

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Leonardo Martins Costa

**UTILIZAÇÃO DE SILICATOS E ALUMINOSSILICATOS SINTETIZADOS VIA
PROCESSAMENTO SOL-GEL PARA PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE
GEOPOLÍMEROS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES E CONCENTRAÇÕES DE
ATIVADOR ALCALINO**

Belo Horizonte
2024

Leonardo Martins Costa

**UTILIZAÇÃO DE SILICATOS E ALUMINOSSILICATOS SINTETIZADOS VIA
PROCESSAMENTO SOL-GEL PARA PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE
GEOPOLÍMEROS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES E CONCENTRAÇÕES DE
ATIVADOR ALCALINO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientador: Dr. Natanael Geraldo e Silva Almeida

Belo Horizonte
2024

C837u

Costa, Leonardo Martins.

Utilização de silicatos e aluminossilicatos sintetizados via processamento sol-gel para preparação e avaliação de geopolímeros com diferentes composições e concentrações de ativador alcalino [recurso eletrônico] / Leonardo Martins Costa. – 2024.

1 recurso online (197 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Manuel Houmard.

Coorientador: Natanael Geraldo e Silva Almeida.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 186-197.

1. Materiais – Teses. 2. Ciência dos materiais – Teses. 3. Silicatos – Teses. 4. Silicato de alumínio – Teses. 5. Geopolímeros – Teses. 6. Processo sol-gel – Teses. 7. Metacaulim – Teses. I. Houmard, Manuel. II. Almeida, Natanael Geraldo e Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ENGENHARIA - COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA MATERIAIS E DE MINAS - SECRETARIA

ATA DE DEFESA DE TESE

Às 14h do dia 4 (quatro) de outubro de 2024, realizou-se a sessão pública, por vídeo conferência de forma remota, a defesa de tese de Doutorado do(a) aluno(a) **LEONARDO MARTINS COSTA**, para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, na área de concentração de Ciência e Engenharia de Materiais. O presidente da sessão, Prof. Manuel Houmard, orientador do(a) aluno(a), apresentou a comissão examinadora, composta pelos seguintes membros: Natanael Geraldo e Silva Almeida (Coorientador) - Dr. (UFMG), Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes - Dr. (UFMG), Profª Dayana Cristina Silva Garcia - Drª (UFMG), Prof. Péter Ludvig - Dr. (CEFET-MG), Prof. Guilherme Jorge Brigolini Silva - Dr. (UFOP) e Prof. Manuel Houmard (Orientador) - Dr. (UFMG). Na sequência, o(a) candidato(a) realizou a apresentação de sua Tese de Doutorado, intitulada **"UTILIZAÇÃO DE SILICATOS E ALUMINOSSILICATOS SINTETIZADOS VIA PROCESSAMENTO SOL-GEL PARA PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES E CONCENTRAÇÕES DE ATIVADOR ALCALINO"**. Após a apresentação, os examinadores procederam à arguição do(a) candidato(a). Concluída essa etapa, a comissão reuniu-se em caráter reservado, sem a presença do(a) candidato(a) e do público, e decidiu por **APROVAR** a Tese de Doutorado. O resultado final foi comunicado publicamente ao(a) candidato(a) pelo presidente da sessão. Não havendo mais nada a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata, que, após lida, foi assinada pelos membros da comissão examinadora e pelo coordenador do Programa.

Belo Horizonte, 04 de outubro de 2024.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por Péter Ludvig, Usuário Externo, em 15/10/2024, às 17:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Natanael Geraldo e Silva Almeida, Usuário Externo, em 16/10/2024, às 13:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Eduardo Henrique Martins Nunes, Professor do Magistério Superior, em 16/10/2024, às 13:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Dayana Cristina Silva Garcia, Usuário Externo, em 18/10/2024, às 13:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Manuel Noel Paul Georges Houmard, Professor(a), em 22/10/2024, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Guilherme Jorge Brigolini Silva, Usuário Externo, em 31/12/2024, às 17:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Daniel Majuste, Subcoordenador(a), em 28/03/2025, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3608851 e o código CRC 4DB1ADC8.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de estudos concedida. Também agradeço à CAPES e ao CNPq pelos investimentos nos diferentes laboratórios utilizados nesta pesquisa.

Agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais pelo espaço de convivência e pelos conhecimentos compartilhados ao longo de tantos anos.

Agradeço aos professores e a toda a comunidade do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) pela oportunidade de realizar meu doutorado. Em nome da Cida, agradeço aos servidores técnico-administrativos da Escola de Engenharia e do PPGEM pela presteza e competência sempre demonstradas em minhas diversas solicitações.

Em nome dos estimados professores Manuel, Luiz Orlando e Calixto, agradeço ao Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) e a todos os seus coordenadores por acolherem minha pesquisa. Em nome de Tarcizo, Raquel, Ana Cristina, Amanda e Jordana, agradeço a todos os colegas do grupo 'Cimento' pelos conhecimentos compartilhados. Agradeço também a Iara, Suelen, Julia, Sthefany, Vinicius, Wander, Daiana, Luciana, Cláudio e a toda a comunidade do CTNano pelas ajudas cotidianas e acolhimento durante este período.

Agradeço ao professor Manuel, não só pelas orientações e suporte a esta pesquisa, mas também pela paciência e compreensão, que foram fundamentais há cerca de dois anos. Sou grato também pela presteza demonstrada ao longo deste trabalho.

Agradeço ao Natanael pelas importantes orientações, especialmente no planejamento e execução das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Sou igualmente grato por toda a ajuda e companheirismo inestimáveis ao longo desta jornada.

Agradeço ao Tarcizo pelas inestimáveis orientações e ajuda, fundamentais para o planejamento experimental deste estudo. Sou também grato pelas contribuições durante o Exame de Qualificação.

Agradeço carinhosamente aos professores Guilherme Brigolini, Péter Ludvig, Dayana Garcia e Eduardo Nunes pela disponibilidade e interesse em participar da Banca Examinadora, assim como pelas contribuições oferecidas para este estudo. Também agradeço ao professor Fernando Lameiras, que se dispôs a ser membro suplente e a contribuir para este trabalho.

Agradeço à frente de Materiais Cerâmicos e Cimentícios do CTNano pela infraestrutura e equipamentos fornecidos para as sínteses via processamento sol-gel, preparação dos geopolímeros, e realização dos ensaios de resistência à compressão, eflorescência acelerada, estimativa de densidade verdadeira, medição de porosidade e densidade volumétrica pelo método de Arquimedes. Sou igualmente grato pela cessão do metacaulim e da sílica ativa utilizados neste estudo, previamente obtidos junto às empresas fornecedoras.

Agradeço à Sara pela generosidade em ceder a cinza de casca de arroz, que ela recebeu da empresa fornecedora.

Agradeço ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MEV e pela preparação das amostras.

Em nome da professora Andreia, do Samuel e do Fernando, agradeço aos laboratórios de difração de raios X e de fluorescência de raios X do Departamento de Minas da UFMG pelas análises realizadas.

Em nome da Cláudia, Daísa e Natanael, agradeço ao grupo INCT-Acqua pelas análises de granulometria por espalhamento de feixe de *laser*.

Agradeço à frente de Caracterização do CTNano pelas análises de adsorção gasosa e de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Agradeço ao Hugo Palhares pela sugestão de obter rutilo através do tratamento térmico de uma titânia comercial.

Por fim, expresso meu imenso agradecimento aos meus pais e irmãos por todo o amor e suporte, que sempre foram fundamentais para mim.

“Lembro-me de ter lido, devemos ter por aí o livro, que para fazer barbotina de enchimento não é conveniente usar uma pasta de cozedura vermelha que tenha caulino, e a nossa tem-no, pelo menos trinta por cento.”

“Marta procurou e encontrou o livro, lá vinha que para preparar a barbotina não é suficiente dissolver o barro na água, há que usar desfloculantes, como sejam o silicato de sódio, ou o carbonato de sódio, ou o silicato de potássio, também a soda cáustica se não fosse tão perigoso lidar com ela, a cerâmica é a arte onde verdadeiramente é impossível separar a química dos seus efeitos físicos e dinâmicos, mas o que livro não informa é o que vai acontecer aos meus bonecos se os fabricar com o único barro que tenho, e não haverá mais remédio, o outro problema é a quantidade, se fossem poucos enchiam-se os moldes a dedo, mas mil e duzentos, minha nossa senhora.”

(José Saramago, *A Caverna*)

RESUMO

Sílicas e aluminossilicatos com estrutura e composição controladas podem ser utilizados para ajustar as propriedades estruturais dos geopolímeros. Este estudo visou avaliar o efeito de duas sílicas e um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizados via processamento sol-gel na formação e nas propriedades estruturais de geopolímeros. Inicialmente, geopolímeros com metacaulim foram preparados substituindo 0%, 1%, 2% e 10% pelos materiais sol-gel. Dois subprodutos ricos em sílica amorfa (cinza de casca de arroz e sílica ativa) foram usados para comparação. Em seguida, geopolímeros à base do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel puro foram estudados com diferentes teores de ativador alcalino, adotando-se as amostras à base de metacaulim como referência. Resultados mostraram que teores acima de 2% de sílica sol-gel aumentaram a agregação de partículas e a retenção de solução alcalina em seus poros internos, reduzindo a resistência à compressão dos geopolímeros e agravando a sua eflorescência. O uso de 10% de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel reduziu essa patologia em formulações menos porosas, sugerindo que as estruturas secundárias de AIS inibem a difusão de Na^+ na microestrutura endurecida. As análises de MEV e as medidas de porosidade indicaram que as estruturas derivadas do aluminossilicato sol-gel são mais porosas e leves que as derivadas do metacaulim. Geopolímeros à base de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ puro apresentaram resistência inferior a 10 MPa aos 3 dias, mas resistência aos 28 dias semelhante à amostra de referência na formulação com maior teor de sódio. Entretanto, as amostras à base do precursor sol-gel exibiram alta concentração de partículas não reagidas e eflorescência similar às dos geopolímeros de referência. Esses resultados sugeriram que precursores sol-gel podem melhorar das propriedades estruturais e estabilidade dos geopolímeros visando aplicações estruturais. Ainda assim, os materiais sol-gel parecem exigir maior teor de ativador alcalino para a geopolimerização que o metacaulim, sendo necessário otimizar as formulações para equilibrar o consumo de partículas sol-gel e a estabilidade química dos geopolímeros.

Palavras-chave: geopolímeros; eflorescência; processamento sol-gel; metacaulim; sílica; aluminossilicato.

