4.2 Métodos	21
4.2.1 Sínteses sol-gel de sílica e alumina	24
4.2.2 Síntese sol-gel de aluminossilicatos	28
4.2.3 Caracterização das matérias-primas.....	31
4.2.4 Produção de geopolímeros.....	34
4.2.5 Caracterização dos geopolímeros.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 Caracterização das matérias-primas	42
5.2 Caracterização dos geopolímeros	52
6 CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Os materiais geopoliméricos têm sido estudados há várias décadas como uma alternativa aos cimentos tradicionais em determinadas aplicações e estão atraindo uma maior atenção comercial devido às suas baixas emissões de CO₂ e boas propriedades mecânicas e de durabilidade (FENG *et al.*, 2012). Além disso, esses ligantes podem ser considerados zeólitas artificiais, devido à sua estrutura ser similar à das zeólitas naturais (PINTO, 2004).

Os geopolímeros possuem uma variedade de aplicações na construção civil, podendo ser utilizados para fabricação de concreto armado, argamassa, componentes de concreto pré-moldado, matrizes para imobilização de resíduos tóxicos, entre outros (PROVIS, 2018). Dentre estas aplicações, destaca-se o aeroporto Brisbane West Wellcam na Austrália, o maior projeto construído com concreto geopolimérico (GLASBY *et al.*, 2015).

O geopolímero é comumente sintetizado a partir de materiais de origem geológica (por exemplo, metacaulim) ou subprodutos industriais com baixo teor de cálcio, como as cinzas volantes que são ricas em sílica e alumina (NEMATOLLAHI *et al.*, 2014). Os materiais geopoliméricos são geralmente sintetizados usando soluções ativadoras baseadas nos álcalis de sódio e potássio capazes de formar soluções aquosas altamente concentradas e solvatar grandes quantidades de silício e alumínio, ambos sendo fatores críticos para a geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2007).

O metacaulim tem se mostrado como uma das melhores fontes de aluminossilicato para a preparação de geopolímeros devido à sua maior reatividade, maior pureza (CATAURO *et al.*, 2017) e simples composição química, comparado a outros precursores (ZHENG *et al.*, 2009). Porém, a sua reatividade é variável, porque cada caulim possui uma composição química diferente, além de conter impurezas que refletem nas propriedades mecânicas do geopolímero a ser formado (CATAURO *et al.*, 2017).

A literatura mostra que o geopolímero também pode ser obtido a partir de aluminossilicatos sintetizados pelo processo sol-gel. O processo sol-gel consiste na síntese de uma rede inorgânica por reações químicas a baixas temperaturas, onde pode ser vista a transição de uma fase líquida para uma fase sólida (SCHMIDT, 1988). Tem sido amplamente utilizado para produzir sílica, materiais vítreos e cerâmicos devido à sua habilidade de formar materiais puros e homogêneos sob moderadas condições (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012). A alumina também tem sido obtida pelo método sol-gel por meio da hidrólise de alcoóxidos de alumínio, apresentando-se com diferentes estruturas de acordo com a temperatura de sinterização.

O precursor sintetizado via sol-gel pode apresentar 100% de pureza, refletindo nos parâmetros de controle do processo de geopolimerização e, também, nas propriedades do produto final obtido. O aluminossilicato produzido com composição controlada pode ser utilizado como precursor de geopolímero ou como aditivo para corrigir as composições dos diferentes precursores naturais e, ainda, poderia levar ao desenvolvimento do geopolímero com propriedades melhoradas. Neste contexto, este trabalho visa estudar a obtenção de geopolímero por meio de aluminossilicatos sintetizados pelo processo sol-gel, estabelecendo condições de síntese e avaliando a ocorrência de geopolimerização, bem como as propriedades do geopolímero a ser formado.

2 OBJETIVO

Este capítulo foi dividido em objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo geral estudar a obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicatos sintetizados pelo processo sol-gel.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) estudar a obtenção de aluminossilicatos pelo processo sol-gel, estabelecendo as melhores condições de síntese;
- b) definir as condições de síntese de geopolímeros a partir dos aluminossilicatos sintetizados via sol-gel, utilizando-os como matérias-primas;
- c) avaliar a ocorrência da geopolimerização nos materiais finais sintetizados;
- d) caracterizar os geopolímeros obtidos;
- e) comparar os geopolímeros obtidos pelos aluminossilicatos sintetizados via sol-gel com os geopolímeros obtidos por metacaulim.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São abordados temas relativos aos geopolímeros e à síntese sol-gel.

3.1 Geopolímeros

Os subitens a seguir tratam do histórico, da definição, estrutura, síntese e processo de geopolimerização, materiais ricos em aluminossilicatos e ativadores alcalinos, bem como propriedades e aplicações dos geopolímeros.

3.1.1 Histórico

O estudo dos materiais ativados alcalinamente foi iniciado por Glukhovsky em 1920, o qual desenvolveu um novo tipo de material ligante denominado “solo-cimento”, produzido a partir de materiais aluminossilicatos moídos juntamente com resíduos ricos em calcário (SEVERO *et al.*, 2013). Somente na década de 1970, o termo geopolímero foi introduzido por Davidovits, tratando-se de um polímero mineral aluminossilicato (ZHENG *et al.*, 2009).

3.1.2 Definição

A necessidade de estudar materiais inertes e resistentes ao calor surgiu como tema relevante devido à ocorrência de um incêndio catastrófico na França entre os anos de 1970 e 1973, sendo o geopolímero resultado deste estudo (DAVIDOVITS, 1991).

O geopolímero consiste em um polímero mineral tridimensional de aluminossilicatos que contém uma variedade de fases amorfas a semicristalinas (ZHENG *et al.*, 2009). O geopolímero pode ser sintetizado à temperatura ambiente ou um pouco acima pela ativação de aluminossilicatos utilizando ativadores compostos por íons hidróxidos e silicatos. É uma reação coloidal com baixo teor de água contido no sistema (WANG *et al.*, 2005).

A ativação alcalina é um processo químico que permite a dissolução da sílica /alumina presente em determinado material que, assim, pode reagir formando

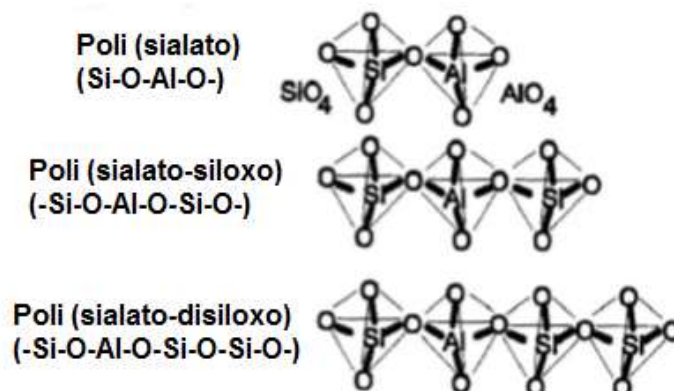
silicatos de cálcio hidratados ou aluminatos. O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na nanoestrutura dos materiais álcali ativados. Um sistema com elevado teor de cálcio forma um gel de hidrato de aluminossilicato de cálcio com uma estrutura semelhante a tobermorite, enquanto sistemas com baixo teor de cálcio tendem a gerar um gel de aluminossilicato alcalino com uma estrutura pseudo-zeolítica altamente reticulada e desordenada (WANG *et al.*, 2019; PROVIS; BERNAL, 2014).

Neste contexto, os pesquisadores classificam os aglutinantes ativados por alcalinos em duas categorias. Na primeira categoria, os materiais são produzidos com precursores com elevado teor de cálcio ($\text{Ca} / (\text{Si} + \text{Al}) \geq 1$), como as escórias de alto forno. Na segunda, eles são produzidos com precursores ricos em alumina e sílica, como as argilas calcinadas (com destaque para o metacaulim) e as cinzas volantes, e soluções com forte concentração alcalina, dando origem a um material usualmente conhecido como cimento geopolimérico (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS; BERNAL, 2014).

3.1.3 Estrutura

O termo polissialato foi determinado para a designação química dos geopolímeros a partir de sílico-aluminatos, onde sialato é uma abreviação para sílico-óxido-aluminato (DAVIDOVITS, 1991). Davidovits classificou os geopolímeros em três tipos de acordo com as suas estruturas tridimensionais amorfas a semicristalinas, conforme mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Exemplos de sialatos



Fonte: Adaptado de Davidovits (1991)

A fórmula química 3.1 representa os polissialatos, onde “M” é um cátion, “n” o grau de policondensação, “z” é 1, 2 ou 3 e w representa o número de moléculas de água (DAVIDOVITS, 1991).



A rede de sialatos é constituída de tetraedros de SiO₄ e AlO₄ compartilhando todos os oxigênios (TORGAL; JALALI, 2009). Faz-se necessária a presença de íons positivos (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH⁴⁺, H₃O⁺) para balancear as cargas negativas dos tetraedros Al³⁺ induzidas pela valência 3+ dos íons de Al (DAVIDOVITS, 1991).

A estrutura dos materiais ativados alcalinamente é similar à das zeólitas naturais, porém na formação das zeólitas naturais a cristalização é favorecida pela presença da fase líquida, enquanto que, para ativação alcalina dos materiais pouca quantidade de ativador é utilizada (PINTO, 2004). Isto confere uma estrutura predominantemente amorfa para o geopolímero, onde a reação é mais rápida, enquanto que para a zeólita natural a estrutura formada é cristalina (PINTO, 2004).

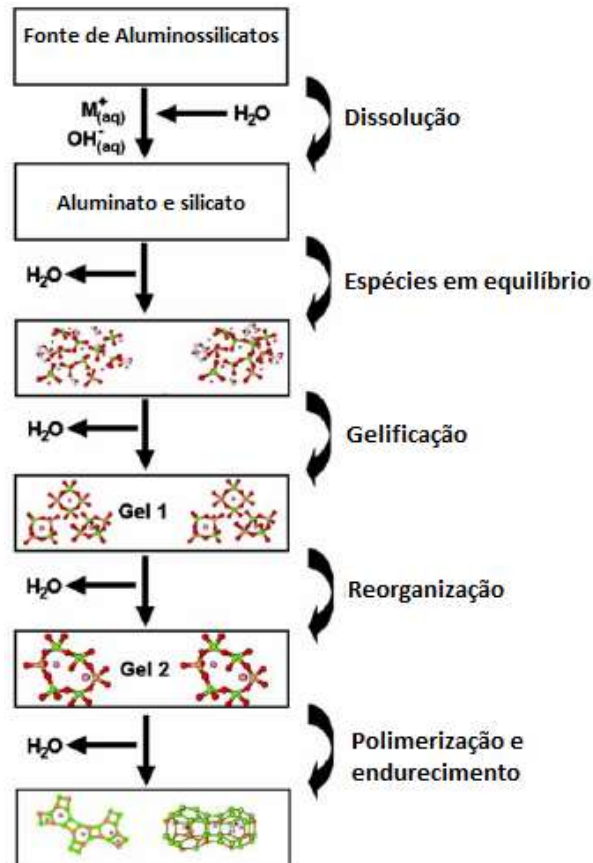
3.1.4 Processo de geopolimerização

Um modelo geral foi proposto por Glukhovsky em 1920 para conceituar o mecanismo de reação de materiais ativados alcalinamente por precursores aluminossilicatos reativos, o qual dividiu o processo de geopolimerização em três estágios: (a) destruição / coagulação; (b) coagulação / condensação; (c) condensação / cristalização (DUXSON *et al.*, 2007).

A Figura 3.2 apresenta um modelo simplificado para o mecanismo de reação de geopolimerização. Na primeira etapa, ocorre a quebra de ligações Si-O-Si, Al-O-Si, e Al-O-Al pelo aumento do pH da solução, dando origem à uma fase coloidal (SEVERO, 2013). No processo de gelificação, é primeiramente formado um gel rico em alumina que se transforma em um segundo gel rico em silício, responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006).

Após a gelificação o sistema continua a se reorganizar, à medida que a conectividade da rede de gel aumenta, resultando na rede de aluminossilicatos tridimensional comumente atribuída aos geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007).

Figura 3.2 - Processo de geopolimerização



Fonte: Duxson et al. (2007)

3.1.5 Materiais ricos em aluminossilicatos

Existe uma ampla variedade de materiais ricos em aluminossilicatos reativos que podem ser utilizados para a produção dos geopolímeros, os quais são divididos em três classes: subprodutos de indústrias, pós naturais de aluminossilicatos reativos e aluminossilicatos ativados (WEEDERT, 2011).

Apesar de conter uma composição variada, a cinza volante torna-se um atrativo para a produção do geopolímero, tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, já que grandes quantidades são produzidas como subprodutos e que a maior parte é despejada em aterros (WEEDERT, 2011).

O metacaulim, o qual é obtido pela calcinação das argilas cauliníticas, tem se apresentado como a melhor fonte de aluminossilicatos na preparação de geopolímeros, devido à sua alta reatividade e pureza (CATAURO *et al.*, 2017).

São de extrema importância a caracterização da fonte de aluminossilicato e a determinação de sua reatividade, a fim de estimar a quantidade de silicatos e aluminatos reativos, que pode ser influenciada pela distribuição ou finura do tamanho de suas partículas (WEEDERT, 2011).

Davidovits e Sawyer (1985) sugerem determinadas razões molares para o processo de geopolimerização, onde M pode representar Na, K ou a mistura de ambos:

- M_2O/SiO_2 (0,2 a 0,48)
- M_2O/Al_2O_3 (0,8 a 1,6)
- SiO_2/Al_2O_3 (3,3 a 4,5)
- H_2O/M_2O (10 a 25)

3.1.6 Ativadores alcalinos

Além de uma fonte de aluminossilicato, é também necessário um ativador alcalino para produzir um geopolímero, sendo os mais comuns as soluções de hidróxidos alcalinos e silicatos alcalinos, principalmente as de sódio e potássio (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009).

A solução de hidróxido de sódio é menos expansiva que a de potássio, podendo ter uma perda de solubilidade a baixas temperaturas e, também, tende a ser mais viscosa (WEEDERT, 2011). Pinto (2004) verifica que os ativadores compostos podem conferir um processo mais reativo e, até mesmo, mais rápido.

3.1.7 Propriedades dos geopolímeros

Os geopolímeros são capazes de se policondensarem e endurecerem à baixas temperaturas, além de serem rígidos, resistentes às intempéries e às altas temperaturas (DAVIDOVITS, 1991).

Dependendo da seleção de matérias-primas e das condições de processamento, os geopolímeros podem exibir uma grande variedade de propriedades e características, incluindo alta resistência à compressão, baixa retração, moldagem rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica (DUXSON *et al.*, 2007). A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre o geopolímero e o cimento Portland em relação ao custo e à algumas propriedades.