ABSTRACT

Silicas and aluminosilicates with controlled structure and composition can be used to adjust the structural properties of geopolymers. This study aimed to evaluate the effects of two types of silicas and one aluminosilicate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ synthesized via sol-gel process on the formation and structural properties of geopolymers. First, geopolymers based on metakaolin were prepared with 0%, 1%, 2%, and 10% substitution by the sol-gel materials. Two by-products rich in amorphous silica (rice husk ash and fumed silica) were used for comparison. Additionally, pure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -based geopolymers were studied with varying levels of alkaline activator, using metakaolin-based samples as a reference. Results showed that sol-gel silica contents above 2% increased particle aggregation and alkaline solution retention in their internal pores, reducing compressive strength and exacerbating efflorescence of geopolymers. The use of 10% sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ mitigated this pathology in less porous formulations, suggesting that secondary AIS structures inhibit Na^+ cation diffusion in the hardened microstructure. SEM and porosity analyses indicated that $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -derived structures were more porous and lighter than those from metakaolin. Pure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ -based geopolymers exhibited compressive strength below 10 MPa at 3 days but achieved 28-day strength similar to the reference sample in the formulation with higher sodium content. However, pure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ samples showed a high concentration of unreacted particles and efflorescence levels comparable to the reference geopolymers. These results suggest that sol-gel precursors could enhance the structural properties and stability of geopolymers for structural applications. Still, sol-gel materials appear to require higher alkaline activator content for geopolymerization compared to metakaolin, necessitating optimized formulations to balance sol-gel particle consumption with the chemical stability of the resulting geopolymers.

Keywords: geopolymers; efflorescence; sol-gel process; metakaolin; silica; aluminosilicate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática da estrutura atômica do gel de N-A-S-H (adaptado de Palomo <i>et al.</i> , 2014).	31
Figura 3.2 – (a) Difratoograma de raios X (DRX) com fonte de cobre de um metacaulim adaptado do estudo de Liu <i>et al.</i> (2020), e (b) padrões de DRX de um metacaulim (MK) e de geopolímeros obtidos com diferentes formulações (MK_ 'número') adaptados de Novais <i>et al.</i> (2018).	33
Figura 3.3 – Imagens de MEV de geopolímeros à base de metacaulim e solução de NaOH (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$) ou soluções de silicato de sódio (relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 4 e 8) após cura por 6 horas a 60°C e 7 dias em temperatura ambiente (adaptado de Wan <i>et al.</i> , 2017).	39
Figura 3.4 – Ensaio de eflorescência acelerada em geopolímeros à base de metacaulim com 28 dias de cura, colocados em um filme de água de 5 mm durante 28 dias, analisando: (a) o efeito do módulo da solução de silicato de sódio (MS) em amostras com 25% de cinza volante (CV); (b), (c) e (d) os efeitos dos teores de escória de alto-forno (EAF), sílica ativa (SA) e cimento de aluminato de cálcio (CAC), respectivamente (adaptado de Longhi <i>et al.</i> , 2021).	41
Figura 3.5 – Principais etapas do processamento sol-gel e do pós-tratamento para a obtenção de óxidos cerâmicos (adaptado de Alabada <i>et al.</i> , 2023).	49
Figura 3.6 – Influência do pH sobre (a) as taxas de hidrólise e condensação (adaptado de Al-Othman, 2012), (b) o tempo de gelificação a 20°C (adaptado de Tomita, Kawasaki; Okada, 2004), e (c) as características do gel de sílica formado a partir do processamento sol-gel (adaptado de Danks; Hall; Schnepf, 2016).	51
Figura 3.7 – Fotografias indicando (a) suspensão branca de boemita, (b) precipitado branco de AIP-aluminossilicato e (c) gel translúcido de ANN-aluminossilicato sintetizados via processo sol-gel (adaptado de Andrade, 2019).	56
Figura 3.8 – (a) Padrões de DRX dos geopolímeros à base dos precursores sintéticos (A) $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ e (B) $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ após 7, 28 e 224 dias, e (b) imagens de MEV com mapas de EDS dos geopolímeros com 28 dias (adaptado de Walkley <i>et al.</i> , 2016b).	62
Figura 3.9 – (a) Padrões de DRX dos aluminossilicatos $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ sintetizados via processamento sol-gel e submetidos a secagem a 105°C e a tratamento térmico entre 200°C e 900°C, e DRX do geopolímero (GP) à base do precursor calcinado a 800°C; (b) espectros de ^{27}Al MAS RMN dos aluminossilicatos e do GP; (c) resistência à compressão aos 3 dias dos geopolímeros à base dos aluminossilicatos (adaptado de Zheng <i>et al.</i> , 2009).	63
Figura 4.1 – Resumo do planejamento experimental desta tese.	66
Figura 4.2 – Materiais comerciais utilizados neste estudo: (a) metacaulim; (b) cinza de casca de arroz; e (c) sílica ativa.	68

Figura 4.3 – Resumo das etapas de síntese sol-gel do aluminossilicato (AIS, $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) e das sílicas microporosa (SMic) e mesoporosa (SMes).	70
Figura 4.4 – Etapas das sínteses sol-gel e do pós-tratamento das sílicas SMic e SMes: (a) gelificação da SMic após 48 horas a 60°C; (b) gel seco translúcido de SMic após secagem a 60°C; (c) gel seco opaco de SMes após gelificação e secagem a 90°C; (d) e (e) SMic após lavagem em água deionizada e moagem, respectivamente.	71
Figura 4.5 – Etapas da síntese sol-gel e do pós-tratamento do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ (AIS): (a) preparação da solução sol-gel; (b) gelificação após 24 horas a 70°C; (c) gel seco após 10 dias a 70°C; (d) gel seco após 7 dias a 90°C; (e) material após tratamento térmico a 750°C; e (f) material final após moagem.....	73
Figura 4.6 – Curva de secagem a 70°C e a 90°C de dois géis $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ com massas úmidas similares e a mesma proporção molar Si:Al:EtOH:H ₂ O de 1:1:8:13.	74
Figura 4.7 – Resumo dos métodos de caracterização dos materiais sol-gel e dos materiais comerciais nesta tese.	75
Figura 4.8 – Fotos do procedimento adotado no teste de saturação de água mostrando: (a) gotejamento de água em uma amostra da sílica sol-gel SMic; e (b), (c), (d) amostras saturadas logo após o fim do gotejamento de SMic, sílica ativa (SA) e cinza de casca de arroz (CCA), respectivamente.	77
Figura 4.9 – Resumo da composição e da preparação dos geopolímeros estudados nas duas partes deste projeto experimental.....	80
Figura 4.10 – Preparação dos geopolímeros dos tipos A e D à base de metacaulim, mostrando: (a) adição da solução alcalina sobre o precursor; (b) misturador mecânico utilizado para as misturas; (c) pasta fresca após a mistura; (d) preenchimento dos moldes cúbicos e cilíndricos; e (e) corpos de prova endurecidos logo após o desmolde.	83
Figura 4.11 – Preparação de geopolímeros à base de $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ sol-gel, mostrando: (a) e (b) pasta fluida durante e após a mistura; (c) preenchimento dos moldes cúbicos e cilíndricos; e (d) corpos de prova endurecidos logo após o desmolde.....	84
Figura 4.12 – Resumo dos métodos de caracterização dos geopolímeros estudados nas duas etapas deste projeto experimental.	85
Figura 4.13 – Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de corpos de prova cúbicos (20 mm x 20 mm x 20 mm) e cilíndricos (12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura) de geopolímeros do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref) e de MC com 10% de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-10).	87
Figura 4.14 – Resumo do procedimento adotado para estimar a densidade real do geopolímero do tipo E à base de aluminossilicato sol-gel puro: (a) picnômetro utilizado nas medições; (b) amostra do geopolímero macerada e passante na peneira de 300 µm; e (c) picnômetro preenchido com a amostra e água.	88

Figura 4.15 – Curva de secagem de cinco corpos de prova (CP1 a CP5) de geopolímeros tipo D à base de metacaulim puro, secos nas temperaturas de 40°C e 90°C e submetidos ao ensaio de Arquimedes após a estabilização da massa seca em cada temperatura.	90
Figura 4.16 – Efeito do volume dos corpos de prova retangulares nos valores de porosidade e de densidade volumétrica dos geopolímeros tipo D à base de metacaulim puro no ensaio de Arquimedes.	91
Figura 5.1 – Dosagem e composição dos geopolímeros dos tipos A e D estudados.	99
Figura 5.2 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ ; (b) volume cumulativo de gás adsorvido nos poros até 100 nm; e (c) distribuição de tamanho de poros nessa faixa do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).....	103
Figura 5.3 – Padrões de difração de raios X (DRX) do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).....	107
Figura 5.4 – (a) Curvas granulométricas e (b) distribuição de tamanho de partículas do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).....	110
Figura 5.5 – Fotografias e imagens de MEV do (a-d) metacaulim, (e-h) cinza de casca de arroz e (i-l) sílica ativa.	111
Figura 5.6 – Fotografias e imagens de MEV do (a-d) aluminossilicato sol-gel, (e-h) sílica sol-gel mesoporosa e (i-l) sílica sol-gel microporosa.	112
Figura 5.7 – Imagens de MEV do aluminossilicato sol-gel mostrando partículas com tamanho acima de 50 µm.....	113
Figura 5.8 – Espectros de FTIR do aluminossilicato sol-gel (AIS), de uma sílica sol-gel (SMes), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).....	114
Figura 5.9 – Resistência à compressão dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref), 1%, 2% e 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS), sílicas sol-gel (SMes e SMic), cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente. As porosidades abertas e fechadas e a densidade volumétrica desses geopolímeros aos 28 dias, determinadas no ensaio de Arquimedes.	117
Figura 5.10 – Fotografias mostrando (a) agregados brancos de sílica SMes no geopolímero A-SMes-10 aos 28 dias; (b) amostra rompida de A-SMes-10 aos 7 dias com destaque para a propagação de trinca sobre um agregado (seta vermelha); (c) agregados brancos no geopolímero A-SMic-10 aos 28 dias; (d) agregados brancos em uma amostra rompida de A-SA-10 aos 28 dias; (e) amostra de A-AIS-10 sem agregados brancos aos 3 dias; (f) amostra de A-CCA-10 rompida aos 7 dias; (g) amostra de A-ref rompida aos 28 dias.	119

Figura 5.11 – Resistência à compressão dos geopolímeros tipo D com 0% (D-ref), 1%, 2% e 10% de sílicas sol-gel (SMes e SMic), cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente. As porosidades abertas e fechadas e a densidade volumétrica desses geopolímeros aos 28 dias, determinadas no ensaio de Arquimedes. *Nota: Resistência aos 3 dias do D-SMes-10 não foi mensurável.	123
Figura 5.12 – Ensaio de eflorescência acelerada nos geopolímeros dos tipos A e D com 28 dias de cura, após 0, 21 ou 42 dias de exposição. *Nota: Alguns espécimes sofreram lascamento devido à formação dos cristais de eflorescência, o que impediu um crescimento intenso dos cristais, como foi observado nas amostras não fissuradas.	126
Figura 5.13 – Ensaio de eflorescência acelerada após 0, 1 e 10 dias de exposição em espécimes de geopolímeros tipo A previamente submetidos ao ensaio de Arquimedes.	127
Figura 5.14 – Padrões de DRX dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica ativa (SA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS). *Nota: Q – quartzo; mi – microclínio (ver DRX do metacaulim, Figura 5.3).	128
Figura 5.15 – Espectros de FTIR dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS). O espectro do metacaulim (MC) é mostrado para fins de comparação.	130
Figura 5.16 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros tipo A: (a, e, f, m) referência (A-ref); (b, f, j, n) com 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (c, g, k, o) com 10% de sílica sol-gel (SMes); (d, h, l, p) com 10% de cinza de casca de arroz (CCA).	131
Figura 5.17 – Estimativa da fração de área de poros e da distribuição do tamanho dos poros nas imagens da Figura 5.16 dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS).	132
Figura 5.18 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A de referência (A-ref).	134
Figura 5.19 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de sílica sol-gel SMes (A-SMes-10).	135
Figura 5.20 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de cinza de casca de arroz (A-CCA-10).	136
Figura 5.21 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-10).	137
Figura 6.1 – Dosagem e composição dos geopolímeros dos tipos A e E à base de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de metacaulim (MC).	148