Tabela 3.1 - Geopolímero x Cimento Portland

Propriedades	Geopolímero	Cimento Portland
Custo (TORGAL <i>et al.</i> , 2011)	maior	menor
Formação de matriz imobilizadora de resíduos tóxicos (PROVIS, 2018)	sim	não
Resistência a temperaturas elevadas (DAVIDOVITS, 1991)	alta	baixa
Resistência aos ácidos (DUXSON <i>et al.</i> , 2007; TORGAL e JALALI, 2010)	alta	baixa
Alta resistência inicial (DAVIDOVITS, 2013)	24 horas	Mínimo de 7 dias (CP V)

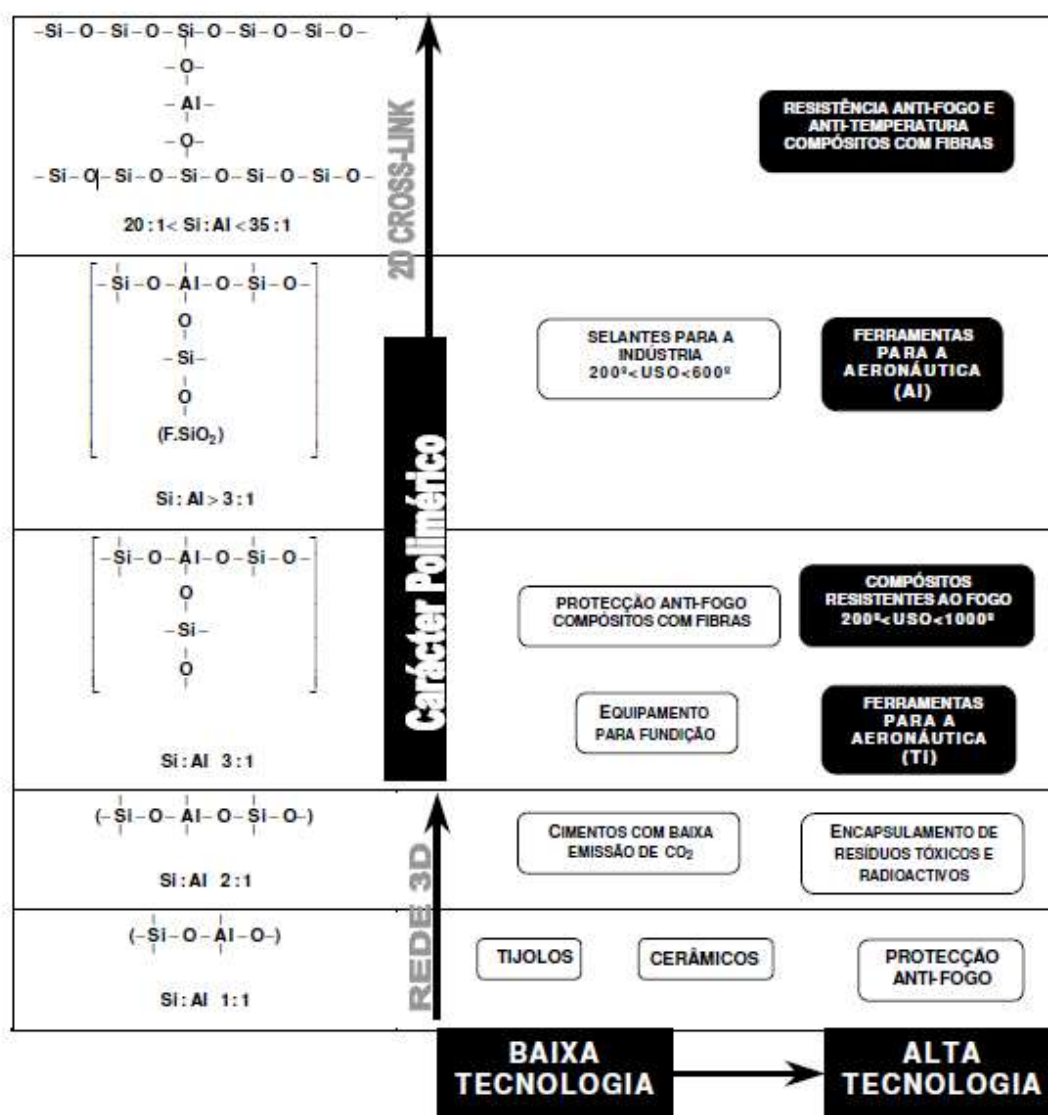
Gonçalves (2016) verifica a resistência à compressão do geopolímero de 29 MPa em 24 horas e de 51 MPa em 7 dias utilizando o metacaulim como matéria-prima. Davidovits (2013) afirma que o geopolímero pode chegar a uma resistência à compressão de 20 MPa após as primeiras 4 horas e de até 90 MPa aos 28 dias.

Os geopolímeros possibilitam a imobilização de metais pesados por meio de sua matriz polimérica, convertendo resíduos em um adesivo sólido (DAVIDOVITS, 1994). Algumas propriedades como temperatura de fusão e coeficiente de expansão térmica estão relacionadas com a razão Si/Al da mistura, onde o coeficiente de expansão térmica aumenta de acordo com a quantidade de SiO₂ presente na estrutura do geopolímero (DAVIDOVITS, 1991).

3.1.8 Aplicação dos geopolímeros

O desenvolvimento dos geopolímeros baseia-se em duas linhas de pesquisa. A primeira é baseada em matérias de menor custo, a partir de fontes de aluminossilicatos que tenham uma razão Si/Al de 1 a 3, como por exemplo, cinzas volantes, com destinação à materiais utilizados em larga escala. E, a segunda é baseada em materiais aluminossilicatos onde a razão Si/Al possa chegar até 35, destinada à materiais mais sofisticados, podendo ter a incorporação de fibras (PINTO, 2004). Estas aplicações baseando-se na razão Si/Al são exemplificadas na Figura 3.3 (DAVIDOVITS, 1991).

Figura 3.3 – Aplicação dos geopolímeros baseando-se na razão Si/Al



Fonte: Davidovits (1991)

Uma vez que os materiais ricos em aluminossilicatos contêm uma razão Si/Al já definida, a obtenção de diferentes razões molares é dificultada. Elas geralmente são obtidas pela incorporação de sílica ou alumina na mistura (PINTO, 2004). A quantidade de silicato a ser adicionada à mistura também pode permitir a variação da razão Si/Al, pois ele contém SiO₂ na composição, mas não permite que essa diferença seja tão alta, uma vez que, pouca quantidade de ativador é utilizado na produção do geopolímero.

Dentre os exemplos de aplicações de geopolímeros, destaca-se o aeroporto Brisbane West Wellcamp (Figura 3.4), que foi construído utilizando-se cerca de 25.000 m³ de concreto geopolimérico para construção do pavimento e mais 15.000 m³ para construção dos demais componentes estruturais e instalações associadas ao aeroporto (GLASBY *et al.*, 2015).

Figura 3.4 - Aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália



Fonte: GLASBY *et al.* (2015)

Outros exemplos de aplicações de geopolímero na construção civil são uma laje de um piso residencial e painéis externos pré-fabricados pela empresa E-Crete na Austrália, apresentados na Figura 3.5 (PROVIS; BERNAL, 2014).

Figura 3.5 - piso residencial e painéis externos pré-fabricados pela empresa E-Crete na Austrália



Fonte: PROVIS; BERNAL (2014)

3.2 Produção de geopolímero

Existem duas metodologias para produção do geopolímero: síntese em duas etapas (two-part mix) ou síntese em uma etapa (one-part mix).

3.2.1 Síntese em duas etapas (two-part mix)

O usual processo de formação do geopolímero consiste na síntese em duas etapas, o qual envolve a preparação de um ativador alcalino um dia antes da mistura e a mistura do aluminossilicato sólido com o ativador alcalino preparado (YUN-MING, 2017).

O metacaulim tem se destacado no estudo do mecanismo de geopolimerização, devido à sua simplificada composição comparado com outros materiais ricos em aluminossilicatos (ZHENG *et al.*, 2009). Porém, a literatura mostra que o geopolímero também pode ser produzido a partir de aluminossilicato sol-gel pela síntese em duas etapas (CATAURO *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2009). Esta é a metodologia que será usada neste trabalho.

3.2.2 Síntese em uma etapa (one-part mix)

Um novo modelo foi introduzido por Kolousek *et al.* (2007) na preparação de geopolímeros, baseando-se na calcinação direta do caulim com o hidróxido de sódio

e potássio (YE *et al.*, 2016). Uma plausível forma de produzir o geopolímero pelo método “one-part” é sintetizar misturas com um precursor contendo previamente um alto teor de álcalis que pode ser facilmente conduzido quando a água é adicionada (KE *et al.*, 2015).

YUN-MING *et al.* (2017) e YE *et al.* (2016) obtiveram resistências à compressão de 10 MPa e 31,5 MPa, respectivamente, aos 28 dias utilizando o método “one-part”. Apesar de não apresentar elevada resistência aos 28 dias como na síntese em duas etapas, o método “one-part” se apresenta como uma alternativa na preparação dos geopolímeros, evitando o manuseio de grande quantidade de solução corrosiva que requer armazenamento e restrições no transporte para os locais de aplicação (YUN-MING *et al.*, 2017).

3.3 Processo sol-gel

Os itens a seguir tratam da definição e das etapas que caracterizam o processo sol-gel.

3.3.1 Definição

Basicamente, o processo sol-gel consiste na síntese de uma rede inorgânica através de reações químicas em solução a baixa temperatura (SCHMIDT, 1988). As reações resultam na mudança de um estado líquido para um estado sólido através de reagentes precursores inicialmente dissolvidos em solução, sejam eles orgânicos ou inorgânicos (BENVENUTTI *et al.*, 2009).

A palavra sol compreende a dispersão de partículas coloidais (1 a 100 nm) estabilizadas em um fluido, enquanto que a palavra gel compreende a formação de uma estrutura rígida composta de partículas coloidais ou cadeias poliméricas immobilizando a fase líquida (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Os géis coloidais são obtidos através da junção de partículas primárias em adequadas condições físico-químicas da suspensão, enquanto que, os géis poliméricos são resultado da interação entre as longas cadeias poliméricas lineares

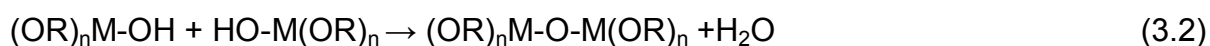
por meio de soluções que promovam o processo de polimerização (HIRATSUKA *et al.*, 1994).

3.3.2 Etapas do processo sol-gel

O processo sol-gel geralmente envolve hidrólise de precursores (como alcóxidos metálicos, sais inorgânicos e polímeros orgânicos), policondensação para formar o sol coloidal ou polimérico, transição sol-gel para solidificar a rede do gel, secagem do gel, além de poder incluir o tratamento térmico para formar fases cristalinas e poder purificar e estabilizar o sol e fortalecer o gel (GUO *et al.*, 2016).

A química sol-gel é baseada na hidrólise e condensação de precursores moleculares (LIVAGE *et al.*, 1989). Os géis óxidos são frequentemente sintetizados pela hidrólise de monômeros, precursores alcóxidos metálicos, podendo empregar um ácido mineral (como o HCl) ou uma base como catalisador (BRINKER, 1990).

A reação de hidrólise do alcóxido com a formação de grupos silanóis é descrita pela equação 3.1 e as reações de condensação dos grupos silanóis podem ser descritas pelas equações 3.2 e 3.3, onde R corresponde aos grupos etila ou metila, M corresponde a um átomo metálico e n corresponde ao número de grupos funcionais do alcóxido metálico (ALMEIDA FILHO, 1998).



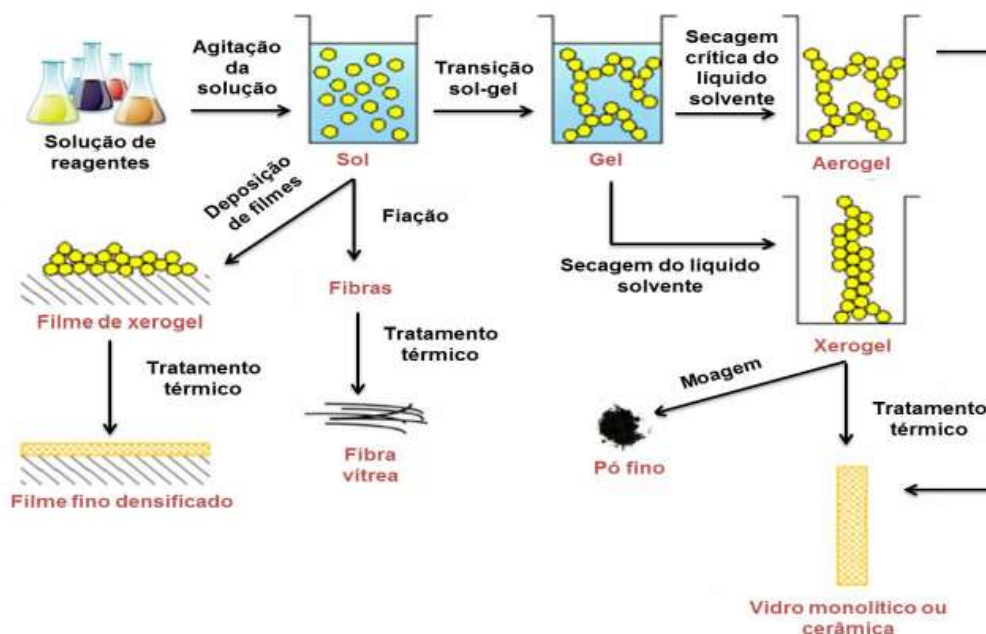
A transição sol-gel é consolidada por meio da continuidade das reações de hidrólise e polimerização, que promovem o crescimento das redes tridimensionais poliméricas formando uma única rede, ocasionando o aumento da viscosidade e formação de um gel elástico (ALMEIDA FILHO, 1998).

Na etapa de envelhecimento, as reações químicas que promovem a gelificação continuam a ocorrer, promovendo o fortalecimento, enrijecimento e o encolhimento da rede (BRINKER, 1990).

Após o envelhecimento do gel, ocorre a etapa de secagem onde todo o solvente é extraído dos poros (SCHMIDT, 1988). Os géis obtidos estão classificados de acordo com a técnica adotada, podendo ser classificados como xerogéis através da secagem direta, aerogéis por meio da extração supercrítica do solvente ou criogéis por meio da sublimação e congelamento na extração do solvente (AWANO, 2012).

A última etapa é a de sinterização, que consiste em um processo de densificação conduzido pela energia interfacial, no qual o material é conduzido por um fluxo viscoso ou por difusão, eliminando a porosidade e a área superficial (BRINKER, 1990). A sinterização pode induzir a transformação de fase cristalina do produto final em função da sua química e da temperatura do tratamento (ALMEIDA FILHO, 1998). Este tratamento térmico pode eliminar resíduos orgânicos no gel, purificando o produto final (ALMEIDA FILHO, 1998). As etapas do processo sol-gel estão representadas pela Figura 3.6.

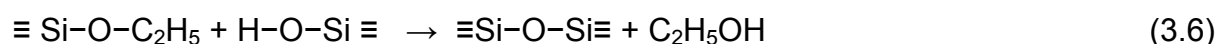
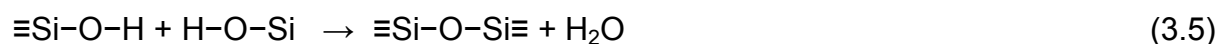
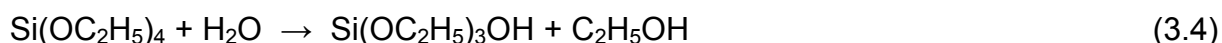
Figura 3.6 - Etapas do processo sol-gel



Fonte: COSTA (2016) - Adaptado de CATAURO; BOLLINO (2012); BRINKER; SCHERER (1990)

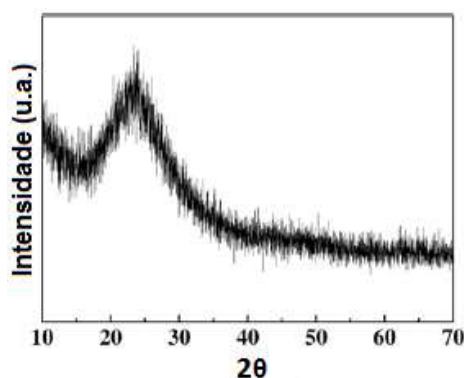
3.3.3 Sílica sol-gel

O processo sol-gel é uma das técnicas utilizadas para produzir nanopartículas de sílica. O processo envolve a hidrólise e condensação de metais alcóxidos, como o tetraetilortosilicato (TEOS), em álcool sob condições alcalinas ou ácidas (NASSAR *et al.*, 2002). A formação das partículas de sílica pelas reações do TEOS é descrita a seguir, onde a equação 3.4 representa a reação de hidrólise, a equação 3.5 representa a reação de condensação aquosa e a equação 3.6 a reação de condensação alcoólica (RAHMAN *et al.*, 2007).



As reações de hidrólise das moléculas de TEOS formam os grupos silanóis e a condensação/polimerização entre os grupos silanóis e grupos etóxidos dão origem a pontes siloxanos (Si-O-Si), que formam a completa estrutura da sílica (RAHMAN; PDAVETTAN, 2012). A Figura 3.7 apresenta a caracterização pelo ensaio de difração de raios X (DRX) de nanopartículas de sílica produzidas pelo método sol-gel, que passaram pela etapa de secagem a 120 °C (HU; LIU, 2013). O resultado confirma o estado amorfo do material. HU e LIU (2013) verificam o início da formação de fases cristalinas a partir da temperatura de calcinação de 1300 °C.

Figura 3.7 – Caracterização de nanopartículas de sílica por Difração de Raio-X



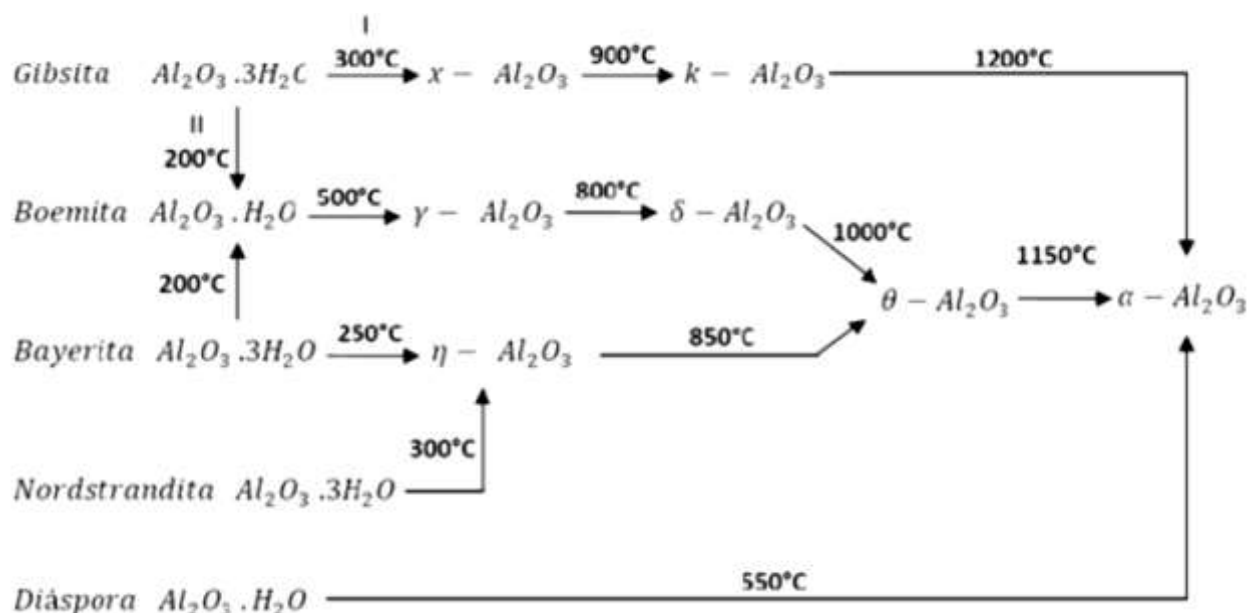
Fonte: HU;LIU (2013)

3.3.4 Alumina sol-gel

Yoldas (1976) investigou a formação da alumina pelo processo sol-gel, utilizando alcóxido de alumínio como precursor. Este processo foi dividido em 4 etapas: hidrólise de alcóxidos de alumínio, peptização do hidróxido, formação de gel e pirólise do gel seco (SAHA, 1994).

Caracterizações feitas por DRX mostraram que a alumina pode se apresentar de diferentes formas a partir do tipo de precursor e da temperatura de sinterização, como é apresentado na Figura 3.8. Saha (1994) verificou que a densidade do material aumenta gradualmente e que o tamanho de partícula diminui com o aumento da temperatura de sinterização.

Figura 3.8 - Transformação das fases de alumina a partir do precursor e da temperatura de sinterização



Fonte: SILVA et al. (2016)

3.3.5 Aluminossilicatos sol-gel

A literatura mostra que a sílica e a alumina podem ser sintetizadas conjuntamente pelo processo sol-gel. O processo inicia-se com a preparação de duas soluções: a primeira contendo o precursor da sílica, como o tetraetilortosilicato (TEOS) dissolvido em álcool etílico e a segunda contendo o precursor da alumina, como o nitrato de

alumínio nanohidratado (ANN), ambas agitadas por cerca de 30 minutos, onde sequencialmente são adicionadas em um mesmo recipiente (ZHENG *et al.*, 2009).

Após a agitação, a mistura passa pelas etapas de formação do gel e secagem, além de tratamento térmico a 750 °C e moagem (ZHENG *et al.*, 2015). As razões molares utilizadas por Catauro *et al.* (2017) e Zheng *et al.* (2009) foram de 1:18:12 para a sílica, água deionizada e álcool etílico e de 1:2 de alumina e sílica.

Catauro *et al.* verificaram pelo ensaio de fluorescência de raios X (FRX) que a síntese sol-gel permitiu a obtenção de materiais puros, sendo constituídos apenas por sílica e alumina (CATAURO *et al.*, 2017). O difratograma do aluminossilicato sol-gel é caracterizado pelo halo amorfo, similar ao encontrado nos resultados de caracterização do metacaulim (Zheng *et al.*, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção do geopolímero por aluminossilicato sintetizado via sol-gel foi realizada uma pesquisa experimental, onde primeiramente foi feita a síntese sol-gel do aluminossilicato e, posteriormente, corpos de prova de geopolímeros foram confeccionados e caracterizados.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados na realização dos ensaios foram divididos em reagentes sol-gel e matérias-primas para produção dos geopolímeros.

4.1.1 Reagentes sol-gel

Os materiais utilizados para a síntese sol-gel são descritos nos subitens a seguir.

a) *Tetraetilortossilicato (TEOS)*

O precursor utilizado para síntese sol-gel da sílica foi o tetraetilortossilicato (TEOS). Este reagente apresenta-se sob a forma líquida, possui fórmula molecular $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, densidade de 0,93 g/mL, massa molar de 208,33 g/mol e 98,0% de pureza.

b) *Isopropóxido de alumínio (IPA)*

Um dos precursores de alumínio utilizado para síntese sol-gel foi o isopropóxido de alumínio (IPA). Este reagente apresenta-se sob a forma sólida, possui fórmula molecular $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, densidade de 1,35 g/mL, massa molar de 204,24 g/mol e 98,0% de pureza.

c) *Nitrato de alumínio nonahidratado (ANN)*

O outro precursor de alumínio utilizado para a síntese sol-gel foi o nitrato de alumínio nonahidratado (ANN). Este reagente apresenta-se sob a forma sólida, possui

fórmula molecular $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, densidade de 1,72 g/mL, massa molar de 375,13 g/mol e 98,5% de pureza.

d) Álcool etílico

O álcool etílico (etanol) foi utilizado como solvente na síntese sol-gel. Apresenta-se sob a forma líquida, possui fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, densidade de 0,79 g/mL, massa molar de 46,07 g/mol e 99,5% de pureza.

e) Água deionizada

A água deionizada foi utilizada como reagente na síntese sol-gel. Possui densidade de 1,00 g/mL, massa molar de 18 g/mol e 100,0% de pureza.

f) Ácido clorídrico

O ácido clorídrico foi utilizado como catalizador na síntese sol-gel. Apresenta-se sob a forma líquida, possui fórmula molecular HCl , densidade de 1,19 g/mL, massa molar de 36,46 g/mol e 37% de pureza (diluído em água).

4.1.2 Matérias-primas para produção dos geopolímeros

Os materiais utilizados na produção do geopolímero foram subdivididos nos itens a seguir.

a) Metacaulim

A composição do metacaulim em massa está representada na Tabela 4.1. A porcentagem de 2,22% de LOI corresponde à porcentagem de matéria que foi perdida com a calcinação. Esta composição foi determinada por meio do ensaio de fluorescência de raios X, realizado na Universidade de Aveiro (Portugal), a qual forneceu o material para pesquisa.

Tabela 4.1 – Composição química do metacaulim

(% em massa)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	outros	LOI
Metacaulim	51,33	38,04	2,80	2,58	1,63	0,92	0,09	0,08	0,05	0,04	0,16	2,22

*LOI: perda com a calcinação

b) *Silicato de sódio*

O silicato de sódio foi um dos ativadores alcalinos utilizados na produção do geopolímero. Apresenta-se sob a forma líquida, possui fórmula molecular Na₂SiO₃, densidade de 2,40 g/mL, massa molar de 122,06 g/mol. Sua composição em massa consiste em 15,10% de Na₂O, 32,60% de SiO₂ e 52,30% de água.

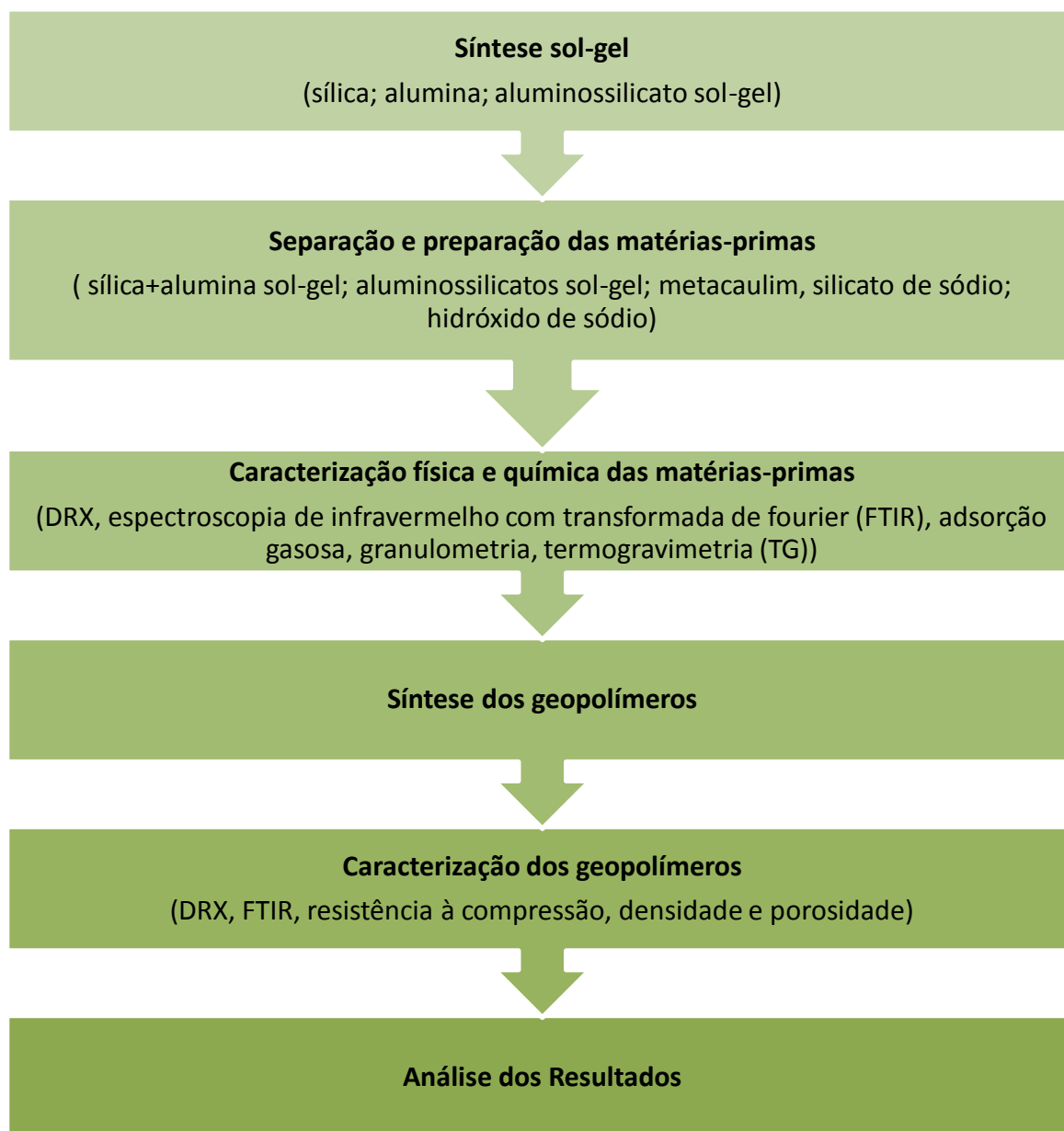
c) *Hidróxido de sódio*

O hidróxido de sódio também foi o ativador alcalino utilizado na produção do geopolímero. O reagente apresenta-se sob a forma sólida, possui fórmula molecular NaOH, densidade de 2,12 g/mL, massa molar de 40,0 g/mol e 98,0% de pureza. O reagente foi diluído em água de forma a obter uma concentração molar de 10 mol/L e preparada 24 horas antes da realização do ensaio, de forma a promover o resfriamento da mesma.

4.2 Métodos

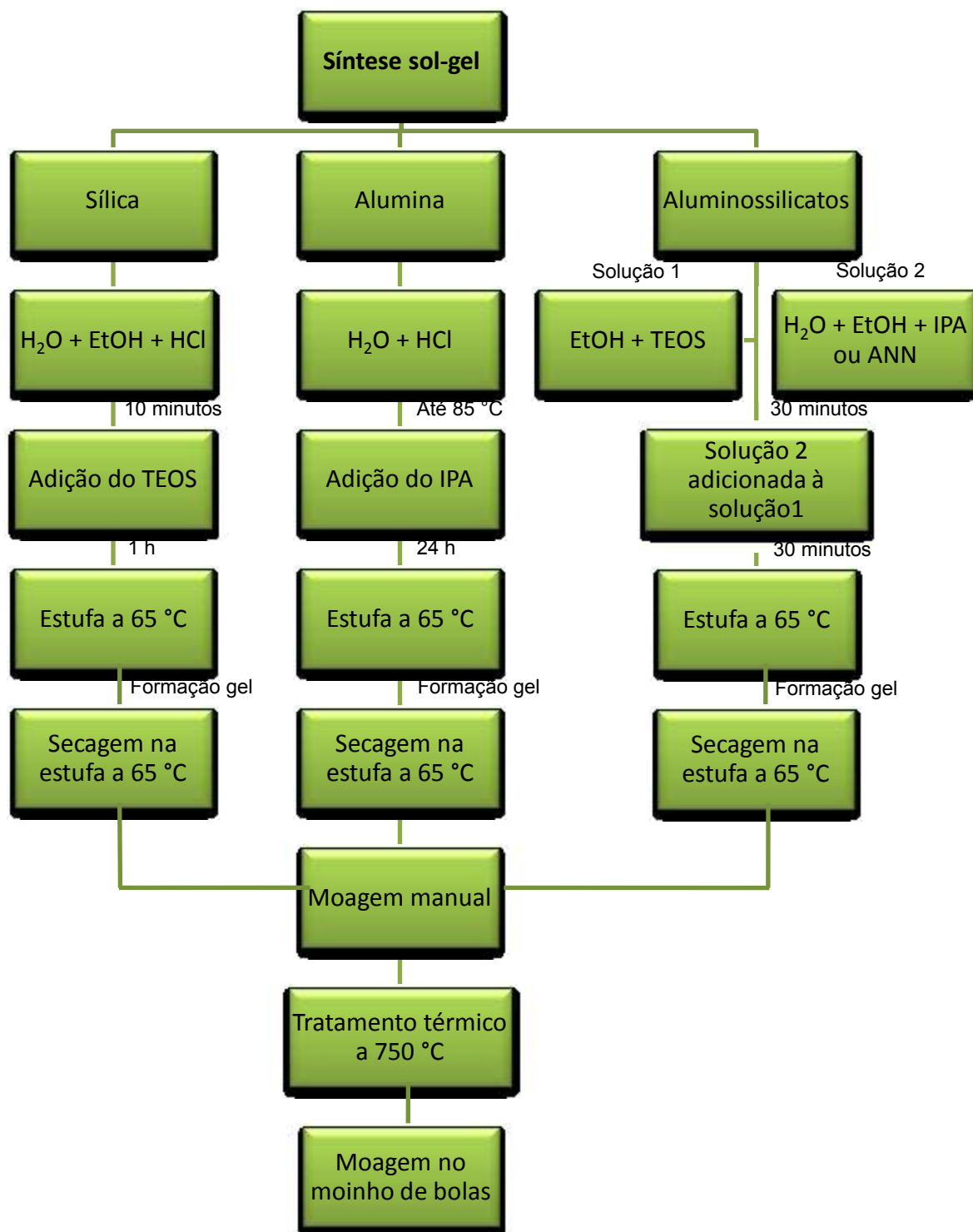
As etapas da pesquisa experimental são apresentadas na Figura 4.1, seguidas pelas suas respectivas descrições.

Figura 4.1 - Representação das etapas do trabalho



Todo o processo para produção das sínteses sol-gel é esquematizado na Figura 4.2 e descrito nos itens 4.2.1 e 4.2.2.

Figura 4.2 - Etapas das sínteses sol-gel



4.2.1 Sínteses sol-gel de sílica e alumina

A sílica e a alumina foram sintetizadas separadamente de forma a serem utilizadas como matéria-prima na produção do geopolímero. Para a síntese sol-gel da sílica, as razões molares adotadas (TEOS: EtOH: H₂O: HCl) foram de 1: 4: 4: 0,001 (COSTA, 2016; HOUMARD *et al.*, 2014). A proporção dos reagentes para a preparação de 35 g de sílica é dada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese sol-gel da sílica

Reagente	Volume	Unidade
TEOS	132,73	mL
EtOH	136,57	mL
H ₂ O	41,99	mL
HCL	0,05	mL

O álcool etílico foi colocado em recipiente de vidro, seguida pela adição de água deionizada e ácido clorídrico, ambos agitados por 10 minutos. O ácido clorídrico permite a obtenção de sílica com menor volume de poros. O TEOS foi adicionado à solução, a qual foi agitada por mais uma hora à temperatura ambiente. A solução de sílica (transparente) é apresentada juntamente com a solução da alumina na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Soluções de sílica e alumina



A solução foi levada à estufa a 65 °C por 7 dias, seguida pela etapa de secagem a 65 °C por mais 7 dias. A Figura 4.4 apresenta a sílica gel formada.

Figura 4.4 - Formação da sílica gel



Para a síntese sol-gel da alumina, as razões molares adotadas foram de 1: 60: 0,1 (IPA: H₂O: HCl). Essa razão molar foi baseada no trabalho de CHEN *et al.* (2000), porém optou-se por utilizar uma menor razão molar de água para facilitar o processo de secagem. A proporção dos reagentes para a preparação de 35 g de alumina é dada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese sol-gel da alumina

Reagente	Quantidade	Unidade
IPA	143,08	mg
H ₂ O	371,15	mL
HCL	2,84	mL

A água deionizada foi colocada em recipiente de vidro, seguido pela adição de ácido clorídrico. A solução foi agitada até atingir a temperatura de 85 °C. O IPA foi adicionado aos poucos até a quantidade total. A solução foi agitada por 24 horas, de forma a promover a dissolução do IPA. A Figura 3.1Figura 4.5 apresenta a solução de alumina.