Figura 6.2 – Linha de tendência entre a densidade real dos geopolímeros tipo A à base de metacaulim e o teor de aluminossilicato sol-gel (AIS).....	150
Figura 6.3 – Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100).	152
Figura 6.4 – Eflorescência acelerada dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100). *Nota: Alguns espécimes sofreram lascamento devido à formação dos cristais de eflorescência.	156
Figura 6.5 – (a) Padrões de DRX dos geopolímeros à base de metacaulim (A-ref e E-ref) e de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-100 e E-AIS-100); (b) <i>background</i> das DRX apresentadas em (a); (c) Padrões de DRX dos geopolímeros do tipo A à base de metacaulim com 0%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel; (d) <i>background</i> das DRX mostradas em (c). Nota: Q – quartzo; mi – microclínio (ver DRX do metacaulim, Figura 5.3).	158
Figura 6.6 – Espectros de FTIR dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), à base de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e à base de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100). Os espectros do MC e do AIS são mostrados para fins de comparação.	160
Figura 6.7 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros do tipo A: (a, e, f, m) à base de metacaulim puro (A-ref); (b, f, j, n) com 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (c, g, k, o) com 20% de AIS; (d, h, l, p) com 50% de AIS.	163
Figura 6.8 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros: (a, e, f, m) do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref); (b, f, j, n) do tipo E à base de MC puro; (c, g, k, o) do tipo A à base de aluminossilicato sol-gel (AIS) puro; (d, h, l, p) do tipo E à base de AIS puro.	164
Figura 6.9 – Estimativa por amostragem da fração de área de poros e da distribuição do tamanho dos poros detectados nas imagens das Figuras 6.7 e 6.8 dos geopolímeros do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100), além dos geopolímeros do tipo E à base de MC puro (E-ref) e de AIS puro (E-AIS-100).	165
Figura 6.10 – (a, b, c, d) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados do geopolímero do tipo A à base de metacaulim puro (A-ref); (e, f, g, h) imagens de MEV e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de MC com 20% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (i, j, k, l) idem para o geopolímero do tipo A à base de MC com 50% de AIS.	166
Figura 6.11 – (a, b) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de metacaulim puro (A-ref); (c, d) imagens de MEV por elétrons secundários mostrando a densificação de A-ref; (e, f) imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de	

aluminossilicato sol-gel puro (A-AIS-100); (g, h) imagens de MEV por elétrons retroespalhados com maior magnificação de A-AIS-100.....168

Figura 6.12 – (a, b) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo E à base de metacaulim puro (E-ref); (c, d) imagens de MEV por elétrons retroespalhados mostrando a densificação de E-ref; (e, f, g, h) idem para o geopolímero do tipo E à base de aluminossilicato sol-gel puro (E-AIS-100).170

Figura 6.13 – Representação esquemática comparando os processos de ativação alcalina do aluminossilicato sol-gel e do metacaulim.171

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Proporção, em massa, e quantidade de reagentes para a preparação de 100 g da solução alcalina $\text{Na}_2\text{O}.1,5\text{SiO}_2.11\text{H}_2\text{O}$	82
Tabela 5.1 – Composição química por fluorescência de raios X do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).	97
Tabela 5.2 – Superfície específica BET, diâmetro médio dos poros até 100 nm, volume de gás adsorvido nessa faixa medidos por meio de adsorção gasosa, e massa saturada em água do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).	104
Tabela 5.3 – Teores de estrutura amorfa e composição de fases do metacaulim (MC) e da cinza de casca de arroz (CCA) estimados usando o refinamento de Rietveld. A identificação dos arquivos cristalográficos (banco de dados COD) e os parâmetros de refinamento também são indicados.	108
Tabela 5.4 – Distribuição granulométrica do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).	109
Tabela 6.1 – Composição química por fluorescência de raios X do metacaulim (MC) e do aluminossilicato AIS sintetizado por meio do processamento sol-gel.	147
Tabela 6.2 – Densidade real (ρ_r) estimada dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100).	150

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E NOTAÇÕES

2θ – ângulo de difração de Bragg

AIP – isopropóxido de alumínio, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$

AlS – aluminossilicato de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizado via processamento sol-gel

Al(IV) – alumínio assumindo coordenação tetraédrica

Al(V) – alumínio assumindo coordenação intermediária V

Al(VI) – alumínio assumindo coordenação octaédrica

ANN – nitrato de alumínio nona-hidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

ATR – método de reflectância total atenuada adotada na espectroscopia no infravermelho

BET – modelo tipicamente utilizado para determinar área superficial específica de materiais submetidos a análises de adsorção gasosa

BJH – modelo tipicamente utilizado para determinar porosidade e distribuição de tamanho de poros até 100 nm de materiais submetidos a análises de adsorção gasosa

CAC – cimento de aluminato de cálcio

CCA – cinza de casca de arroz

CV – cinza volante

DRX – difração de raios X

EAF – escória de alto-forno

EDS – espectroscopia de raios X por dispersão de energia

EtOH – etanol

FRX – fluorescência de raios X

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MAS RMN – ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico

MC – metacaulim

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MS – módulo (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ou $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) de uma solução de silicato de sódio ou de potássio

Gel de K-A-S-H – estrutura geopolimérica com composição $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Gel de N-A-S-H – estrutura geopolimérica com composição $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

PEG – polietilenoglicol, $\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n\text{OH}$

Pr/Sol – relação em massa de precursor/solução alcalina nas misturas de geopolímero

PVA – álcool polivinílico, $(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n$

$\text{Si}(\text{OEt})_4$ – representação do grupo $\text{Si}-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$

SA – sílica ativa

SMes – sílica mesoporosa sintetizada via processamento sol-gel

SMic – sílica microporosa sintetizada via processamento sol-gel

ρ_a – massa específica da água

ρ_r – densidade real

ρ_{vol} – densidade volumétrica

TEOS – tetraetilortossilano, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Objetivo geral.....	27
2.2. Objetivos específicos.....	27
CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1. Geopolímeros	30
3.1.1. Definição e aplicações	30
3.1.2. Precursores convencionais	32
3.1.3. Aproveitamento de subprodutos agroindustriais e de rejeitos de mineração em precursores de geopolímeros	34
3.1.4. Métodos de preparação dos geopolímeros.....	35
3.2. Parâmetros de dosagem e uso de subprodutos ou rejeitos de mineração na preparação de geopolímeros	38
3.2.1. Efeito do módulo das soluções alcalinas na geopolimerização de precursores convencionais	38
3.2.2. Efeitos da composição dos precursores na eflorescência de geopolímeros	40
3.2.3. Efeitos da relação precursor/solução alcalina e da diluição da solução alcalina na formação dos geopolímeros.....	43
3.3. Métodos de síntese de silicatos e aluminossilicatos	46
3.3.1. Principais métodos de síntese	46
3.3.2. Processamento sol-gel hidrolítico	48
3.3.3. Processamento sol-gel de aluminossilicatos usando sais de alumínio	53
3.4. Síntese sol-gel de aluminossilicatos para a preparação de geopolímeros ou outras aplicações.....	55
3.4.1. Efeito da fonte de alumínio na síntese sol-gel	55

3.4.2.	Influência do teor de água na síntese sol-gel.....	58
3.4.3.	Influência do pH	60
3.4.4.	Influência da relação molar Si/Al.....	61
3.4.5.	Influência do tratamento térmico dos precursores	62
3.5.	Justificativas para os objetivos deste estudo	65
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS	66	
4.1.	Reagentes e materiais comerciais	68
4.2.	Síntese das sílicas e do aluminossilicato via processamento sol-gel	70
4.3.	Caracterização química e microestrutural das matérias-primas.....	75
4.3.1.	Fluorescência de raios X (FRX)	75
4.3.2.	Adsorção gasosa	76
4.3.3.	Teste de saturação de água	76
4.3.4.	Granulometria por espalhamento de feixe de <i>laser</i>	77
4.3.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
4.3.6.	Difração de raios X (DRX).....	78
4.3.7.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	78
4.4.	Dosagem e preparação dos geopolímeros	79
4.4.1.	Composição dos geopolímeros.....	79
4.4.2.	Preparação da solução alcalina	82
4.4.3.	Preparação dos geopolímeros	82
4.5.	Caracterização dos geopolímeros	85
4.5.1.	Resistência à compressão	85
4.5.2.	Estimativa da densidade verdadeira	87
4.5.3.	Porosidade pelo princípio de Arquimedes.....	88
a)	Descrição do procedimento	88
b)	Testes preliminares para temperatura de secagem e volume dos espécimes.....	89
4.5.4.	Ensaio de eflorescência acelerada	91
4.5.5.	Difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	92

4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	92
--	----

CAPÍTULO 5. Efeitos de diferentes tipos de sílicas e aluminossilicato sintetizados via processamento sol-gel nas propriedades estruturais de geopolímeros à base de metacaulim.....93

5.1. Introdução94

5.2. Materiais e métodos97

5.2.1. Matérias-primas	97
5.2.2. Preparação dos geopolímeros	97
a) Composição das misturas	97
b) Moldagem dos geopolímeros.....	100
5.2.3. Caracterização das matérias-primas	100
5.2.4. Caracterização dos geopolímeros	101

5.3. Resultados102

5.3.1. Matérias-primas	102
a) Porosidade e agregação de partículas	102
b) Amorfismo, morfologia e distribuição do tamanho de partículas	106
c) Grupos funcionais	113
5.3.2. Resistência mecânica e porosidade dos geopolímeros	115
5.3.3. Eflorescência acelerada dos geopolímeros	125
5.3.4. Análise microestrutural dos geopolímeros	128

5.4. Conclusões139

CAPÍTULO 6. Efeito do teor de ativador alcalino na geopolimerização de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizado via processamento sol-gel143