Figura 4.5 - Solução de alumina



A solução foi levada à estufa a 65 °C por 7 dias, seguida pela etapa de secagem a 65 °C por mais 7 dias. A precipitação da solução de alumina é apresentada na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Precipitação da solução de alumina



Após a secagem de ambos os produtos sintetizados, as mesmas passaram pelo primeiro processo de moagem manual utilizando almofariz e pistilo de porcelana. Posteriormente, foram misturadas e tratadas termicamente a 750 °C por 2 horas, passando pelo segundo processo de moagem utilizando o moinho de bolas, marca Solab, modelo SL-34/2-RF (Figura 4.7) pelo período de 12 horas. A sílica e a

alumina após o processo de secagem e após a moagem manual são apresentadas na Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente.

Figura 4.7 - Moinho de bolas



Figura 4.8 - Materiais após a etapa de secagem: a) sílica; b) alumina

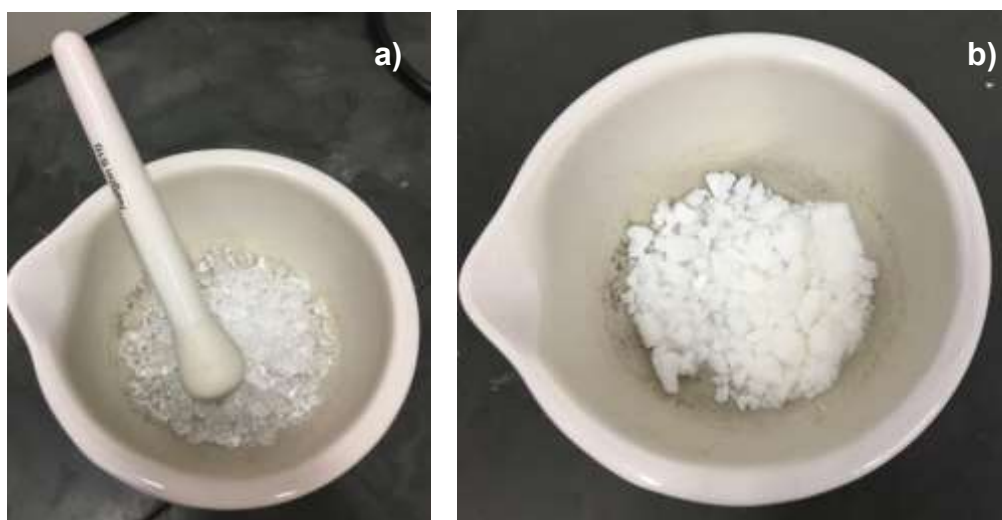


Figura 4.9 - Sílica e alumina moídas conjuntamente



4.2.2 Síntese sol-gel de aluminossilicatos

Os resultados apresentados no item 5, mostraram que a geopolimerização utilizando a sílica e a alumina sintetizadas separadamente como fonte de aluminossilicato na produção do geopolímero foi incompleta. Foram então produzidos aluminossilicatos sol-gel de forma a serem utilizados como matérias-primas na produção do geopolímero, utilizando-se a mesma metodologia para a síntese feita com ambos reagentes de alumina, IPA e ANN.

De forma a estudar as principais condições da síntese sol-gel, diferentes parâmetros e metodologias foram testados, como, por exemplo: variação do pH, ordem de mistura dos reagentes, temperatura para formação do sol e tempo de dissolução de reagentes. Porém, está apresentada aqui somente a metodologia que apresentou melhor desempenho mecânico e facilidade de execução.

Para a síntese sol-gel adotada, as razões molares foram de 1: 1: 4: 8 (TEOS: IPA ou ANN: H₂O: EtOH). As razões molares adotadas foram baseadas nos trabalhos de CATAURO *et al.* (2017) e ZHENG *et al.* (2009), porém optou-se por utilizar menor razão de água e álcool para facilitar o processo de secagem. As proporções dos reagentes para a preparação de 35 g do aluminossilicato IPA e ANN são dadas na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5.

Tabela 4.4 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese sol-gel com precursor de alumínio (IPA)

Reagente	Quantidade	Unidade
IPA	90,03	mg
TEOS	98,43	mL
EtOH	202,55	mL
H ₂ O	31,14	mL

Tabela 4.5 - Quantidade dos reagentes utilizados para síntese sol-gel com precursor de alumínio (ANN)

Reagente	Quantidade	Unidade
ANN	164,52	mg
TEOS	98,43	mL
EtOH	202,55	mL
H ₂ O	31,14	mL

O processo adotado inicia-se com a preparação de duas soluções. Para a primeira foi colocado o álcool etílico em recipiente de vidro, seguido pelo TEOS. Para a segunda foi colocado o álcool etílico juntamente com a água deionizada, seguido pela adição do precursor da alumina (IPA ou ANN) aos poucos. Ambas as soluções foram agitadas por 30 minutos. Após esse período, a segunda solução foi adicionada vagorosamente à primeira solução. A solução final foi agitada por 30 minutos. Este processo é apresentado na Figura 4.10 e na Figura 4.11.

Figura 4.10 - Agitação das soluções para síntese sol-gel com precursor de alumínio (IPA): a) TEOS + EtOH; b) IPA+ EtOH + H₂O; c) mistura das solução a com a solução b

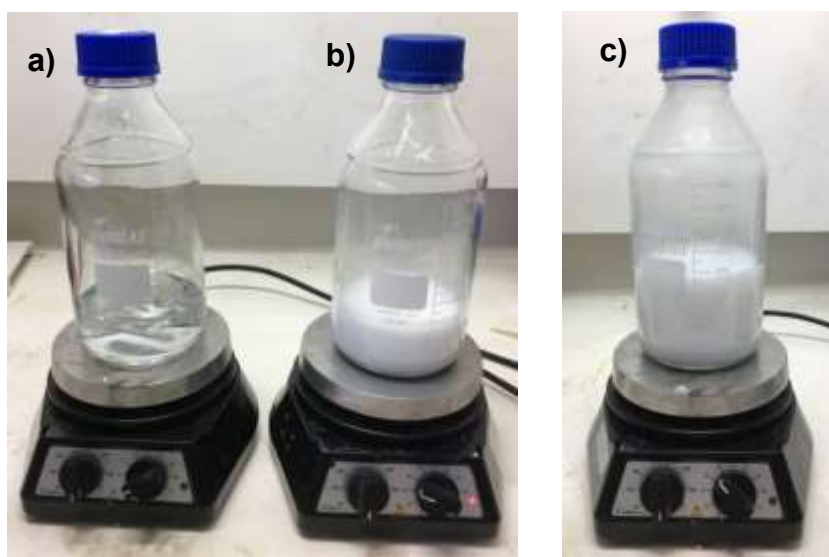
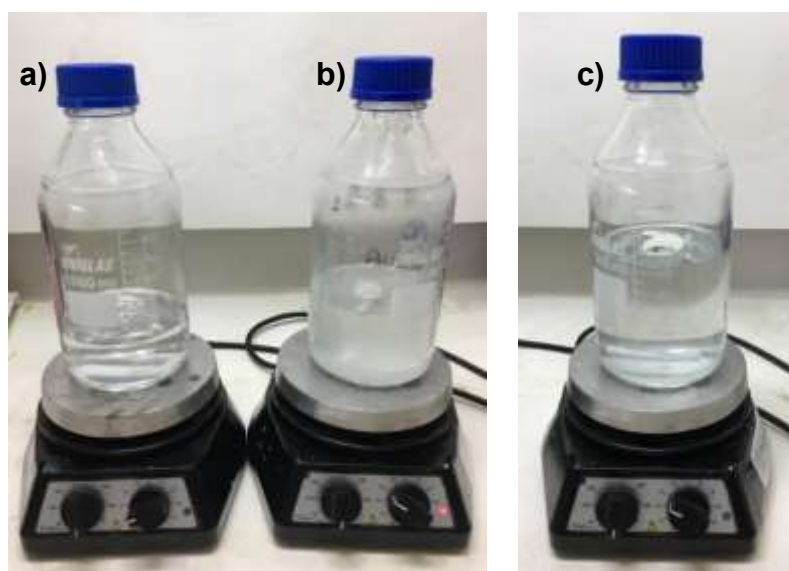
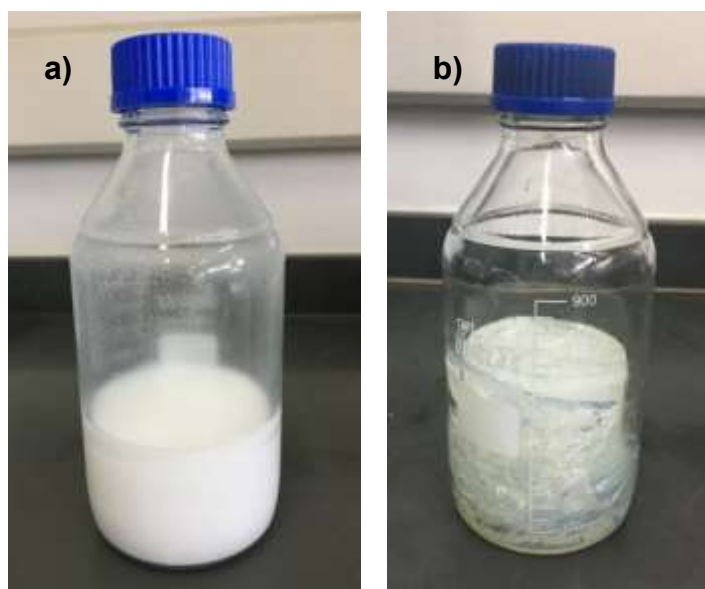


Figura 4.11 - Agitação das soluções para síntese sol-gel com precursor de alumínio (ANN): a) TEOS + EtOH; b) ANN+ EtOH + H₂O; c) mistura das solução a com a solução b



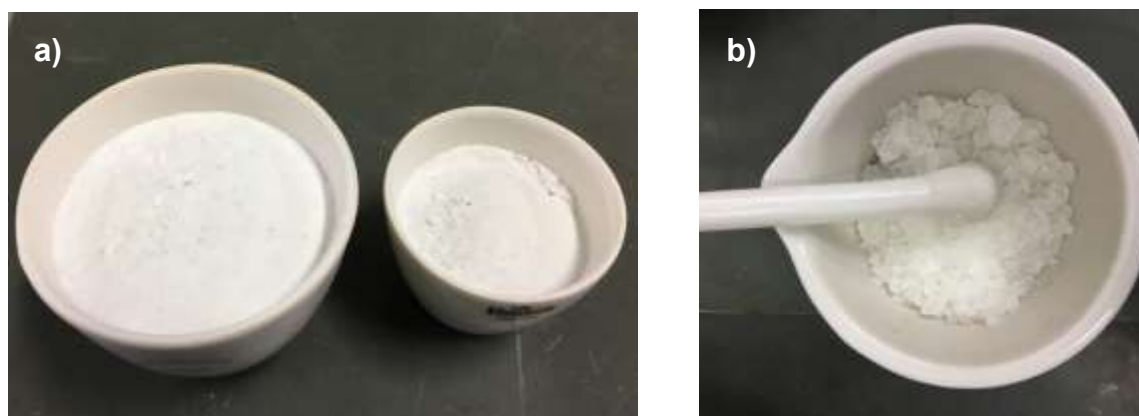
Ambas as sínteses foram levadas para a estufa a 65 °C por 24 horas para o processo de gelificação. A síntese sol-gel (IPA) apenas precipitou, enquanto que, a síntese sol-gel (ANN) gelificou (Figura 4.12). Após esse período, ambas as amostras foram secas em estufa a 65 °C. A síntese sol-gel (IPA) levou 7 dias para secagem e a síntese sol-gel (ANN) levou 15 dias para a secagem completa.

Figura 4.12 - Sínteses sol-gel após a etapa de gelificação: a) aluminossilicato (IPA);
b) aluminossilicato (ANN)



Após a secagem, as sínteses passaram pelo primeiro processo de moagem manual utilizando almofariz e pistilo de porcelana (Figura 4.13). Posteriormente, foram tratadas termicamente a 750 °C por 2 horas, passando pelo segundo processo de moagem utilizando o moinho de bolas por um período de 12 horas.

Figura 4.13 - Sínteses sol-gel após secagem: a) aluminossilicato (IPA);
b) aluminossilicato (ANN)



4.2.3 Caracterização das matérias-primas

Os materiais aluminossilicatos utilizados foram designados como matérias-primas. A sílica e a alumina sintetizadas separadamente foram caracterizadas antes e depois do tratamento térmico e da moagem. Todas as caracterizações do aluminossilicato (IPA) e aluminossilicato (ANN) já se referem às amostras após tratamento térmico e moagem. As matérias-primas foram caracterizadas pelos ensaios de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), distribuição granulométrica, adsorção gasosa e termogravimetria (TG).

a) Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X permite identificar a estrutura do arranjo atômico e a presença de fases cristalinas no material. O difratômetro utilizado é o modelo Empyrean da marca Panalytical, com tubos de raios X de cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, mostrado na Figura 4.14. As medições foram realizadas no intervalo de varredura de 2θ de 3° a 90° , com passo de $0,06^\circ$ por segundo.

Figura 4.14 - Difratômetro modelo Empyrean da marca Panalytical



b) Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho permite identificar as ligações atômicas e os grupos funcionais presentes nos materiais. A espectroscopia das matérias-primas foi realizada no equipamento IRAffinity-1 da marca Shimadzu, apresentado na Figura 4.15. A análise foi feita por Reflectância Difusa (DRIFTS), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} , número de varreduras de 64.

Figura 4.15 - Equipamento IRAffinity-1 da marca Shimadzu



c) Adsorção gasosa

O método de adsorção gasosa permite analisar a área superficial específica das partículas, volume, tamanho e distribuição de poros. As medidas foram feitas no equipamento Quantachrome Instruments, nos laboratórios do INCT-Acqua. O equipamento é mostrado na Figura 4.16.

Figura 4.16 - Equipamento Quantachrome Instruments



d) *Análise Termogravimétrica (TG)*

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança Modelo TGA-51 (Figura 4.17), marca Shimadzu, onde a amostra foi aquecida até 1000 °C à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A atmosfera utilizada foi de ar sintético com fluxo de gás de 120 mL/min.

Figura 4.17 - Termobalança Modelo TGA-51, Shimadzu



e) *Distribuição granulométrica*

A análise granulométrica permite determinar a distribuição do tamanho das partículas. O procedimento foi feito nos laboratórios do INCT-Acqua utilizando-se o granulômetro a laser Cilas 1064, mostrado na Figura 4.18.

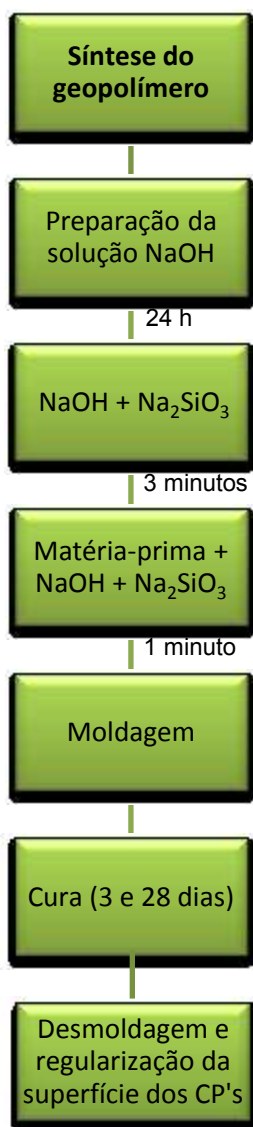
Figura 4.18 - granulômetro a laser Cilas 1064



4.2.4 Produção de geopolímeros

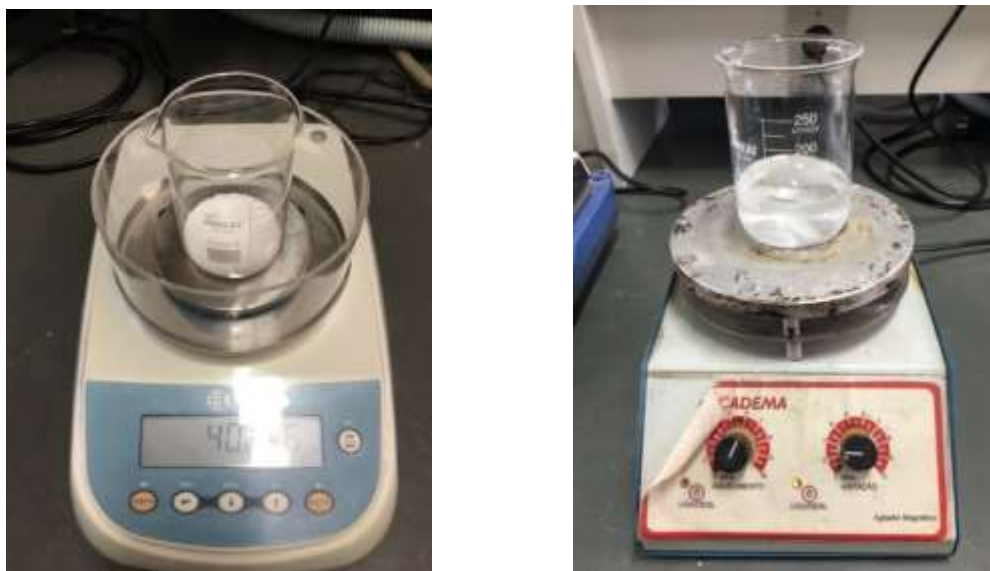
O processo de produção do geopolímero é esquematizado na Figura 4.19.