6.1. Introdução144

6.2. Materiais e métodos146

6.2.1. Metacaulim e aluminossilicato sintético	146
6.2.2. Preparação dos geopolímeros	147
a) Composição das misturas.....	147

b)	Preparação das soluções alcalinas.....	148
c)	Moldagem dos geopolímeros.....	149
6.2.3.	Caracterização dos geopolímeros	149
6.3.	Resultados	151
6.3.1.	Resistência à compressão e porosidade dos geopolímeros	151
6.3.2.	Eflorescência acelerada dos geopolímeros	155
6.3.3.	Análise microestrutural dos geopolímeros	157
6.4.	Conclusões	173
CAPÍTULO 7.	CONCLUSÕES GERAIS	175
CAPÍTULO 8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	181
PRODUÇÃO ACADÊMICA.....		185
a)	Artigos publicados em periódicos	185
b)	Artigos em submissão.....	185
REFERÊNCIAS.....		186

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Geopolímeros são materiais álcali-ativados com propriedades aglomerantes que têm sido estudados na construção civil (DAVIDOVITS, 2017; GE *et al.*, 2023; SHILAR *et al.*, 2023; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Existem alguns argumentos que justificam as pesquisas sobre geopolímeros. Primeiramente, esses materiais são isentos de clínquer, que é a principal fonte de emissão de CO₂ pela produção dos cimentos Portland comerciais (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS, 2018). Em segundo lugar, os geopolímeros englobam uma ampla faixa de composições que podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas satisfatórias, além de um bom desempenho em meios quimicamente agressivos (ALCAMAND *et al.*, 2018; LAHOTI; TAN; YANG, 2019; LIU *et al.*, 2020; RIAHI *et al.*, 2020; SHILAR *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023). Dessa forma, outras aplicações de geopolímeros têm sido estudadas, tais como membranas para a remoção de corantes e metais pesados em efluentes industriais, substratos para fotocatalise e materiais autolimpantes, estruturas para armazenamento de resíduos radioativos, dentre outras (ASIM *et al.*, 2019; NOVAIS *et al.*, 2018; RASAKI *et al.*, 2019).

Além disso, diversos tipos de subprodutos ou resíduos agroindustriais ou da indústria da mineração podem ser usados para a preparação desses materiais álcali-ativados. Tipicamente, os geopolímeros são obtidos usando um aluminossilicato com baixo teor de cálcio (precursor), sobretudo metacaulim ou cinza volante, e um ativador alcalino (GE *et al.*, 2023; GLASBY *et al.*, 2015; PROVIS, 2018; SHILAR *et al.*, 2023; SINGH; MIDDENDORF, 2020). O processo de consumo dos precursores e de formação das estruturas ligantes é conhecido como geopolimerização (GRANT NORTON; PROVIS, 2020; WAN *et al.*, 2017). Subprodutos ricos em sílica amorfa, como sílica ativa e cinza de casca de arroz, são tipicamente adicionados nas misturas a fim de densificar a microestrutura dos geopolímeros e melhorar suas propriedades mecânicas (HE *et al.*, 2016a; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Recentemente, rejeitos da mineração de ferro e lama vermelha têm sido estudados na produção de geopolímeros (DUAN *et al.*, 2016a, 2016b; HU *et al.*, 2019; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b). Essa área de pesquisa tem crescido cada

vez mais, pois é necessário criar alternativas para o aproveitamento desses resíduos, que são gerados e dispostos em larga escala no meio ambiente (DEFÁVERI *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2021a, 2021b; KRISHNA *et al.*, 2021).

No entanto, ainda há algumas lacunas importantes para a aplicação comercial dos geopolímeros. Em primeiro lugar, estudos ainda têm mensurado a durabilidade dos materiais álcali-ativados em condições reais de serviço (GE *et al.*, 2023; SHILAR *et al.*, 2023). Por exemplo, muitas composições de geopolímeros apresentam eflorescência quando expostas ao ar ou em condições aceleradas, comprometendo sua estética e, potencialmente, sua estabilidade estrutural (LONGHI *et al.*, 2020, 2021, 2022; ZHANG; HE; ZHANG, 2023; ZHANG *et al.*, 2014, 2018). Sílicas com alta finura ou nanosílicas têm sido pesquisadas para ajustar as composições químicas dos precursores naturais e melhorar a estabilidade química dos geopolímeros (DHEYAALDIN *et al.*, 2023; GAO *et al.*, 2014). Teores de 1% a 3% em massa de nanosílica tendem a preencher os poros da matriz, reduzindo a eflorescência dos geopolímeros (SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018). No entanto, esse material possui baixa densidade aparente e elevada tendência de aglomeração de partículas, o que pode dificultar a sua manipulação (BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017). Assim, a obtenção de diferentes sílicas poderia ser estudada de forma a reduzir a aglomeração de partículas. Ao mesmo tempo, Najafi Kani, Allahverdi e Provis (2012) indicaram que a adição de um cimento rico em aluminatos de cálcio poderia ajudar na mitigação da eflorescência. Com base na correlação entre esses estudos, aluminossilicatos com alta finura poderiam ser utilizados para controlar a eflorescência dos geopolímeros, mas essa abordagem ainda não foi encontrada na literatura.

Outra lacuna nas pesquisas sobre geopolímeros seria a padronização de composições adequadas para cada uma das diferentes aplicações estudadas (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; RIAHI *et al.*, 2020). Os precursores convencionais apresentam diferentes fases cristalinas que influenciam a sua composição química e reatividade (AUTEF *et al.*, 2013; GHARZOUNI *et al.*, 2015). Dessa forma, a síntese de aluminossilicatos sem impurezas cristalinas pode ajudar a corrigir a composição dos precursores naturais, visando a obtenção de geopolímeros

com diferentes propriedades (ANDRADE *et al.*, 2023; ZHENG *et al.*, 2009). Além disso, precursores com composições controladas e ajustáveis poderiam ser interessantes em simulações sobre o comportamento de subprodutos ou rejeitos com diferentes fases cristalinas. Isso permitiria um melhor entendimento sobre o papel das fases cristalinas e os efeitos das variações de origem e processamento desses importantes subprodutos na formação de geopolímeros.

Neste contexto, o presente estudo avaliou a síntese de dois tipos de sílicas e um tipo de aluminossilicato para a preparação de geopolímeros. O processamento sol-gel tem sido amplamente utilizado na literatura para a síntese de silicatos ou aluminossilicatos, pois geralmente apresenta rotas de síntese menos complexas e que resultam em materiais homogêneos (CIVIDANES *et al.*, 2010; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; SOUZA *et al.*, 2019, 2021; SOUZA, 2021; HOUMARD *et al.*, 2014; ZHENG *et al.*, 2009). Além disso, as propriedades estruturais desses materiais são modificadas ajustando os parâmetros de síntese sol-gel, tais como tipo de reagentes e solvente, pH da síntese, temperaturas de gelificação e secagem, dentre outros (ABREU *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; FONSECA *et al.*, 2022; MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013; MOTA *et al.*, 2019).

A literatura contém alguns estudos que empregaram o método sol-gel para a síntese de precursores de geopolímeros com composição similar à fase reativa do metacaulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2016, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a, 2016b; ZHENG *et al.*, 2009). Entretanto, a maioria desses estudos focou estritamente nas propriedades estruturais dos geopolímeros, sem analisar o seu comportamento mecânico, porosidade e resistência à eflorescência, por exemplo. Andrade *et al.* (2023) indicaram que geopolímeros à base de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel se endurecem mais lentamente que as amostras à base de metacaulim, mas podem apresentar menor densidade volumétrica com um valor similar de resistência mecânica. Os autores sugeriram que a ativação alcalina do precursor sol-gel poderia se desenvolver a partir dos seus poros internos ('reações intraparticulares'), de forma que as partículas do precursor seriam consumidas de 'dentro para fora' e a

matriz geopolimérica demandaria mais tempo para envolver as partículas residuais vizinhas. Esse mecanismo seria diferente do observado no metacaulim e outros precursores convencionais, nos quais as fases reativas, como a metacaulinita, apresentam baixa porosidade interna e, assim, são mais rapidamente dissolvidas pelo ativador alcalino. Nesse caso, a matriz geopolimérica envolveria externamente as partículas residuais, endurecendo mais rapidamente que os geopolímeros derivados do aluminossilicato sol-gel. Nessa perspectiva, a geopolimerização dos aluminossilicatos sol-gel também poderia ser investigada.

Dessa forma, este estudo pode ser dividido em duas etapas. Na primeira etapa, geopolímeros à base de um metacaulim comercial receberam a adição de duas sílicas com diferentes estruturas e de um aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sintetizado via processamento sol-gel. Os efeitos desses materiais nas propriedades mecânicas, estruturais e na resistência à eflorescência dos geopolímeros foram comparados com os de dois subprodutos ricos em sílica (cinza de casca de arroz e sílica ativa). Na segunda etapa, a geopolimerização de precursores contendo aluminossilicato sol-gel com diferentes teores de ativador alcalino foi avaliada em comparação com a do metacaulim comercial.

Este manuscrito é dividido em oito capítulos, incluindo esta introdução (CAPÍTULO 1). O CAPÍTULO 2 descreve os objetivos geral e específicos deste estudo. O CAPÍTULO 3 contém uma revisão bibliográfica que abrange as pesquisas sobre geopolímeros, as principais rotas de síntese de silicatos e aluminossilicatos via processamento sol-gel e o uso desses materiais para a preparação e estudo de geopolímeros. No CAPÍTULO 4, são descritos os materiais e métodos utilizados para atender aos objetivos geral e específicos. O CAPÍTULO 5 apresenta a primeira parte deste estudo, que envolveu o uso das duas sílicas e do aluminossilicato sol-gel em geopolímeros à base de metacaulim. O CAPÍTULO 6 contém a segunda parte, sobre as propriedades estruturais dos geopolímeros à base do aluminossilicato sintético ativados com diferentes concentrações de solução alcalina. O CAPÍTULO 7 resume as principais conclusões obtidas, tendo em vista os objetivos definidos. Por fim, o CAPÍTULO 8 sugere algumas propostas de pesquisas.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi investigar os efeitos do uso de silicato e aluminossilicato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sintetizados via processamento sol-gel na preparação de geopolímeros à base de um metacaulim comercial, bem como avaliar a ativação alcalina e as propriedades estruturais dos geopolímeros derivados do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito do tipo de sílica sol-gel nas propriedades mecânicas e estruturais dos geopolímeros à base de um metacaulim comercial;
- Analisar a estrutura, a reatividade química e a tendência de agregação de partículas das duas sílicas sol-gel em comparação a subprodutos ricos em sílica (cinza de casca de arroz e sílica ativa);
- Avaliar a estrutura, a reatividade química e a tendência de agregação de partículas do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel em comparação às sílicas sol-gel e aos subprodutos ricos em sílica;
- Investigar o efeito da diluição da solução alcalina na reatividade dos materiais sol-gel em geopolímeros à base de metacaulim;
- Estudar o efeito do teor de substituição do aluminossilicato sol-gel na geopolimerização do metacaulim comercial;
- Analisar o efeito da quantidade de ativador alcalino na geopolimerização do aluminossilicato sol-gel puro e do metacaulim;

- Avaliar e comparar as propriedades estruturais dos geopolímeros à base do aluminossilicato sol-gel puro e do metacaulim.

CAPÍTULO 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica é composta por cinco partes. O item 3.1 aborda as principais propriedades e possíveis aplicações dos geopolímeros, suas matérias-primas convencionais e os principais métodos de preparação, além do aproveitamento de diferentes subprodutos agroindustriais e rejeitos de mineração. Em seguida, o item 3.2 descreve alguns parâmetros de dosagens de geopolímeros, como a composição dos precursores convencionais, módulo e concentração do ativador alcalino, relação molar Na/Al e relação precursor/solução alcalina das misturas. Além disso, essa seção pretende contextualizar como a síntese de silicatos e aluminossilicatos poderia contribuir para um melhor entendimento sobre a microestrutura e as propriedades dos geopolímeros.

Então, alguns métodos de síntese de aluminossilicatos são apresentados, com ênfase no processamento sol-gel (item 3.3). Posteriormente, o item 3.4 cita alguns estudos sobre geopolímeros à base de aluminossilicatos sol-gel. Por fim, o item **Erro! Fonte de referência não encontrada.** faz breves considerações e propõe pesquisas que poderiam contribuir para o uso de materiais sol-gel em geopolímeros.

3.1. Geopolímeros

Este item apresenta inicialmente a definição usual de geopolímero e suas possíveis aplicações. Em seguida, são revisadas as suas principais matérias-primas (precursores convencionais). A terceira parte descreve o possível aproveitamento de subprodutos agroindustriais e de rejeitos de mineração na fabricação de geopolímeros. O último subitem resume os principais métodos de preparação dos geopolímeros.

3.1.1. Definição e aplicações

Geopolímeros podem ser definidos como materiais álcali-ativados com baixo teor de cálcio obtidos a partir de um aluminossilicato (precursor) e um ativador alcalino (DAVIDOVITS, 2017; PROVIS, 2018). Esses materiais podem ser considerados uma cerâmica ou um ‘polímero inorgânico’ de composição química variável $M_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$, em que M é um metal alcalino (sobretudo Na e K) (CATAURO *et al.*, 2017; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Tipicamente, os geopolímeros possuem uma estrutura tridimensional amorfa ou nanocristalina e são constituídos por ligações químicas Si-O-Si(Al) na forma de longas cadeias de sílica e alumina tetraédricas (SiO_4 e AlO_4) (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS, 2014; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015).

A carga elétrica negativa da alumina tetraédrica é estabilizada pelos cátions alcalinos (Na^+ ou K^+), que se distribuem ao longo da estrutura (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). Moléculas de água combinadas aos cátions alcalinos podem ser capturadas no interior desta estrutura, além de preencherem o volume dos poros (LAHOTI; TAN; YANG, 2019). A Figura 3.1 ilustra essa estrutura geopolimérica, que pode ser denominada gel de N-A-S-H ou K-A-S-H, dependendo se o cátion alcalino é Na^+ ou K^+ , respectivamente (PALOMO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017). Neste estudo, os termos estrutura geopolimérica ou estrutura ligante também são usados para se referir aos géis de N-A-S-H ou K-A-S-H. Por sua vez, os termos matriz geopolimérica ou microestrutura

serão usados para se referir a todo o sistema formado pela estrutura ligante, partículas não reagidas oriundas do precursor e macroporos.

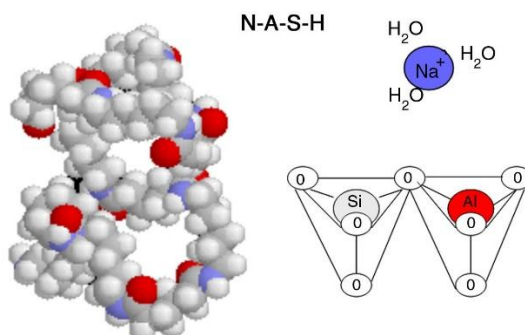


Figura 3.1 – Representação esquemática da estrutura atômica do gel de N-A-S-H (adaptado de Palomo *et al.*, 2014).

Dependendo da composição, os geopolímeros podem desenvolver resistência mecânica satisfatória com poucas horas de cura e boa estabilidade química em ambientes quimicamente agressivos ou em temperaturas elevadas, possuindo, assim, diferentes aplicações possíveis na engenharia (ALCAMAND *et al.*, 2018; GE *et al.*, 2023; LAHOTI; TAN; YANG, 2019; LIU *et al.*, 2020; SHILAR *et al.*, 2023; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b). Esses materiais são livres de clínquer, que é o composto ativo dos cimentos Portland comerciais e o principal responsável pela emissão de CO₂ nas indústrias cimenteiras (PROVIS, 2018; SINGH; MIDDENDORF, 2020).

O uso de concreto geopolimérico pré-moldado ou moldado *in situ* para edificações ou pavimentações de vias urbanas, rodovias e aeroportos tem sido relatado em alguns países, como a Austrália e Rússia (ALVARENGA, 2018; GLASBY *et al.*, 2015; PROVIS, 2018). Além disso, blocos para alvenaria ou pisos também podem ser moldados a partir de geopolímeros (MADANI *et al.*, 2020). Contudo, como detalhado no subitem 3.2.2, muitas dosagens de geopolímeros podem ser suscetíveis a uma patologia conhecida como eflorescência (LONGHI *et al.*, 2020, 2022; ZHANG; HE; ZHANG, 2023; ZHANG *et al.*, 2014). Dessa forma, alguns ajustes nas dosagens de geopolímeros têm sido estudados para mitigar essa patologia, conforme será descrito adiante (LONGHI *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

Devido às suas características e composição química, a estrutura geopolimérica é comumente comparada a zeólitas desorganizadas (HE *et al.*, 2012; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Assim, os geopolímeros têm sido estudados como substrato para tratamento de águas residuais e remoção de corantes ou metais pesados (NOVAIS *et al.*, 2018; RASAKI *et al.*, 2019). Sob condições específicas de cura (como tratamento hidrotermal), esses materiais podem ser cristalizados em zeólitas, aumentando a sua capacidade de adsorção de poluentes (HE *et al.*, 2013; PAPA *et al.*, 2018). Ademais, os geopolímeros têm sido estudados como suporte para materiais fotocatalíticos com propriedades autolimpantes (ASIM *et al.*, 2019; SINGH; MIDDENDORF, 2020).

3.1.2. Precursores convencionais

Os principais precursores de geopolímeros são o metacaulim (MC) e a cinza volante (PALOMO *et al.*, 2014; PROVIS, 2014; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Escórias de alto-forno podem ser utilizadas para a produção de materiais álcali-ativados ricos em cálcio, que possuem uma estrutura atômica diferente dos geopolímeros, apesar de algumas propriedades serem similares (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015). Ainda assim, diversos estudos têm adicionado escória de alto-forno em cinza volante ou metacaulim para a preparação dos geopolímeros (MERMERDAŞ; İPEK; MAHMOOD, 2021; ZHANG *et al.*, 2014).

O MC é obtido por meio da calcinação de argilas do tipo caulim em temperaturas entre 600°C e 800°C, que promove a transformação da fase caulinita – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – em uma estrutura amorfa e quimicamente reativa, conhecida como metacaulinita – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (LIU *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2012). Devido a essa reatividade, o MC é comumente utilizado para a confecção de geopolímeros (RIAH *et al.*, 2020; SHILAR *et al.*, 2023; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Contudo, esse material também contém diversas fases cristalinas oriundas das argilas calcinadas, conforme ilustrado pela Figura 3.2. Em geral, o MC apresenta DRX com um halo difuso característico da metacaulinita, além de quartzo, muscovita, anatásio, hematita e caulinita residual, dentre outras fases minoritárias (AUTEF *et al.*, 2013; NOVAIS *et al.*, 2018; TIRONI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020).

Essas fases tendem a ser inertes, mas podem densificar a microestrutura pelo efeito fíler (COSTA, 2020; COSTA *et al.*, 2021; RIAHI *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2016). Contudo, a matriz dos geopolímeros se torna heterogênea, o que pode dificultar a sua caracterização microestrutural (AUTEF *et al.*, 2013; CATAURO *et al.*, 2017; KLJAJEVIĆ *et al.*, 2017).

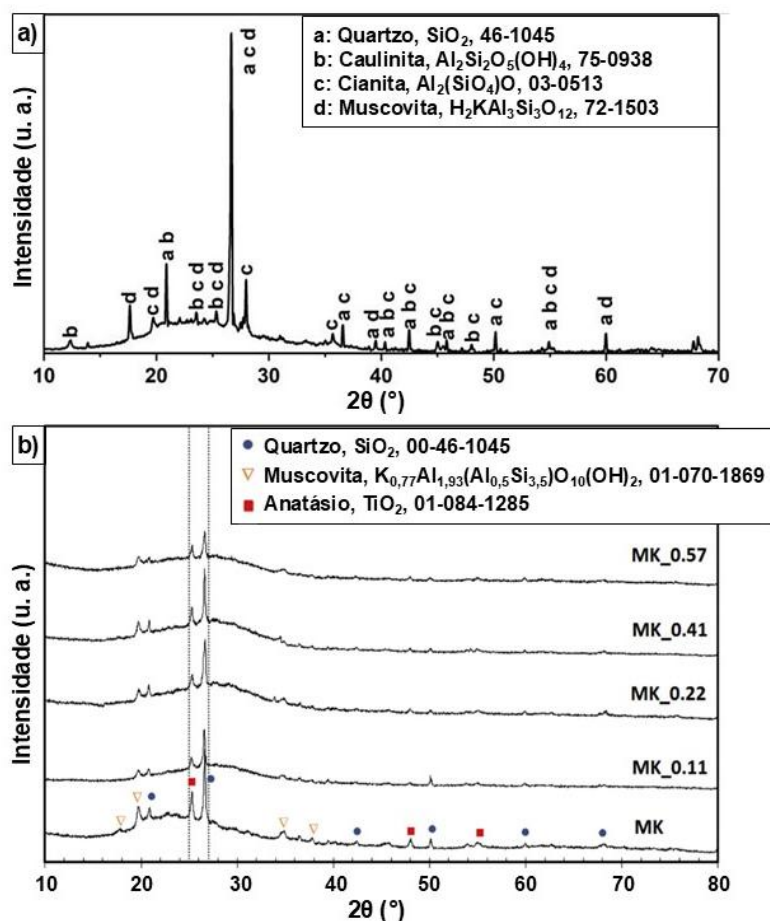


Figura 3.2 – (a) Difratoograma de raios X (DRX) com fonte de cobre de um metacaulim adaptado do estudo de Liu *et al.* (2020), e (b) padrões de DRX de um metacaulim (MK) e de geopolímeros obtidos com diferentes formulações (MK_‘número’) adaptados de Novais *et al.* (2018).