Figura 4.19 - Etapas da produção do geopolímero



Para dar início ao processo de moldagem dos corpos de prova, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (10 mol/L) 24 horas antes da moldagem. Para a produção de 100 mL de solução, 40,82 gramas de micropérolas de NaOH foram pesadas, seguidas pela adição de água deionizada, como mostrado na Figura 4.20. A solução foi homogeneizada utilizando-se agitador magnético da Lucadema durante 3 horas.

Figura 4.20 - Preparação da solução de hidróxido de sódio



A solução foi transferida para um balão volumétrico, como mostrado na Figura 4.21. A solução permaneceu em repouso até o dia seguinte, fazendo-se necessário completar o volume da solução com água deionizada e, posteriormente, agitada manualmente, para promover a completa homogeneização.

Figura 4.21 - Solução de hidróxido de sódio



A solução de hidróxido de sódio foi adicionada ao silicato de sódio e misturada por 3 minutos (Figura 4.22) e adicionada à matéria-prima (sílica + alumina sol-gel ou aluminossilicatos sol-gel sintetizado em laboratório ou metacaulim) e misturado por mais 1 minuto, como mostrado na Figura 4.23, na Figura 4.24 e na Figura 4.25. Como a mistura apresentou elevada viscosidade, foi necessário adotar o tempo

reduzido de mistura citado, de forma a acelerar o processo de moldagem e obter uma mistura homogênea. As razões molares adotadas foram: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,379$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,483$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,439$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 10,373$.

Figura 4.22 - Mistura dos ativadores alcalinos (silicato de sódio e hidróxido de sódio)



Figura 4.23 - Moldagem do geopolímero metacaulim



Figura 4.24 - Moldagem do geopolímero com aluminossilicato (ANN)



Figura 4.25 - Moldagem do geopolímero com aluminossilicato (IPA)



As misturas foram transferidas para moldes de acrílico com diâmetros internos de 1,2 cm e altura de 2,4 cm, que são mostrados na Figura 4.26. Os moldes foram previamente untados com vaselina para facilitar a desmoldagem.

Figura 4.26 - Moldes de acrílico



Os corpos de prova foram deixados à temperatura ambiente para o processo de cura e vedados com papel filme, como apresentado na Figura 4.27, na Figura 4.28 e na Figura 4.29.

Figura 4.27 - Moldagem dos geopolímeros com metacaulim



Figura 4.28 - Moldagem dos geopolímeros com aluminossilicato (ANN)



Figura 4.29 - Moldagem dos geopolímeros com aluminossilicato (IPA)

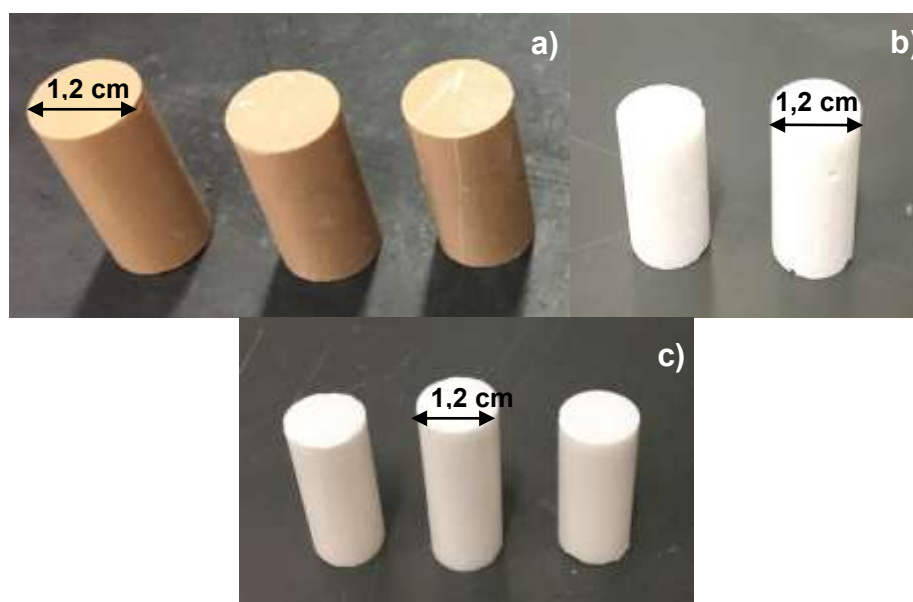


Posteriormente, foram cortados com a máquina de cortes Low Speed Precise Saw, modelo DTQ-5 (Figura 4.30), de forma a promover a regularização da superfície. Os geopolímeros são apresentados na Figura 4.31.

Figura 4.30 - Máquina de cortes Low Speed Precise Saw



Figura 4.31 - Corpos de prova de geopolímeros desmoldados após processo de cura e com superfície regularizada: a) geopolímero metacaulim; b) geopolímero aluminossilicato (IPA); c) geopolímero aluminossilicato (ANN)



4.2.5 Caracterização dos geopolímeros

Após a confecção dos corpos de prova, os mesmos foram caracterizados pelos ensaios de difração de raios X (DRX), visando verificar o tipo de estrutura cristalina e composição química, e espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier (FTIR), visando determinar as ligações químicas e grupos funcionais formados durante a síntese do geopolímero. Foram utilizados os mesmos equipamentos descritos no item 4.2.3.

Adicionalmente, foram realizadas medidas de volume de poros e densidade pelo princípio de Arquimedes, que tem influência sobre a resistência do material, e, ensaio de resistência à compressão, que mede a capacidade de suportar cargas até o rompimento.

a) Densidade e porosidade pelo princípio de Arquimedes

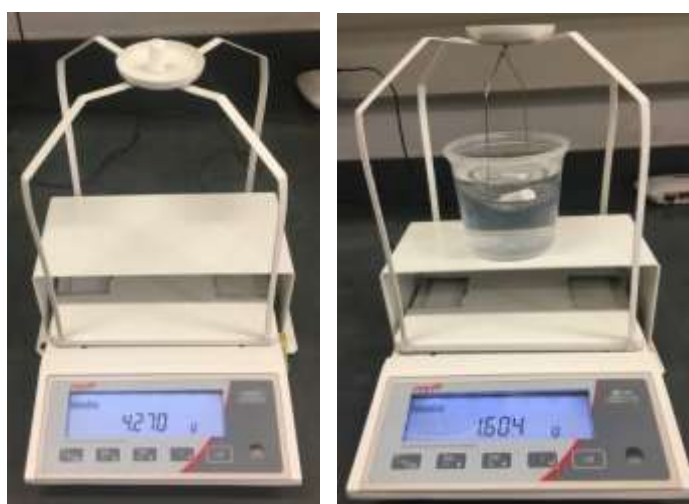
Para a realização do ensaio de densidade e porosidade pelo método de Arquimedes foi utilizado um conjunto de peças adaptado para uma balança de precisão Marte, modelo AD 330, capacidade mínima de 0,02 g e capacidade máxima de 340 g. As amostras de geopolímero foram pesadas após a cura de 28 dias em temperatura ambiente, correspondendo à massa seca. Posteriormente, as amostras foram submersas em recipiente com água e o mesmo foi colocado dentro de um dessecador e submetido a vácuo, para retirada de todo o ar contido nos poros. O processo é apresentado na Figura 4.32 e na Figura 4.33.

Após esse processo, as amostras foram retiradas com o auxílio de uma pinça, tomando o devido cuidado para evitar excesso de água na amostra, medindo o valor do peso úmido. Posteriormente, as amostras foram colocadas em um suporte de arame, submersas em um recipiente com água para determinação da massa submersa. Foram tomados os devidos cuidados para não encostar o suporte de arame nas extremidades do recipiente.

Figura 4.32 - Amostras de geopolímero submetidas à vácuo



Figura 4.33 - Balança de precisão adaptada para ensaio de densidade e porosidade pelo Princípio de Arquimedes



Foi utilizado o equipamento Autodensity (Figura 4.34), da marca ACP Instruments, com nitrogênio gasoso (N₂), para determinação da densidade *bulk*. O volume da amostra é obtido por meio da diferença de pressão entre as câmaras. As amostras foram, primeiramente, moídas no moinho de bolas e secas na estufa a 100 °C por 24 horas.

Figura 4.34 – Equipamento medidor de densidade real Autodensity



Após a realização dos ensaios, foram calculadas a porosidade total e aberta das amostras, utilizando as equações 4.1 e 4.2. A densidade pelo princípio de Arquimedes foi calculada utilizando a equação 4.3.

$$\% \text{ Porosidade total} = 100 \cdot \left(1 - \frac{m_s}{d \cdot (m_{umid} - m_{sub})} \right) \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Porosidade aberta} = 100 \cdot \frac{(m_{umid} - m_s)}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (4.2)$$

$$\text{densidade (g/cm}^3\text{)} = \frac{m_s}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (4.3)$$

m_s = massa seca (g)

m_{umid} = massa úmida (g)

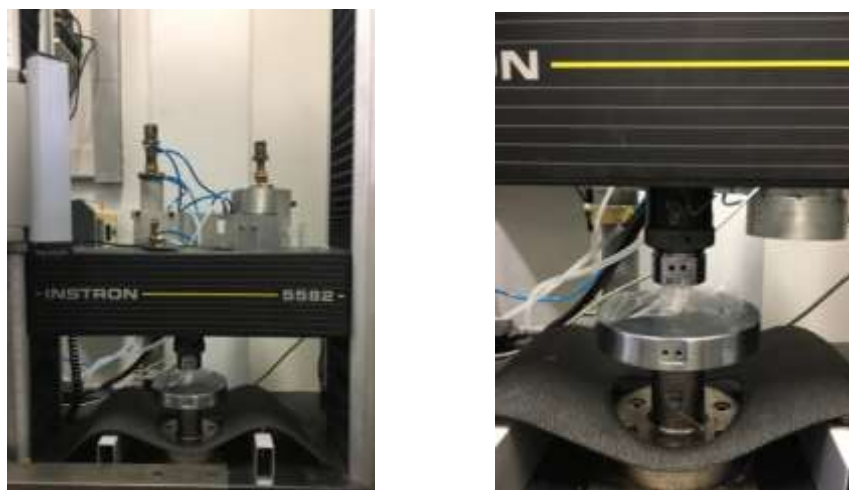
m_{sub} = massa submersa em água (g)

d = densidade *bulk* (g/cm³)

b) Resistência à compressão

Os corpos de prova de geopolímero foram submetidos ao ensaio de resistência à compressão aos 3 e 28 dias de cura. Os ensaios foram feitos na Máquina de Ensaio Universal Instron 5582 (Figura 4.35), com célula de carga de 100 kN. A taxa de compressão utilizada foi de 0,01 mm/s.

Figura 4.35 - Máquina de Ensaio Universal INSTRON 5582



5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das matérias-primas

a) Difração de raios X

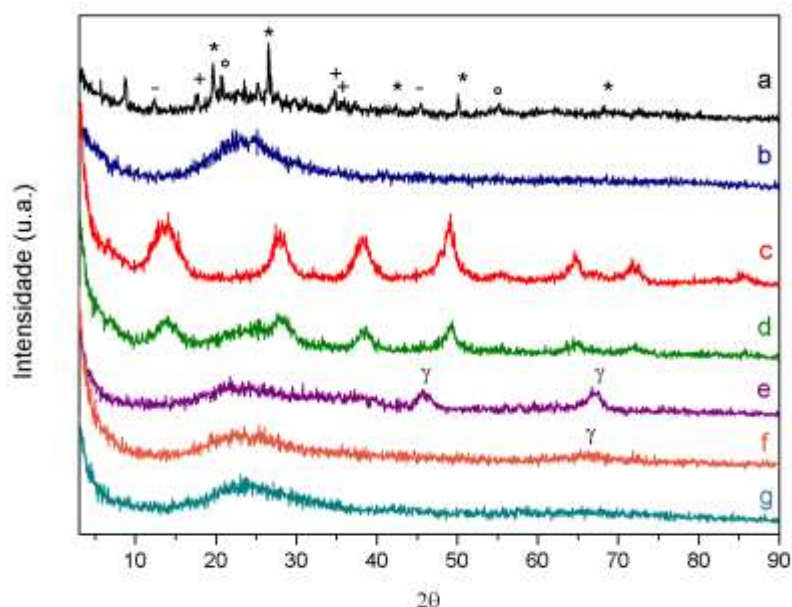
A caracterização das matérias-primas pelo ensaio de difração de raios X é apresentada no Gráfico 5.1. O espectro do metacaulim apresentou um halo amorfo entre $2\theta = 18^\circ$ a 30° , característico de aluminossilicatos amorfos. Os picos no espectro do metacaulim indicam a presença de algumas fases cristalinas, como: quartzo ($2\theta = 21^\circ, 27^\circ, 42^\circ, 50^\circ, 68^\circ$); anatase ($2\theta = 25^\circ, 55^\circ$); moscovita ($2\theta = 18^\circ, 19,8^\circ, 35^\circ, 35,7^\circ$); e, caulinita ($2\theta = 12,5^\circ, 45,3^\circ$) (ALVARENGA, 2018). A presença do quartzo pode estar associada à presença de impurezas no caulim e a caulinita como uma incompleta calcinação do caulim (ALVARENGA, 2018).

A sílica e a alumina foram caracterizadas antes do tratamento térmico. O resultado de DRX da sílica indicou a ausência de fases cristalinas e apresentou uma região curva (halo) formada em $2\theta = 15^\circ$ a 30° , característica de uma sílica amorfa (SHAKHMENKO *et al.*, 2013). O difratograma da alumina apresentou alguns picos cristalinos com bandas largas em $2\theta = 13^\circ, 28^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 64^\circ, 71^\circ, 85^\circ$, similar ao difratograma de uma boemita (AlO(OH)) (NGUEFACK *et al.*, 2003).

O resultado de DRX da sílica + alumina antes do tratamento térmico representa a união dos espectros de sílica e alumina separadas. Após o tratamento térmico, o difratograma da sílica + alumina apresentou um halo em $2\theta = 15^\circ$ a 30° e picos cristalinos com bandas largas em $2\theta = 46^\circ, 67^\circ$. Estes picos cristalinos podem estar associados à transformação da boemita em alumina γ (ALVES, 2005).

O aluminossilicato sol-gel (IPA) apresentou espectro com halo amorfo entre $2\theta = 15^\circ$ a 30° e um pico com banda ampla em $2\theta = 67^\circ$, que pode estar associado à formação de alumina γ . O difratograma do aluminossilicato sol-gel (ANN) também apresentou halo amorfo, porém entre $2\theta = 15^\circ$ a 35° .

Gráfico 5.1 - Espectro de DRX: a) metacaulim; b) sílica; c) alumina (AlO(OH)); d) sílica + alumina (antes tratamento térmico); e) sílica + alumina (após tratamento térmico); f) aluminossilicato com precursor (IPA); g) aluminossilicato com precursor (ANN). Representações gráficas das fases cristalinas: - (caulinita); + (moscovita); * (quartzo); ° (anatase); γ (fase gama da alumina)



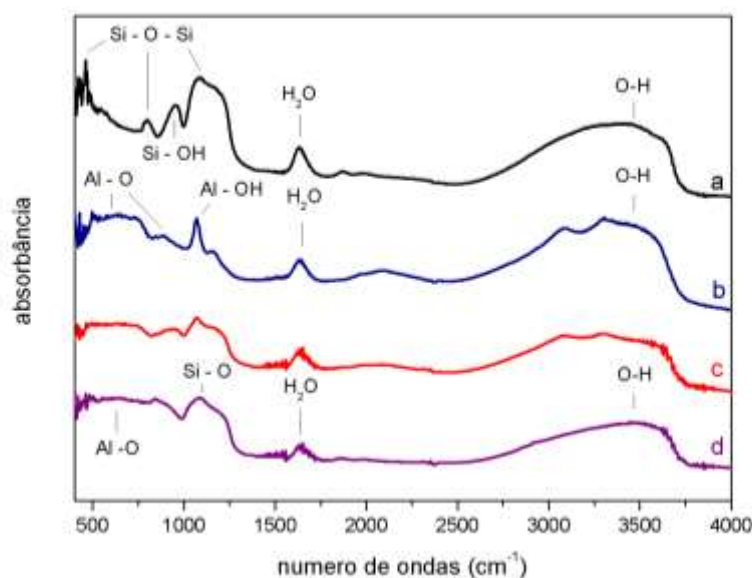
b) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier

Todas as matérias-primas foram caracterizadas pelo ensaio de espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier. A sílica e a alumina foram caracterizadas antes do tratamento térmico (Gráfico 5.2). No espectro da sílica, a absorção de 455 cm^{-1} corresponde à ligações de Si-O-Si (SHAKHMENKO *et al.*, 2013), assim como a banda em torno de 795 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do Si-O-Si (Gráfico 5.16). As vibrações entre 1020 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} indicam deformação axial assimétrica de Si-O-Si e a de 3400 cm^{-1} indica deformação axial de O-H (RAHMAN, 2007). A banda de 1640 indica a deformação de H-O-H (SHAKHMENKO *et al.*, 2013).

No espectro da alumina, a banda entre 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} é característica das ligações Al-O-Al (ALI *et al.*, 2016). A banda em 1070 cm^{-1} corresponde à deformação axial do Al-OH. A banda de 1640 cm^{-1} indica a deformação de H-O-H (SHAKHMENKO *et al.*, 2013). As bandas em 3100 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} indicam

deformação axial do O-H. O espectro c apresenta a junção dos espectros a e b. Após a calcinação, houve uma mudança nas bandas em torno de 3000 cm^{-1} , sugerindo o consumo de O-H no processo, devido à evaporação de água e álcool residuais.

Gráfico 5.2 - Espectro de FTIR: a) sílica; b) alumina; c) sílica + alumina (antes tratamento térmico); d) sílica + alumina (após tratamento térmico)

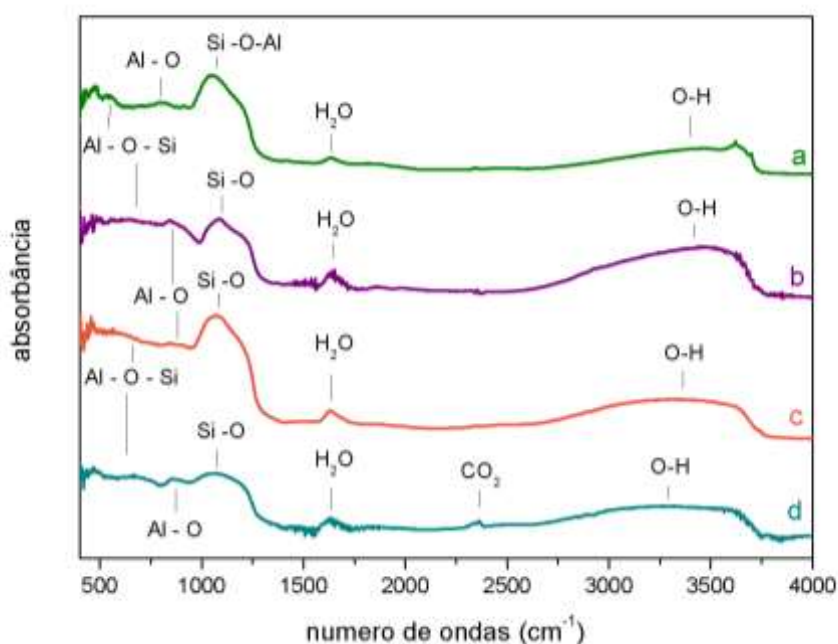


O espectro de metacaulim (Gráfico 5.3) mostra vibração em 1040 cm^{-1} , característico da deformação axial do Si-O-Al (VALCKE *et al.*, 2015). Pode-se associar as vibrações de 450 cm^{-1} à deformação angular do Si-O-Si e as de 540 cm^{-1} às vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Si (VALCKE *et al.*, 2015). A banda de 800 cm^{-1} está associada à deformação axial do Al-O (CATAURO *et al.*, 2017). As bandas de 1640 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} são características da deformação dos grupos hidroxilas e em 2350 cm^{-1} , percebe-se a banda característica da vibração do CO_2 adsorvido (ZHENG *et al.*, 2009).

Os espectros referentes ao aluminossilicato produzido por sílica e alumina separadas (após tratamento térmico) são similares aos espectros dos aluminossilicatos produzidos por precursores de alumínio IPA e ANN. Ambos são caracterizados por bandas de absorção entre 500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular (bending) do Al-O-Si (CATAURO *et al.*, 2017). As bandas de

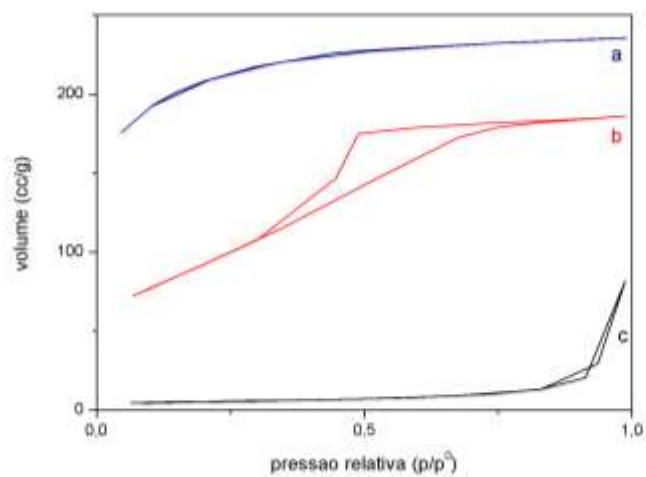
1080 cm^{-1} e 900 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento das ligações Si-O e Al-O, respectivamente (CATAURO *et al.*, 2017). A banda em torno de 850 cm^{-1} pode ser associada à deformação axial do Al-O (CATAURO *et al.*, 2017). A banda em 2350 cm^{-1} no espectro do aluminossilicato (ANN) é devido à vibração de adsorção de CO_2 (ZHENG *et al.*, 2009). As bandas de 1640 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} são característica da flexão e deformação dos grupos hidroxilas, respectivamente (ZHENG *et al.*, 2009; CATAURO *et al.*, 2017).

Gráfico 5.3 - Espectro de FTIR: a) metacaulim; b) sílica + alumina (após tratamento térmico); c) aluminossilicato (IPA); d) aluminossilicato (ANN)

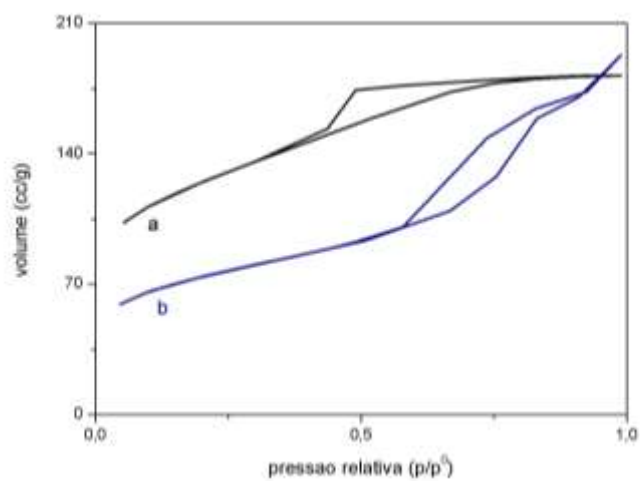


c) Adsorção gasosa

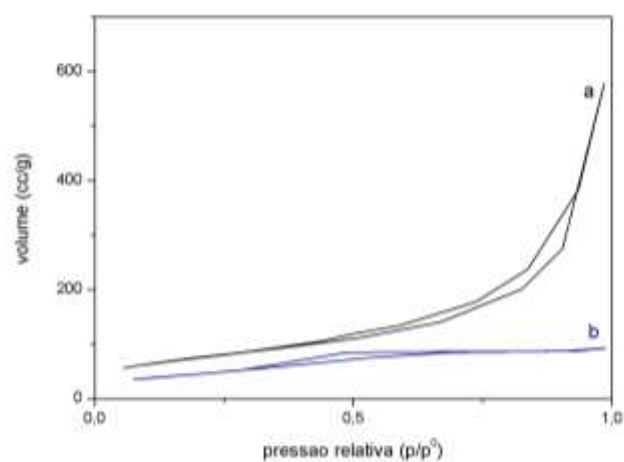
Foram realizadas caracterizações de adsorção gasosa em todos os materiais sintetizados e o metacaulim comercial. Para uma melhor compreensão da influência de cada componente e também das alterações ocorridas após o tratamento térmico e a moagem, também foram caracterizadas amostras de sílica (SiO_2), alumina ($\text{AlO}(\text{OH})$), sílica e alumina ($\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$), todas antes do tratamento térmico e moagem. As isotermas são apresentadas pelo Gráfico 5.4, Gráfico 5.5 e Gráfico 5.6.

Gráfico 5.4 – Isotermas de adsorção-desorção de N₂: a) sílica; b) alumina; c) metacaulimGráfico 5.5 - Isotermas de adsorção-desorção de N₂ da sílica e alumina sol-gel:

a) antes do tratamento térmico; b) após o tratamento térmico

Gráfico 5.6 - Isotermas de adsorção-desorção de N₂ do aluminossilicato sol-gel:

a) IPA; b) ANN



Os dados obtidos de área superficial específica, tamanho médio de poros e volume específico de poros de todas as análises são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Área superficial específica, tamanho médio de poros e volume específico de poros das matérias-primas obtidas a partir das isotermas de adsorção-desorção de N₂

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Tamanho médio de poros (nm)	Volume específico de poros (cc/g)
Metacaulim	17,811	14,16	0,1261
Sílica (SiO ₂)	624,815	1,167	0,3646
Alumina AlO(OH)	335,327	1,717	0,2879
SiO ₂ + AlO(OH) antes tratamento térmico	401,185	1,404	0,2815
SiO ₂ + AlO(OH) após tratamento térmico e moagem	237,547	2,512	0,2983
Aluminossilicato (IPA) após tratamento térmico e moagem	268,357	6,665	0,8943
Aluminossilicato (ANN) após tratamento térmico e moagem	167,74	1,704	0,1429

Observa-se que o metacaulim foi o precursor que apresentou o maior tamanho médio de poros, seguido pelo aluminossilicato sol-gel (IPA). Ambos apresentam isotermas do tipo III, característica de sólidos mesoporosos e macroporosos. A sílica e alumina sol-gel (SiO₂ + AlO(OH)) após o tratamento térmico apresentam isoterma do tipo IV, característica de sólidos com mesoporos.

A sílica apresenta isoterma do tipo I, característica de sólidos com microporosidade. A alumina, a sílica e alumina sol-gel (SiO₂+AlO(OH)) antes do tratamento térmico e o aluminossilicato (ANN) também apresentam isotermas do tipo I, porém com o fenômeno de histerese. A histerese está em função da dispersão do tamanho dos poros, onde o processo de evaporação se difere do processo de condensação (GOMES *et al.*, 2001).

As sínteses sol-gel levaram à formação de materiais mais porosos e com área superficial consideravelmente maior que a do metacaulim, chegando a ser até 15 vezes maior (considerando os precursores constituídos de sílica e alumina). Como precursor constituído de sílica e alumina, o aluminossilicato sol-gel (IPA) apresentou maior área superficial específica, e maior volume específico de poros. O metacaulim demonstrou ter uma área superficial específica bem inferior aos materiais

sintetizados, assim como o volume de poros, porém com maior tamanho médio de poros.

A sílica e alumina sol-gel ($\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$) antes do tratamento térmico apresentaram alta área superficial específica, vinda principalmente da sílica, que dentre os materiais, foi a que teve maior valor de área superficial específica. Observa-se a mudança da sílica e alumina sol-gel ($\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$) durante as etapas de tratamento térmico e moagem. De fato, esse material apresentou menor área superficial específica e maior tamanho médio e volume específico de poros após os tratamentos. Como esperado, a sinterização do material diminuiu a área superficial e o tamanho e volume dos poros, mas como há poros macroporosos antes do tratamento térmico, uma parte desses poros acaba apresentando tamanho de mesoporo, aumentando o tamanho e volume dos poros nas análises.

De acordo com a classificação estabelecida por GREGG e SING (1982), a sílica, a alumina, a síntese sol-gel ($\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$) antes do tratamento térmico e o aluminossilicato (ANN) são classificados como microporosos, pois possuem poros com diâmetro médio menor que 2,0 nm. Já a síntese sol-gel ($\text{SiO}_2 + \text{AlO}(\text{OH})$) após o tratamento térmico, o aluminossilicato (IPA) e o metacaulim são classificados como mesoporosos, pois possuem poros com diâmetro médio entre 2,0 e 50 nm.

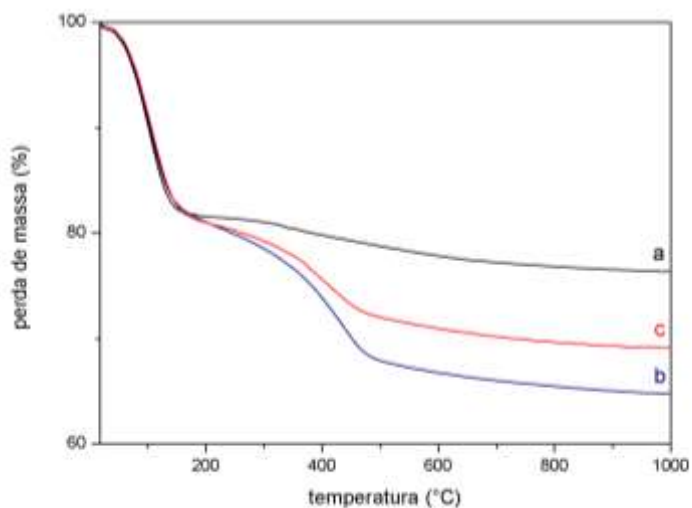
d) Termogravimetria (TG)

Todos os precursores sol-gel foram caracterizados pelo ensaio de termogravimetria, para verificar a perda de massa ao longo do processo de calcinação. A sílica perdeu em torno de 25% da sua massa inicial após o processo de calcinação. Pelo gráfico de TG (Gráfico 5.7) observa-se que essa perda foi intensa entre 100 e 150°C, que é provavelmente devida à perda de água fisicamente adsorvida (HU; LIU, 2013). A perda de massa continua durante o processo, devido à decomposição de material orgânico residual (HU; LIU, 2013), chegando em torno de 75% da massa inicial a 750°C.

A alumina começa a perder massa a partir de 50°C e tem uma grande perda de massa, em torno de 20% até, aproximadamente, 150°C. Essa perda de massa está

associada à perda de água de hidratação (ALVES, 2005). Essa perda de massa continua alta entre 150°C e 450°C. A 750°C, a perda de massa chega em torno de 35% da massa inicial.

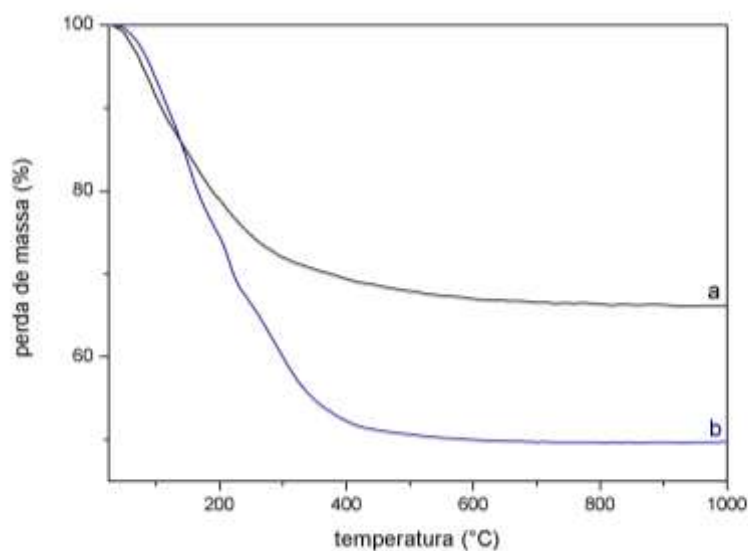
Gráfico 5.7 – Curva TG: a) sílica; b) alumina; c) sílica + alumina



Para o aluminossilicato (IPA), a perda de massa também chega em torno de 35% e tem maior intensidade entre 50°C e 300°C, devido à perda de água e resíduos orgânicos (Gráfico 5.8).

Para o aluminossilicato (ANN), a perda de massa é consideravelmente maior durante o processo de calcinação, chegando a perda de 50% da massa inicial. A perda de massa se inicia em torno dos 50°C e é intensa até os 300°C, chegando a perder mais de 40% da massa inicial. Essa perda de massa está associada à decomposição do nitrato e à perda de água e álcool residual (ZHENG *et al.*, 2012). Uma leve perda de massa continua até 750 °C devido aos resíduos orgânicos.

Gráfico 5.8 – Curva TG: a) aluminossilicato (IPA); b) aluminossilicato (ANN)



e) Distribuição granulométrica

De forma a desaglomerar as partículas e a obter uma granulometria semelhante à do metacaulim, as amostras sol-gel passaram pelo processo de moagem. Os dados de distribuição granulométrica das amostras podem ser visto no Gráfico 5.9, Gráfico 5.10 e Tabela 5.2.