A cinza volante também é um precursor muito utilizado no preparo de geopolímeros (LAHOTI; TAN; YANG, 2019; NOVAIS *et al.*, 2018; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b). Esse material é um subproduto de indústrias termoeletricas, comumente aproveitado como adição em cimentos Portland na construção civil (MEDEIROS-JUNIOR; LIMA, 2016; PROVIS, 2018). Tipicamente, a cinza volante é majoritariamente amorfa e possui partículas esféricas, que demandam menor

consumo de solução alcalina que o MC, favorecendo a produção de geopolímeros (DUXSON *et al.*, 2007). Por outro lado, esse material pode ter composição química muito variável, maior teor de fases cristalinas e partículas com estrutura mais heterogênea em comparação com o MC (GRANT NORTON; PROVIS, 2020; ZHANG *et al.*, 2017).

3.1.3. Aproveitamento de subprodutos agroindustriais e de rejeitos de mineração em precursores de geopolímeros

Uma das principais justificativas para o desenvolvimento de geopolímeros para a construção civil é o aproveitamento de diversos tipos de subprodutos agroindustriais ou de rejeitos de mineração (PROVIS, 2018). A disposição adequada desses resíduos tem recebido especial interesse em diversas pesquisas no Brasil (CARVALHO *et al.*, 2023; COSTA *et al.*, 2021; DEFÁVERI *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2021a, 2021b).

Subprodutos agroindustriais ricos em sílica amorfa, como sílica ativa e cinza de casca de arroz, podem ser adicionados ao metacaulim ou cinza volante (COSTA, 2020; HE *et al.*, 2016a; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Isto permite aumentar o teor de sílica das misturas, influenciando algumas propriedades dos geopolímeros, como será descrito no item 3.2. Ademais, rejeitos da mineração de ferro e lama vermelha têm sido estudados na obtenção de geopolímeros com boas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e capacidade de adsorção de metais pesados em águas residuais (DEFÁVERI *et al.*, 2019; DUAN *et al.*, 2016a, 2016b; HERTEL; PONTIKES, 2020; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b). Contudo, a composição química, a cristalinidade e a reatividade desses materiais variam em função do local de origem e das condições de processamento (FAPOHUNDA; AKINBILE; SHITTU, 2017; HERTEL; PONTIKES, 2020; SIDDIQUE, 2011).

A cinza de casca de arroz, por exemplo, pode ser um material amorfo ou parcialmente cristalizado em estruturas de cristobalita ou tridimita, que são

polimorfos da sílica (SiO_2) (SHINOHARA; KOHYAMA, 2004). Os rejeitos de mineração, por sua vez, podem ser constituídos por argilominerais e várias fases cristalinas, tais como quartzo, hematita, goethita e chamosita (DEFÁVERI *et al.*, 2019; FIGUEIREDO *et al.*, 2021a). Além disso, estudos apontam para diferentes teores ótimos de adição de lama vermelha em geopolímeros à base de cinza volante (HU *et al.*, 2019; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b).

Dessa forma, geopolímeros com composições similares podem ter propriedades diferentes em função das fases cristalinas oriundas dos precursores. Nesse contexto, a síntese de precursores com teores controlados de Si, Al e Fe pode ser uma estratégia para melhor compreender os efeitos das composições químicas dos precursores na geopolimerização.

3.1.4. Métodos de preparação dos geopolímeros

Tipicamente, os geopolímeros são obtidos usando um precursor e um ativador alcalino no estado líquido ou sólido. O método de preparação a partir de uma solução alcalina aquosa é conhecido como *two part mix* e tem sido empregado extensivamente na literatura (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; SHILAR *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023). Os principais exemplos são soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) em concentrações elevadas (≈ 8 a 12 M) ou soluções de silicato de sódio ou potássio (GAO *et al.*, 2014; SINGH; MIDDENDORF, 2020).

Após a mistura com a solução alcalina, o precursor se dissocia em espécies de sílica e alumina, que sofrem hidrólise e condensação (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS, 2014). Com o tempo de reação, as estruturas geopoliméricas são formadas e aumentam a viscosidade da mistura até endurecer completamente (PROVIS; PALOMO; SHI, 2015). Esse processo é denominado geopolimerização e pode ser comparado com os mecanismos de gelificação no processamento sol-gel (ver item 3.3) (GRANT NORTON; PROVIS, 2020). A principal vantagem das soluções alcalinas é reagir rapidamente com os precursores, formando geopolímeros com

microestrutura densa e alta resistência mecânica inicial (GAO *et al.*, 2014; RIAHI *et al.*, 2020; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Contudo, as soluções alcalinas são corrosivas, o que exige cuidados em sua manipulação e é um desafio para a sua aplicação em larga escala (PROVIS, 2018).

O emprego do ativador alcalino no estado sólido tem sido estudado recentemente e é conhecido como método *one part mix* (FIGUEIREDO *et al.*, 2021b; LUUKKONEN *et al.*, 2018; ZHANG; LIU; WU, 2021). Os principais ativadores sólidos são silicatos de sódio em pó com ou sem adição de NaOH em lentilhas, hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 , hidróxido de lítio (LiOH) ou carbonato de potássio (K_2CO_3) (ASKARIAN *et al.*, 2019). Neste método, o ativador alcalino e o precursor são misturados a seco, em temperatura ambiente ou em fornos elétricos a até 800°C , e depois recebem a adição de água (FIGUEIREDO *et al.*, 2021b; YE *et al.*, 2017).

Então, a dissociação dos cátions alcalinos e as reações de geopolimerização ocorrem simultaneamente durante o endurecimento da mistura (ZHANG; LIU; WU, 2021). A principal vantagem desse método é evitar o uso e o armazenamento de soluções corrosivas (PROVIS, 2018). Contudo, a taxa de geopolimerização e o ganho de resistência mecânica tendem a ser mais lentos em comparação ao método *two part mix* (ASKARIAN *et al.*, 2019; ZHANG; LIU; WU, 2021). Assim, estudos têm sido feitos para melhorar o desempenho do método *one part mix* (ZHANG; LIU; WU, 2021).

Além disso, outras pesquisas têm avaliado a obtenção de geopolímeros usando soluções ácidas, como ácido fosfórico (H_3PO_4) ao invés de ativadores alcalinos. Esse processo de mistura pode resultar em geopolímeros ácido-ativados com estrutura atômica muito diferente das descritas no subitem 3.1.3, mas podem melhorar as propriedades dielétricas e térmicas obtidas (CARVALHO *et al.*, 2023; HE *et al.*, 2016b).

Dessa forma, diferentes métodos de mistura têm sido propostos a fim de facilitar a manipulação de reagentes, reduzir impactos ambientais e otimizar as propriedades

dos geopolímeros obtidos. Ainda assim, a mistura *two part mix* tem sido mais citada na literatura e será o objeto principal desta revisão.

3.2. Parâmetros de dosagem e uso de subprodutos ou rejeitos de mineração na preparação de geopolímeros

Este item aborda os principais parâmetros de dosagens de geopolímeros e seus efeitos na microestrutura, resistência mecânica e suscetibilidade à eflorescência. O primeiro subitem discute o papel do módulo da solução alcalina. A segunda parte descreve os efeitos da composição química dos precursores e do teor de ativador alcalino na eflorescência dos geopolímeros obtidos. O terceiro subitem examina os efeitos da adição de subprodutos, do aumento da relação precursor/solução alcalina e da diluição da solução alcalina.

3.2.1. Efeito do módulo das soluções alcalinas na geopolimerização de precursores convencionais

Conforme o subitem 3.1.1, os geopolímeros são usualmente compostos por $M_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$, em que M é um metal alcalino, sobretudo Na ou K. As relações molares Si/Na (ou Si/K) e SiO_2/Al_2O_3 interferem no ordenamento atômico, nas propriedades mecânicas e na estabilidade química dos geopolímeros. Considerando a composição da metacaulinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), um geopolímero à base de metacaulim e solução de NaOH tem uma razão SiO_2/Al_2O_3 em torno de 2 (FLETCHER *et al.*, 2005; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). Geopolímeros com essa composição tendem a cristalizar em núcleos de zeólitas e possuem resistência mecânica insuficiente para fins estruturais (HE *et al.*, 2012; WAN *et al.*, 2017).

Dessa forma, geopolímeros para fins estruturais devem possuir relação molar SiO_2/Al_2O_3 acima de 2, o que pode ser feito utilizando soluções alcalinas de silicato de sódio ou de potássio ao invés de soluções puras de NaOH ou KOH (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). As principais funções dos silicatos de sódio ou de potássio são estimular a dissolução do precursor e fornecer sílica extra para as reações de geopolimerização (DUXSON *et al.*, 2005; GAO *et al.*, 2014). O

acréscimo de ligações químicas Si-O-Si na estrutura do gel N-A-S-H tende a aumentar a sua resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2017).

Nesse contexto, um parâmetro usado nas dosagens de geopolímeros é a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (ou $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$) da solução alcalina, que é denominada módulo da solução (GAO *et al.*, 2014; WAN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017). Wan *et al.* (2017) variaram a relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de geopolímeros à base de metacaulim usando soluções de silicato de sódio com diferentes módulos. Todas as amostras tiveram relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1 e relação precursor/solução alcalina (Pr/Sol) de 1,12 g/mL. A Figura 3.3 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que indicaram mudanças na microestrutura dos geopolímeros em função da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O geopolímero com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2 apresentou diversos núcleos de zeólitas A. Por outro lado, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4 resultou em uma matriz geopolimérica mais compacta e com maior teor de estrutura ligante do que as outras composições. Dessa forma, essa formulação também obteve a maior resistência à compressão aos 7 dias (36,8 MPa). Nas amostras com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 4, o excesso de silicato de sódio originou estruturas secundárias ao invés das estruturas geopoliméricas, o que diminuiu a resistência à compressão.

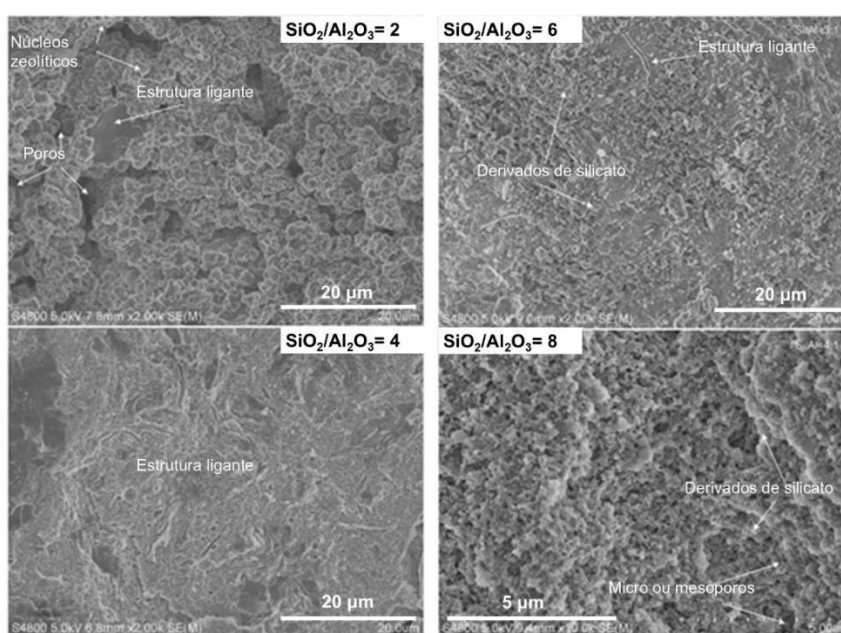


Figura 3.3 – Imagens de MEV de geopolímeros à base de metacaulim e solução de NaOH (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$) ou soluções de silicato de sódio (relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 4 e 8) após cura por 6 horas a 60°C e 7 dias em temperatura ambiente (adaptado de Wan *et al.*, 2017).