Gráfico 5.9 - Análise granulométrica dos precursores: a) sílica + alumina (antes do tratamento térmico e moagem) b) sílica + alumina (após tratamento térmico e moagem)

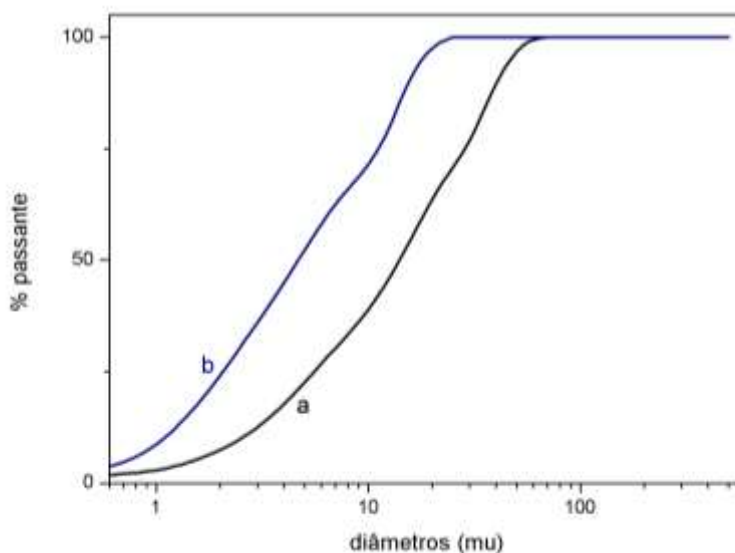


Gráfico 5.10 - Análise granulométrica dos precursores: a) sílica + alumina (após do tratamento térmico e moagem); b) aluminossilicato (ANN); c) aluminossilicato (IPA); d) metacaulim

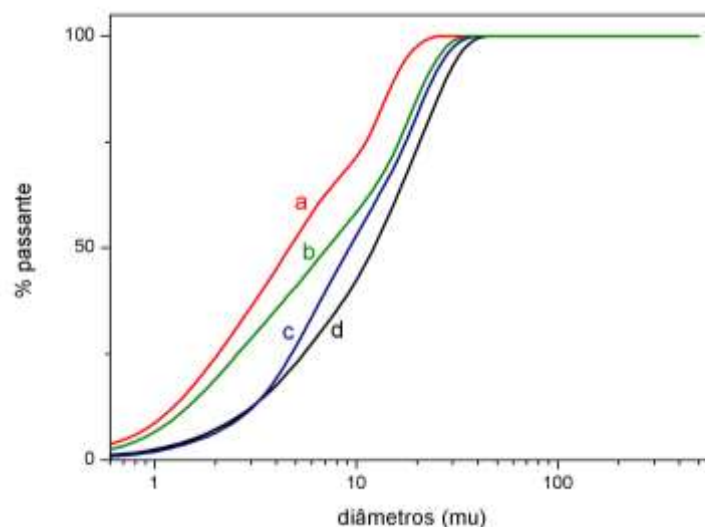


Tabela 5.2 - Diâmetros correspondentes a 50% e 90% do volume passante e diâmetro médio das partículas

Amostra	Diâmetro correspondente a 50% do volume passante (μm)	Diâmetro correspondente a 90% do volume passante (μm)	Diâmetro médio das partículas (μm)
metacaulim	12,19	27,98	13,85
$\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$ antes tratamento térmico e moagem	14,02	40,45	18,11
$\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$ após tratamento térmico e moagem	4,67	15,53	6,8
aluminossilicato (IPA) após tratamento térmico e moagem	9,24	23,97	11,64
aluminossilicato (ANN) após tratamento térmico e moagem	7,18	22,23	9,88

Para efeito comparativo, a amostra sol-gel ($\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$) também foi caracterizada antes do tratamento térmico e da moagem. Observa-se que a moagem feita com moinho de bolas possibilitou uma mudança significativa da granulometria da síntese sol-gel de ($\text{SiO}_2+\text{AlO}(\text{OH})$), que antes apresentava diâmetro médio de 18,11 μm e passou a ter diâmetro médio de 6,8 μm com 100% das partículas inferiores a 30 μm .

A síntese de aluminossilicato sol-gel (IPA) apresentou diâmetro médio de 11,64 μm com 100% das partículas inferiores a 45 μm e a do aluminossilicato sol-gel (ANN) apresentou diâmetro médio de 9,88 μm com 100% das partículas inferiores a 38 μm , ambas após a moagem. Todas as sínteses sol-gel após a moagem apresentaram

diâmetro médio inferior ao do metacaulim, que foi de 13,85 μm , com 100% das partículas inferiores a 45 μm .

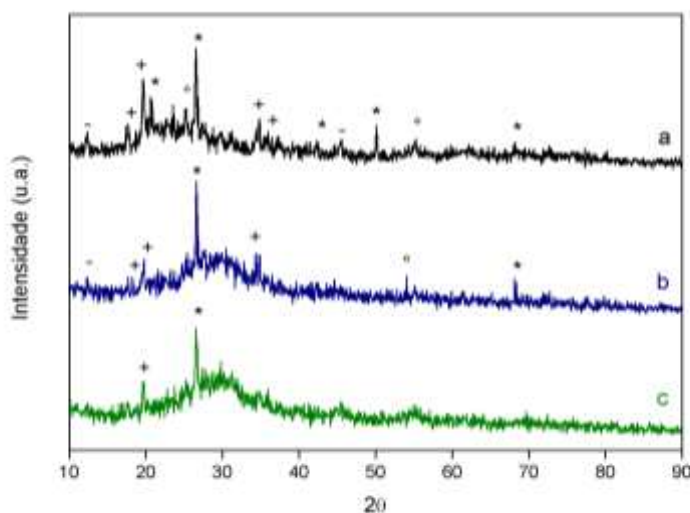
5.2 Caracterização dos geopolímeros

a) Difração de raios X

Após 3 e 28 dias de fabricação, os difratogramas dos geopolímeros de metacaulim (Gráfico 5.11) apresentaram deslocamento do halo amorfo de $2\theta = 18^\circ$ a 30° para $2\theta = 20^\circ$ a 35° . Esse deslocamento é indicativo da presença do aluminossilicato alcalino (N-A-S-H) gel, principal produto da reação de geopolimerização (TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2015).

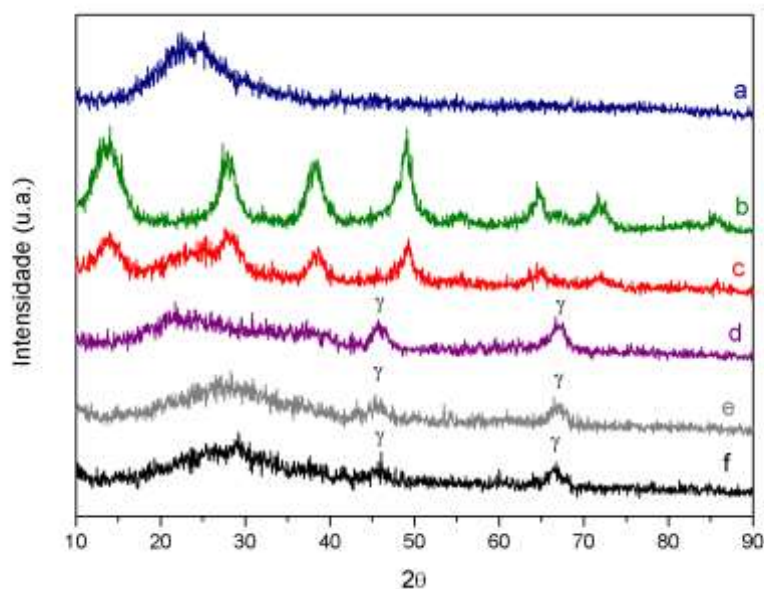
O espectro do geopolímero de metacaulim após 3 dias de síntese também foi caracterizado pela presença de alguns picos cristalinos, característicos das fases de quartzo, caulinita e moscovita. Apesar de parte desses picos ainda estarem presentes no espectro do geopolímero de metacaulim aos 28 dias, pode-se perceber a diminuição de alguns, indicando que eles também podem estar participando do processo de geopolimerização. Alguns picos característicos do quartzo permanecem praticamente inalterados após a geopolimerização.

Gráfico 5.11 - a) Metacaulim; b) geopolímero MK (3 dias); c) geopolímero MK (28 dias).
Representações gráficas das fases cristalinas: - (caulinita); + (moscovita); * (quartzo);
 \circ (anatase)



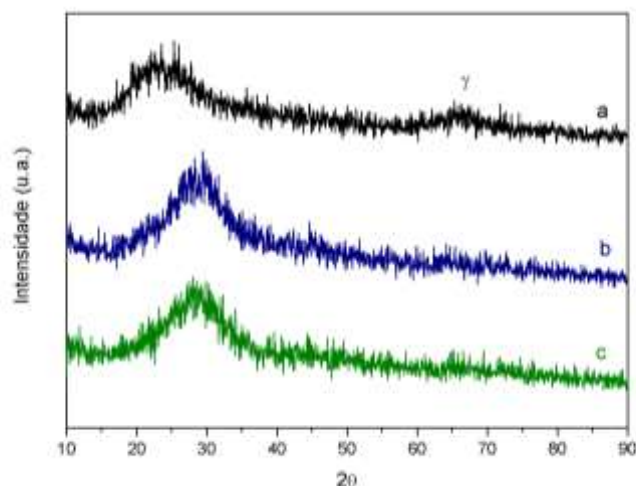
Com 3 dias e 28 dias, os geopolímeros sol-gel sílica + alumina apresentaram espectros similares, com deslocamento do halo amorfo de $2\theta = 15^\circ$ a 30° para $2\theta = 20^\circ$ a 35° , indicando a ocorrência de geopolimerização, mesmo que parcial, uma vez que, os picos cristalinos em $2\theta = 46^\circ$, 67° permaneceram após a síntese. Esses picos podem estar associados à formação da alumina γ , sugerindo que parte da alumina não reagiu e provavelmente contribuiu para o não endurecimento do material formado. Apesar de serem pouco intensos e largos, os picos γ podem estar presentes em grande quantidade, porém em forma de nanocristais que dão essa característica de picos largos.

Gráfico 5.12 - a) sílica; b) alumina; c) sílica + alumina (antes do tratamento térmico); d) sílica + alumina (depois do tratamento térmico); e) geopolímero sílica + alumina (3 dias); geopolímero sílica + alumina (28 dias)



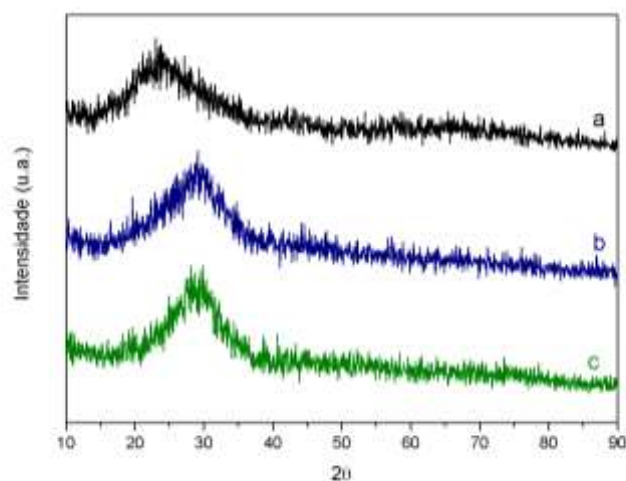
Aos 3 e 28 dias, os geopolímeros com precursor (IPA) apresentaram espectros com um deslocamento do halo amorfo de $2\theta = 15^\circ$ a 30° para $2\theta = 20^\circ$ a 35° , sugerindo a ocorrência de geopolimerização (Gráfico 5.13). Apesar de desaparecer após a geopolimerização, o pico com banda larga em $2\theta = 67^\circ$, característico da alumina γ , pode interferir na reação.

Gráfico 5.13 - a) Sol-gel IPA; b) geopolímero IPA (3 dias); c) geopolímero IPA (28 dias)



Os geopolímeros com precursor ANN apresentaram resultados semelhantes aos dos geopolímeros com precursor IPA, com deslocamento do halo amorfo de $2\theta = 15^\circ$ a 35° para $2\theta = 20^\circ$ a 35° com 3 e 28 dias, característico da geopolimerização. Porém, pode-se perceber um encurtamento do halo amorfo, indicando a continuidade da reação geopolimérica (Gráfico 5.14).

Gráfico 5.14 - a) Sol-gel ANN; b) geopolímero ANN (3 dias); c) geopolímero ANN (28 dias)

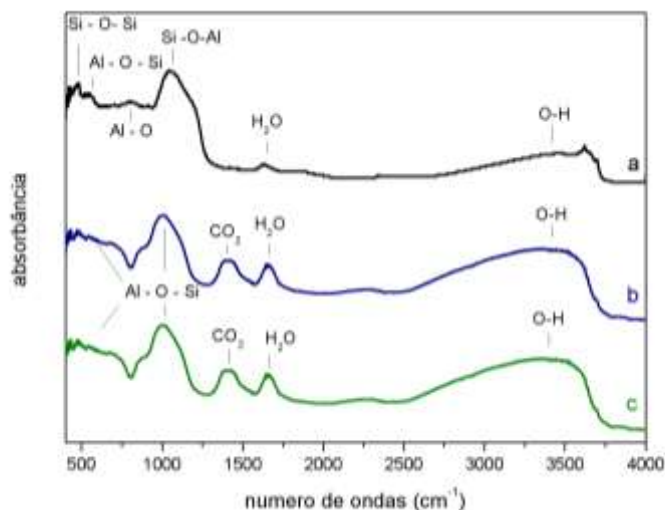


b) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada Fourier

Nos espectros dos geopolímero com metacaulim (Gráfico 5.15) percebe-se o deslocamento da banda de 1050 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} , decorrente da geopolimerização. A banda de 1395 cm^{-1} indica a carbonatação e as bandas de

1650 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} são características da água de hidratação da geopolimerização (ALVARENGA, 2018).

Gráfico 5.15 - a) metacaulim; b) geopolímero metacaulim (3 dias); c) geopolímero metacaulim (28 dias)



Os espectros de sílica + alumina (após o tratamento térmico e moagem) (Gráfico 5.16) e os espectros dos aluminossilicatos IPA (Gráfico 5.17) e ANN (Gráfico 5.18) são similares. É possível observar o deslocamento da banda de 1080 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} , característico da deformação axial de Al-O-Si, decorrente da geopolimerização (CATAURO *et al.*, 2017). Também há a presença de uma banda de 1440 cm^{-1} , indicando a carbonatação (CATAURO *et al.*, 2017).