Gao *et al.* (2014) estudaram geopolímeros à base de metacaulim usando soluções alcalinas com módulo entre 1 e 2. O uso da solução com módulo 1,5 tornou a microestrutura do geopolímero mais homogênea e compacta, resultando em maior resistência à compressão aos 60 dias (≈ 65 MPa) em comparação com o uso de silicato de sódio de módulo 1 (≈ 52 MPa). No entanto, as soluções alcalinas com módulos de 1,75 e 2 apresentaram alta viscosidade, o que prejudicou a trabalhabilidade das misturas e o consumo do metacaulim, formando geopolímeros com resistência aos 60 dias em torno de 50 MPa e 44 MPa, respectivamente. Com base nesses estudos, o uso de soluções de silicato de sódio com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 1,5 seria adequado para a obtenção de geopolímeros.

3.2.2. Efeitos da composição dos precursores na eflorescência de geopolímeros

A relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um fator importante para a estabilidade química dos geopolímeros (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). O excesso de cátions Na^+ tende a reagir tardiamente com a estrutura ligante do geopolímero, o que pode degradá-lo em idades avançadas de cura (ZHANG *et al.*, 2017). Além disso, no processo conhecido como eflorescência, os cátions livres de Na^+ ou K^+ tendem a migrar para a superfície das amostras expostas ao ar atmosférico, formando precipitados brancos de carbonato ou bicarbonato de sódio (ou potássio) (HE *et al.*, 2016a; LONGHI *et al.*, 2020). Essa patologia pode comprometer a estética, a resistência mecânica e os parâmetros de durabilidade do geopolímero obtido (ZHANG *et al.*, 2018).

De acordo com a composição teórica do gel de N-A-S-H (ver Figura 3.1), a carga negativa de cada alumina tetraédrica seria estabilizada por um cátion alcalino (PALOMO *et al.*, 2014; DUXSON *et al.*, 2007). Assim, a relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,0 seria estequiométrica para a ativação alcalina dos aluminossilicatos (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). No entanto, geopolímeros com relação $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor ou igual a 1,0 também são suscetíveis à eflorescência, como evidenciado pelos ensaios que aceleram essa patologia (ZHANG *et al.*, 2018).

Conforme a Figura 3.4, um dos ensaios consiste em colocar as amostras de geopolímero sobre um filme de água com 1 mm a 5 mm de espessura, enquanto a sua superfície superior é exposta à atmosfera (LONGHI *et al.*, 2020, 2021; ZHANG *et al.*, 2014). Outro teste consiste em inserir amostras trituradas em água e, então, medir o pH da suspensão e a concentração de Na^+ ou K^+ lixiviado (SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018).

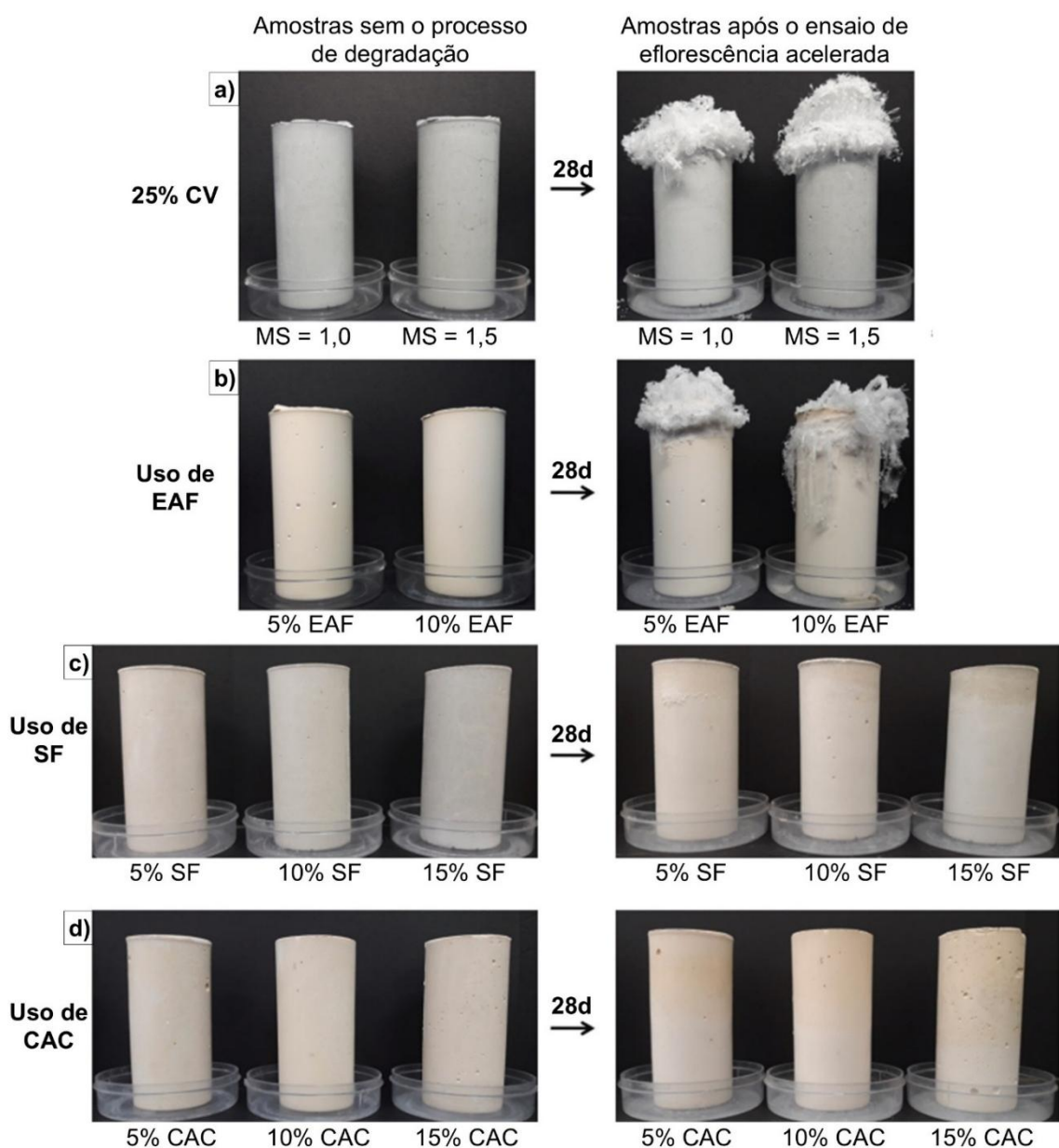


Figura 3.4 – Ensaio de eflorescência acelerada em geopolímeros à base de metacaulim com 28 dias de cura, colocados em um filme de água de 5 mm durante 28 dias, analisando: (a) o efeito do módulo da solução de silicato de sódio (MS) em amostras com 25% de cinza volante (CV); (b), (c) e (d) os efeitos dos teores de escória de alto-forno (EAF), sílica ativa (SA) e cimento de aluminato de cálcio (CAC), respectivamente (adaptado de Longhi *et al.*, 2021).

Longhi *et al.* (2021) analisaram diferentes estratégias para mitigar a eflorescência de geopolímeros à base de metacaulim. Os autores concluíram que a solução de silicato de sódio com módulo de 1,50 estimulou a densificação da matriz, resultando em geopolímeros com menor eflorescência. De acordo com esse estudo, a substituição parcial do metacaulim por cinza volante ou escória de alto-forno não reduziu a eflorescência (Figura 3.4a-b), enquanto o uso de sílica ativa e de cimento de aluminato de cálcio poderia mitigar consideravelmente essa patologia (Figura 3.4c-d).

Os autores indicaram que a adição de sílica ativa reduziu a absorção de água e a lixiviação de álcalis dos geopolímeros, inibindo a difusão dos cátions de Na^+ livres responsáveis pela eflorescência. Por outro lado, as amostras contendo cimento de aluminato de cálcio (CAC) apresentaram maior absorção de água e lixiviação de álcalis em comparação com as amostras de referência. De acordo com Longhi *et al.* (2021), a adição do CAC poderia aumentar a solubilidade dos carbonatos de sódio formados nos poros dos geopolímeros, o que explicaria a redução da eflorescência visível.

Najafi Kani, Allahverdi e Provis (2012) concluíram que o uso de CAC pode mitigar a eflorescência de geopolímeros à base de uma pozolana natural do tipo pumicita. Os autores argumentaram que a dissolução desse cimento aumentaria a incorporação das estruturas de alumina na estrutura geopolimérica, reduzindo o teor de álcalis livres.

Outra estratégia para mitigar a eflorescência é o uso de nanosílicas. Estudos indicam que teores entre 1% e 3% de nanosílicas podem aumentar o ganho de resistência mecânica dos geopolímeros até 3 dias de cura, além de reduzir suas eflorescências aceleradas (DHEYAALDIN *et al.*, 2023; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018). Esse comportamento pode ser atribuído aos efeitos fíler e de nucleação heterogênea propiciados pelas finas partículas de sílica, o que estimula a geopolimerização e densifica a microestrutura obtida (SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018). Contudo, as nanosílicas possuem baixa densidade aparente e elevada

tendência de agregação de partículas, o que é um desafio para a correta dispersão desses materiais nas misturas (DHEYAALDIN *et al.*, 2023).

Neste contexto, a síntese de sílicas com menor tendência de agregação pode ser interessante para mitigar a eflorescência de geopolímeros. Além disso, aluminossilicatos de alta finura também poderiam fornecer estruturas extras de alumina para a estabilização dos álcalis livres na matriz, mas essa abordagem não foi encontrada na literatura consultada por esta revisão bibliográfica.

3.2.3. Efeitos da relação precursor/solução alcalina e da diluição da solução alcalina na formação dos geopolímeros

Subprodutos ricos em sílica amorfa, como sílica ativa, cinza de casca de arroz e nanosílica comercial, são frequentemente adicionados para melhorar as propriedades mecânicas e diminuir a permeabilidade e a suscetibilidade à eflorescência dos geopolímeros (FLETCHER *et al.*, 2005; HE *et al.*, 2016a; JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LONGHI *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2020). Isso evita o uso de soluções alcalinas com módulos acima de 1,50, que possuem alta viscosidade e podem prejudicar a homogeneização das pastas geopoliméricas (GAO *et al.*, 2014; WELDES; LANGE, 1969). No entanto, a trabalhabilidade das misturas também pode ser afetada pelo aumento da relação precursor/solução alcalina (Pr/Sol) (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). Ademais, as partículas de metacaulim e de sílica ativa podem reagir em taxas diferentes no meio alcalino, resultando em estruturas secundárias que podem afetar o comportamento mecânico e a estabilidade química dos geopolímeros obtidos (FLETCHER *et al.*, 2005; HE *et al.*, 2016a).