Gráfico 5.16 - a) sílica + alumina (depois do tratamento térmico);
b) geopolímero sílica + alumina (3 dias); c) geopolímero sílica + alumina (28 dias)

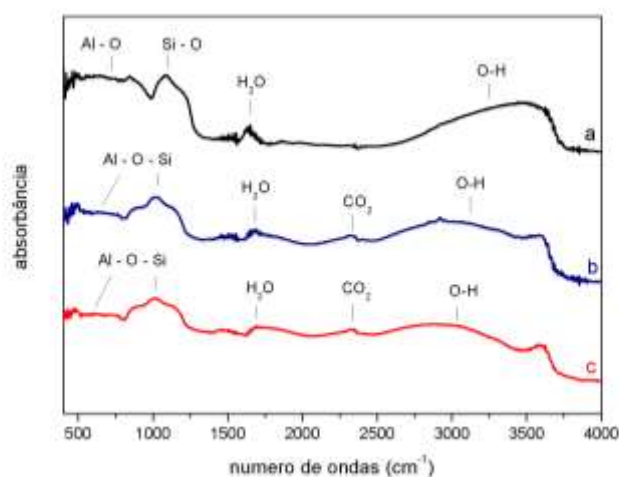


Gráfico 5.17 - a) sol-gel IPA; b) geopolímico sol-gel IPA (3 dias); geopolímico sol-gel IPA (28 dias)

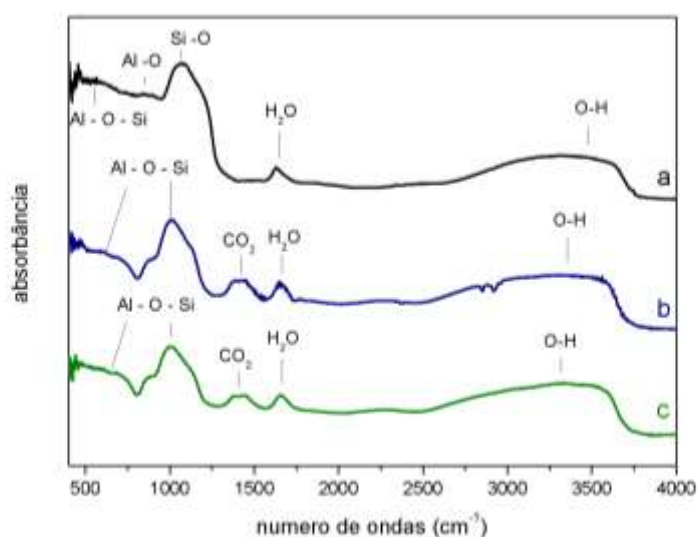
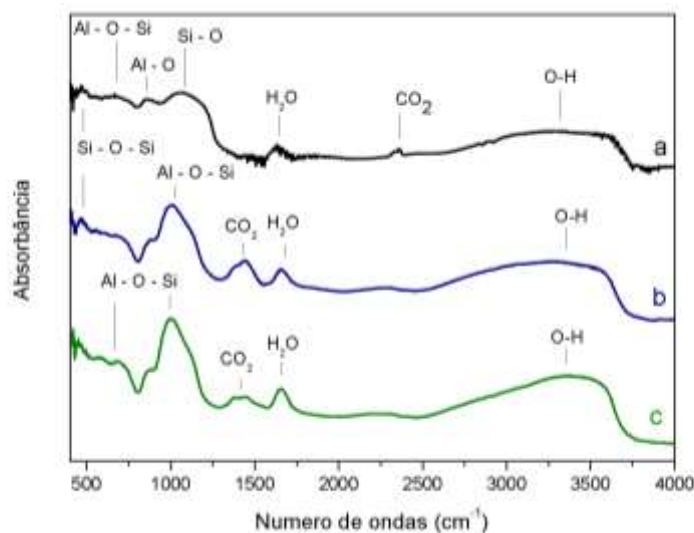


Gráfico 5.18 - a) sol-gel ANN; b) geopolímico sol-gel ANN (3 dias); geopolímico sol-gel ANN (28 dias)



c) Porosidade e densidade pelo princípio de Arquimedes

Os resultados de densidade e porosidade total e abertas das amostras de geopolímico são apresentados na Tabela 5.3. Observa-se que o geopolímico sol-gel ANN apresentou menor valor de porosidade e de densidade. Apesar de não apresentar a menor porosidade, o geopolímico de metacaulim foi o que apresentou maior densidade. Esse valor de densidade pode estar relacionado às impurezas do

metacaulim comercial. Não foi possível a realização do ensaio de densidade e porosidade na amostra de geopolímero utilizando a sílica e alumina misturadas, pois quando o material era submerso em água para submissão a vácuo, o mesmo se dissolvia. Este fato provavelmente confirma a geopolimerização incompleta do material, que também pode ser corroborado com os picos de $Al_2O_3 \gamma$ do material analisado por DRX.

Tabela 5.3 - Porosidade e densidade dos geopolímeros

Amostra	Porosidade total (%/volume)	Porosidade aberta (%/volume)	Densidade (g/cm ³)
Geopolímero metacaulim	28,13 ± 2,58	7,98 ± 2,55	1,705 ± 0,061
Geopolímero sol-gel IPA	34,96 ± 1,29	6,05 ± 1,89	1,56 ± 0,031
Geopolímero sol-gel ANN	27,31 ± 0,22	3,70 ± 0,65	1,54 ± 0,005

d) Ensaio de resistência à compressão

Foram realizados ensaios de resistência à compressão em todos os tipos de geopolímeros, com idades de 3 e 28 dias. Apesar de secarem e estarem aparentemente endurecidas, as amostras de geopolímero sol-gel de sílica e alumina (separadas) não endureceram por completo, deformando-se sob os esforços aplicados pela prensa de compressão, sem apresentar tensão máxima de resistência e ruptura dos corpos de prova. Este fato também pode estar relacionado à formação dos picos de $Al_2O_3 \gamma$, que impediram a completa geopolimerização do material.

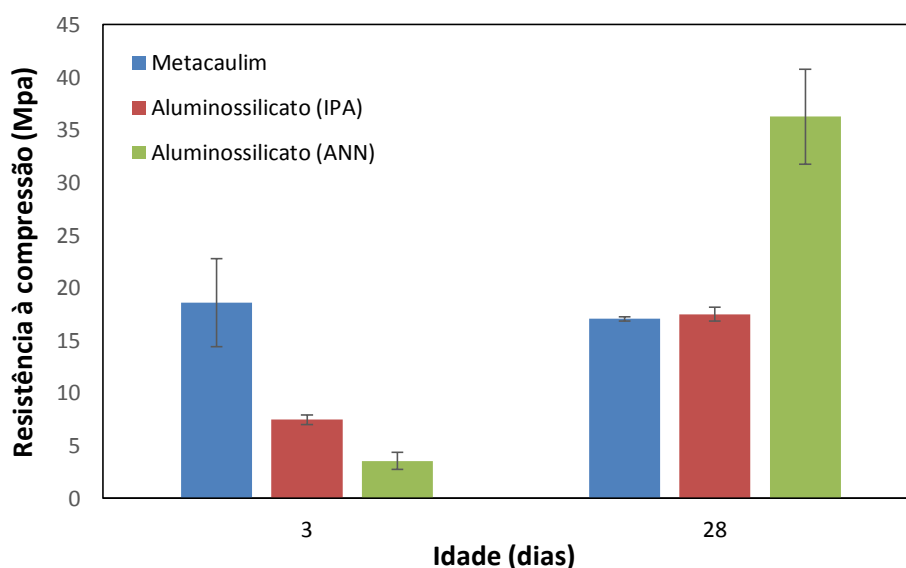
Os resultados de resistência são apresentados no Gráfico 5.19. Aos 3 dias, as amostras de geopolímero de metacaulim apresentaram o maior valor de resistência à compressão, atingindo o valor de 18,6 MPa. As amostras com geopolímero sol-gel (IPA) atingiram resistência de 7,4 MPa e as amostras com geopolímero sol-gel (ANN) resistência de 3,5 MPa. Isso demonstra que o metacaulim endurece mais rápido.

Com a idade de 28 dias, as amostras de metacaulim tiveram uma leve queda no valor de resistência à compressão, atingindo 17 MPa. As amostras de geopolímero

sol-gel apresentaram considerável mudança no valor de resistência à compressão aos 28 dias, onde as amostras de geopolímero sol-gel (IPA) alcançaram o valor de 17,5 MPa e as amostras de geopolímero sol-gel (ANN) o valor de 36 MPa. Os geopolímeros sol-gel não só apresentaram valores consideráveis em relação ao geopolímero de metacaulim, como também apresentaram valores superiores de resistência à compressão aos 28 dias.

As altas áreas superficiais dos materiais sol-gel diminuem a quantidade de água disponível para realizar as reações de geopolimerização, o que também deixou as pastas mais viscosas, como mencionado na parte experimental. Isso está relacionado aos baixos valores de resistência à compressão aos 3 dias. Aos 28 dias, com maior período de cura, esses materiais apresentam um aumento considerável da resistência à compressão. As altas áreas superficiais, granulometria mais fina e ausência de impurezas podem propiciar uma geopolimerização mais intensa ao longo da cura quando se fez uso desses aluminossilicatos sintetizados. A ausência de fases cristalinas e a fina granulação podem ter favorecido um melhor empacotamento do aluminossilicato produzido por precursor de alumínio ANN, levando à um melhor desempenho mecânico aos 28 dias.

Gráfico 5.19 - Resistência à compressão dos geopolímeros com 3 e 28 dias



6 CONCLUSÕES

Em relação às sínteses sol-gel, conclui-se que é necessário um controle de todas as variáveis que envolvem o ensaio, como dosagem adequada, processo de síntese e controle da temperatura de formação do gel para que se tenha materiais homogêneos e um melhor controle da produção dos materiais.

Os precursores sintetizados pelo processo sol-gel apresentaram menor granulometria e maior área superficial específica comparado com o metacaulim. Além dessas características estarem relacionadas com o endurecimento mais lento do geopolímero formado, também podem ter contribuído para o alto valor de resistência à compressão do geopolímero sol-gel aos 28 dias, principalmente com o aluminossilicato (ANN).

As ligações químicas apresentadas no ensaio de FTIR e a estrutura amorfa apresentada no ensaio de DRX confirmam características favoráveis dos precursores aluminossilicatos sol-gel para a ocorrência de geopolimerização. A formação dos picos cristalinos na mistura sol-gel produzida separadamente é o indicativo da incompleta geopolimerização na mistura.

Em relação à síntese dos geopolímeros, verificou-se que é necessário reduzir o tempo de mistura até o mínimo para que se tenha uma mistura homogênea, pois ela endurece rapidamente, dificultando o processo de moldagem. As altas áreas superficiais deixam, provavelmente, as misturas mais viscosas devido à menor quantidade de água livre na pasta.

No ensaio de DRX, o deslocamento dos halos amorfos de $2\theta = 15^\circ$ a 30° , $2\theta = 15^\circ$ a 35° e $2\theta = 18^\circ$ a 30° (aluminossilicato (IPA), aluminossilicato (ANN) e metacaulim, respectivamente) para $2\theta = 20^\circ$ a 35° , confirmam a ocorrência de reação geopolimérica. No ensaio de FTIR, o deslocamento do pico de 1080 cm^{-1} para 1000 cm^{-1} , característico da deformação axial de Al-O-Si é indicativo da ocorrência de geopolimerização.

O geopolímero de metacaulim foi o que apresentou menor valor de resistência à compressão aos 28 dias. Os geopolímeros formados utilizando os aluminossilicatos sol-gel apresentaram desempenho mecânico satisfatório e com valores superiores comparado com os geopolímeros formados por metacaulim. Porém, a temperatura de calcinação das sínteses sol-gel deve ser investigada, uma vez que, refletem nas propriedades mecânicas do geopolímero formado.

Os resultados dos aluminossilicatos sol-gel confirmam a eficiência dos mesmos como fontes de aluminossilicatos no processo de formação do geopolímero, além de produzirem materiais mais resistentes e com menor densidade devido, provavelmente, à ausência de impurezas, o que é vantajoso para a produção do geopolímero.

Como perspectivas a este trabalho, visubramos que os resultados aqui obtidos poderiam auxiliar no processo de investigação da correção das razões molares de precursores aluminossilicatos que não possuem razão sílica/alumina adequada para a geopolymerização, substituindo parte da massa desses aluminossilicatos por aluminossilicatos sol-gel. A matéria-prima com composição controlada também poderia levar ao estudo da produção de geopolímeros visando obter propriedades melhoradas.

Além disso, trabalhos futuros visando estudar a obtenção de geopolímeros formados por aluminossilicato sol-gel pela síntese em uma etapa uniriam duas técnicas inovadoras para produção do geopolímero, podendo dar origem à um novo tipo de geopolímero sintetizado e, também, auxiliaria em uma melhor compreensão dos geopolímeros formados por aluminossilicatos sol-gel.

REFERÊNCIAS

- ALEX, T. C. An insight into the changes in the thermal analysis curves of boehmite with mechanical activation. **J Therm Anal Calorim**, n. 117, p. 163–171, 2014.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, Campinas, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.
- ALI, N. M. *et al.* Preparation of a modified nanoalumina sorbent for the removal of alizarin yellow R and methylene blue dyes from aqueous solutions. **Journal of Chemistry**, 2016.
- ALMEIDA FILHO, C.. **Síntese de materiais via sol-gel. Casos: Titanato de alumínio e alumina ativada.** 1998. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.
- ALVARENGA, C. B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal.** Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ALVES, A. C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina α nanoparticulada via síntese química e tratamento térmico convencional.** 2017. 61p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.
- ALVES, A. K. **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- AWANO, C. M. **Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas.** 2012. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2012.
- BENVENUTTI, E. *et al.* Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**. Porto Alegre, v.32, n.7, p. 1926-1933, 2009.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing.** Academic Press. San Diego, 1990.
- CATAURO, M. *et al.* Al₂O₃.2SiO₂ powders synthesized via sol–gel as pure raw material in geopolymer preparation. **Journal American Ceramic Society**, v. 100, p. 1919-1927, 2017.
- CHEN, Y.C. *et al.* Preparation of α -alumina coated carbide tools by the sol-gel process. **Materials Science and Engineering**, v. 288, p. 19-25, 2000.

COSTA, Michelle C. F. **Efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de Cimento Portland e de concreto de pós reativos**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**. In: Institute Géopolymère. Saint-Quentin, France, v.37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer Cement: a review. In: Institute Géopolymère. Saint-Quentin, France, 2013.

DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. Early high-strength mineral polymer. U.S. Patent n. 4,509,985, 9 abr.1985.

DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1, p. 47-58, 2005.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

FENG, D. *et al.* Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A. *et al.* The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 111–119, 2006.

GLASBY, T. *et al.* EFC Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport Concrete 2015. **27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in Conjunction With the 69th RILEM Week**. Melbourne, Austrália, p. 1051-1059, 2015.

GOMES, A. S. *et al.* Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

GONÇALVES, D. K. C.. **Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais**. 2016. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

GRANDO, S. R. **Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas**. 2014. 124p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. **Academic Press**, London, 1982.

GUO, X. *et al.* Synthesis and application of several sol–gel-derived materials via sol–gel process combining with other technologies: a review. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 79, p. 328–358, 2016.

HIRATSUKA, R. S. *et al.* O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo: Soc Brasileira Química, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOUARD, M. *et al.* Correlation between sol–gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 218-223, 2014.

HU, C.; LIU, P. Preparation and microwave dielectric properties of SiO₂ ceramics by aqueous Sol–Gel technique. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 559, p. 129–133, 2013.

KE, X. *et al.* One-Part Geopolymers Based on Thermally Treated Red Mud/NaOH Blends. **The American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 5–11, 2015.

KOLOUSÛK, D. *et al.* Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. **J Mater Sci**, v. 42, p. 9267–9275, 2007.

LIVAGE, J. *et al.* Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Prog. Solid St. Chem**, v. 18, p. 250-341, 1988.

NASSAR, E. D. *et al.* Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.

NEMATOLLAH, B. *et al.* Synthesis of Heat and Ambient Cured One-Part Geopolymer Mixes with Different Grades of Sodium Silicate. **Ceramics International**, 2014.

NGUEFACK, M. *et al.* Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. **Phys. Chem. Phys.**, v. 5, p. 4279–4289, 2003.

PALOMO, A. *et al.* A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, 2014.

PINTO, A. T. **Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metacaulino**. 2004. 400 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal. 2004.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. (Ed.). **Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications**. Woodhead Publishing Limited, 2009.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, p. 40-48, 2018.

RAHMAN, I. A. *et al.* An optimized sol–gel synthesis of stable primary equivalent silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 294, p. 102–110, 2007.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites – A Review. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.

SAHA, S. Preparation of alumina by sol-gel process, its structures and properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Boston, v. 3, p. 117-126, 1994.

SCHMIDT, H. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 100, p. 51-64, 1988.

SEVERO, C. G. S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 55-67, 2013.

SHAKHMENKO, G. *et al.* Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste. **Procedia Engineering**, v. 57, p.1013-1021, 2013.

SILVA, F. M. N. *et al.* Influência da calcinação nas transformações de fase da gibbsita-boemita-gama/alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60, 2016, São Paulo.

STÖBER, W. *et al.* Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, p. 62-69, 1968.

TORGAL, F. P.; GOMES, J. P. C., JALALI, S. Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland no contexto da economia do carbono. **Revista Ingenium**, dez. 2009.

TORGAL, F.P.; JALALI, S. Cimento Portland normal versus ligantes geopoliméricos: Durabilidade e desempenho ambiental. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.15, p.1-9, abr 2010.

TORRES-CARRASCO, M.; PUERTAS, F. Waste glass in the geopolymer preparation. mechanical and microstructural characterisation. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 397–408, 2015.

VALCKE, S. L. A. *et al.* FT-IR and ²⁹Si-NMR for evaluating aluminium–silicate precursors for geopolymers. **Materials and Structures**, v. 48, n. 3, p. 557–569, 2015.

VÁZQUEZ, A. *et al.* X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina Doped with Lanthanum and Cerium. **Journal of Solid State Chemistry**, v.128, p. 161-168, 1997.

WANG, H. *et al.* Synthesis and mechanical properties of metakaolinite based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 268, p. 1–6, 2005.

WANG, Y. *et al.* Silico-Aluminophosphate and Alkali-Aluminosilicate Geopolymers: A Comparative Review. **Frontiers in Materials**, v.6, 2019.

WEERDT, K.D. Geopolymers – State of the art. Coin Project report 37. 2011.

YE, N. *et al.* Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 317-325, 2016.

YOLDAS, B. E. *et al.* Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same. United States Patent 3,941,719, 2 mar 1976.

YUN-MING, L. *et al.* Formation one-part mixing geopolymers and geopolymers ceramic from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 9-18, 2017.

X.-M. CUI *et al.* A study on electrical conductivity of chemosynthetic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ geopolymer materials. **Journal of Power Sources**, v. 184, p. 652–656, 2008.

ZHENG, G. *et al.* Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization. **Journal Mater Sci**, v. 44, p. 3991-3996, 2009.

ZHENG, G. *et al.* Preparation of nano-sized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ powder by sol-gel plus azeotropic distillation method. **Particuology**, n. 10, p. 42–45, 2012.