He *et al.* (2016a) estudaram a adição de sílica ativa (SA) em geopolímeros à base de metacaulim com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 4 e 8 usando uma solução de silicato de potássio. Os autores concluíram que a SA foi mais reativa em meio alcalino do que o metacaulim, o que favoreceu a formação de uma estrutura rica em sílica de composição variável ($\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O--H}_2\text{O}$) e aumentou a concentração de

partículas não reagidas de metacaulim. As partículas residuais de SA poderiam preencher os poros vazios, tornando a microestrutura dos geopolímeros mais compacta. No entanto, o geopolímero com excesso de SA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 8) foi mais suscetível à eflorescência, o que foi atribuído ao excesso de cátions K^+ livres na matriz provocado pelo menor consumo de metacaulim.

Juengsuwattananon *et al.* (2019) produziram uma ampla faixa de composições de geopolímeros utilizando metacaulim, cinza de casca de arroz (CCA) e soluções de silicato de sódio com diferentes relações Pr/Sol. Para facilitar a compreensão do texto, as relações líquido/sólido informadas nesse estudo foram invertidas e descritas como relações Pr/Sol. Os autores notaram que o geopolímero à base de metacaulim com CCA, produzido com relação Pr/Sol de 0,96 e relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4,0, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,0 e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 10, apresentou microestrutura mais homogênea e compacta, além da maior resistência à compressão aos 28 dias dentre as amostras estudadas (em torno de 78 MPa).

Por outro lado, os geopolímeros com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 5,0 e 7,0 demandaram teores excessivos de cinza de casca de arroz, o que aumentou a relação Pr/Sol das misturas para em torno de 1,20, prejudicando a sua trabalhabilidade e a resistência à compressão. Para compensar esse aumento da relação Pr/Sol, algumas amostras foram preparadas usando soluções alcalinas diluídas (razão $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 15 a 20). Apesar da melhoria na trabalhabilidade, os autores indicaram que a diluição excessiva da solução alcalina reduziu o consumo de metacaulim e CCA, resultando em matrizes geopoliméricas porosas e com baixa resistência à compressão.

Liu *et al.* (2020) estudaram geopolímeros à base de metacaulim contendo diferentes teores de CCA, com relação Pr/Sol de 1,33 e solução de silicato de sódio com módulo de 1,50 aparentemente diluída em água. A amostra de referência obteve resistência à compressão aos 28 dias em torno de 45 MPa, e a substituição por 15% de CCA aumentou esse valor para cerca de 57 MPa. Os autores também indicaram que o uso de CCA melhorou a estabilidade térmica dos geopolímeros obtidos.

Costa (2020) e Costa *et al.* (2021) estudaram geopolímeros à base de metacaulim com 15% de substituição por CCA e pó de quartzo moído. As amostras foram preparadas com relação molar Na/Al de 1,0 e com relação Pr/Sol entre 0,75 e 0,88, usando uma mistura de silicato de sódio e solução de NaOH 8M. A CCA mostrou reatividade química em meio alcalino, enquanto o pó de quartzo apresentou efeito fíler considerável em pastas de cimento. Apesar dessas diferenças, os dois materiais exerceram pouca influência na resistência à compressão dos geopolímeros. Assim, os autores sugeriram que a redução no teor de metacaulim nos geopolímeros foi compensada pelo efeito fíler promovido pelas partículas de sílica não reagidas.

Zhang *et al.* (2023) estudaram o efeito da adição de SA em geopolímeros à base de cinza volante com escória de alto-forno. Os autores indicaram que a resistência à compressão aos 7 dias da amostra de referência foi em torno de 53 MPa, contra 41 MPa da amostra com 20% de SA. Contudo, a resistência aos 28 dias desse geopolímero aumentou consideravelmente e atingiu quase 64 MPa, superior ao valor de 59 MPa da amostra de referência. Segundo os autores, as partículas de SA poderiam interferir na geopolimerização da cinza volante e da escória, retardando o ganho de resistência mecânica.

Assim, o uso de diversos subprodutos pode ser importante para melhorar as propriedades estruturais dos geopolímeros, além de criar alternativas para o necessário aproveitamento desses resíduos. Contudo, as variações nas composições químicas desses materiais podem interferir na sua reatividade e dificultar o entendimento sobre o seu papel na formação de geopolímeros. Os parâmetros de dosagens também podem afetar o comportamento dos subprodutos adicionados aos precursores. Nesse contexto, os próximos itens abordam estudos sobre a síntese de silicatos e aluminossilicatos com composição química controlada e o uso desses materiais para a preparação de geopolímeros.

3.3. Métodos de síntese de silicatos e aluminossilicatos

Com base nos itens anteriores, materiais sintéticos com composições químicas controladas podem ser úteis para estudar a formação e as propriedades de geopolímeros ou para melhorar o desempenho das amostras à base de precursores convencionais. Nesse contexto, o primeiro subitem aborda alguns métodos de síntese de silicatos e aluminossilicatos, com ênfase no processamento sol-gel. O segundo subitem resume os mecanismos de síntese sol-gel e as principais etapas de pós-tratamento, com foco na obtenção de silicatos. O terceiro subitem trata da síntese sol-gel de aluminossilicatos usando sais de alumínio como reagentes.

3.3.1. Principais métodos de síntese

Um dos métodos para a produção de materiais cerâmicos consiste em reações no estado sólido ou fusão das matérias-primas. No caso dos aluminossilicatos, os reagentes podem ser partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ misturadas com sílica ou argilominerais, por exemplo (SULE; SIGALAS, 2018; WU *et al.*, 2020). Tipicamente, são necessárias temperaturas na ordem de 1500°C a 1700°C (YU *et al.*, 2014). Contudo, as reações no estado sólido são favorecidas nas interfaces e nos contornos de grãos, mas tendem a ser limitadas no interior das partículas, o que pode originar um produto heterogêneo e sem controle do tamanho e morfologia das partículas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Assim, matérias-primas muito finas, com partículas micrométricas ou até menores que 1 μm , seriam necessárias para a formação de cerâmicas homogêneas (YU *et al.*, 2014).

Além disso, técnicas não convencionais de síntese por fusão ou reações no estado sólido têm sido estudadas, como a sinterização por plasma (*spark plasma sintering*, SPS) e deposição a laser (*directed laser deposition*, DLD) (SULE; SIGALAS, 2018; WU *et al.*, 2020). A principal vantagem desses métodos é o intervalo de tempo relativamente curto de síntese, que pode ser inferior a uma hora (SULE; SIGALAS, 2018; WU *et al.*, 2020).

Outros métodos consistem em dissolver os reagentes em solução e promover as reações químicas até a formação de um precipitado ou gel, que podem ser submetidos a um tratamento térmico posterior para a obtenção do material desejado. Os dois principais exemplos são conhecidos como coprecipitação e processamento sol-gel (BOBKOVA *et al.*, 1998; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). As reações em solução podem facilitar o controle da composição química e da microestrutura das cerâmicas obtidas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Além disso, as temperaturas de tratamento térmico podem ser menores do que as temperaturas de fusão ou reações no estado sólido (CIVIDANES *et al.*, 2010). No entanto, o tempo de reação pode ser relativamente longo, como 24 horas, alguns dias ou semanas, dependendo das condições de síntese (ANDRADE, 2019; SOUZA *et al.*, 2021; HOUMARD *et al.*, 2014).

O método de coprecipitação pode ser empregado para a síntese de aluminossilicatos precursores de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e até de geopolímeros. Os principais reagentes são silicatos de sódio em pó ou em solução e um sal solúvel de Al, como cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de alumínio hexahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou aluminato de sódio (NaAlO_2) (BOBKOVA *et al.*, 1998; SANAD *et al.*, 2012; SATO; SHIOTA; TAKAOKA, 2020). As reações tipicamente ocorrem em solução aquosa, sob temperatura ambiente ou em torno de 70°C , até a formação de um precipitado, que pode sofrer um tratamento térmico posterior (BOBKOVA *et al.*, 1998; SANAD *et al.*, 2012; SATO; SHIOTA; TAKAOKA, 2020). Os aluminossilicatos formados por coprecipitação podem apresentar boa homogeneidade e partículas dispersas com tamanho abaixo de $1\ \mu\text{m}$ (BOBKOVA *et al.*, 1998; MENG *et al.*, 2014).

Ainda assim, a síntese de materiais cerâmicos pela tecnologia sol-gel tem sido mais citada na literatura (CIVIDANES *et al.*, 2010; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). O processamento sol-gel é utilizado em diversos estudos, incluindo a síntese de vidros bioativos para aplicações biomédicas, sílica nanoestruturada para membranas adsorventes, nanocompósitos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ para fotocatalise e ferro-silicatos para suporte/catalise na síntese de nanotubos de carbono, dentre outros (ABREU *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2019, 2021; SANTOS *et al.*, 2019; FONSECA *et al.*, 2022;

MOTA *et al.*, 2019; PALHARES *et al.*, 2020). Diferentes rotas de síntese sol-gel têm sido propostas para a síntese de precursores de geopolímeros e de outros aluminossilicatos (ANDRADE, 2019; ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a). O processamento sol-gel permite obter géis poliméricos com maior homogeneidade em nível atômico ou géis coloidais com tamanho de partículas nanométricos e bem controlados (CIVIDANES *et al.*, 2010; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Esse método também pode ser aplicado para a síntese de óxidos ternários, como ferro-aluminossilicatos (FERREIRA DA SILVA; COSTA, 2001; ILIĆ *et al.*, 2014, 2020).

Contudo, os materiais sintetizados via processamento sol-gel também podem apresentar segregação de fases ou estruturas difásicas (ANDRADE, 2019; CATAURO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2019). Dessa forma, diferentes parâmetros podem ser ajustados para evitar essa segregação e garantir uma melhor homogeneidade do material obtido (CIVIDANES *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2021; GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a). O próximo subitem resume os principais mecanismos do processamento sol-gel.

3.3.2. Processamento sol-gel hidrolítico

Conforme a Figura 3.5, o processamento sol-gel consiste em dissolver reagentes em uma solução, na qual reações de hidrólise e condensação originam monômeros e oligômeros dispersos no sistema, que se torna uma solução polimérica ou coloidal, conhecida como 'sol' (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). A síntese sol-gel do tipo hidrolítica é o principal método empregado e utiliza soluções aquosas para promover a hidrólise dos reagentes, que geralmente são alcóxidos metálicos (BRINKER; SCHERER, 1990; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). Em geral, solventes alcoólicos como etanol (EtOH, C₂H₅OH) ou 2-propanol (C₃H₇OH) são adicionados ao sistema para facilitar a dissolução e o controle da taxa de hidrólise dos alcóxidos (FONSECA *et al.*, 2022; MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013; SINKÓ; MEZEI; ZRÍNYI, 2001).

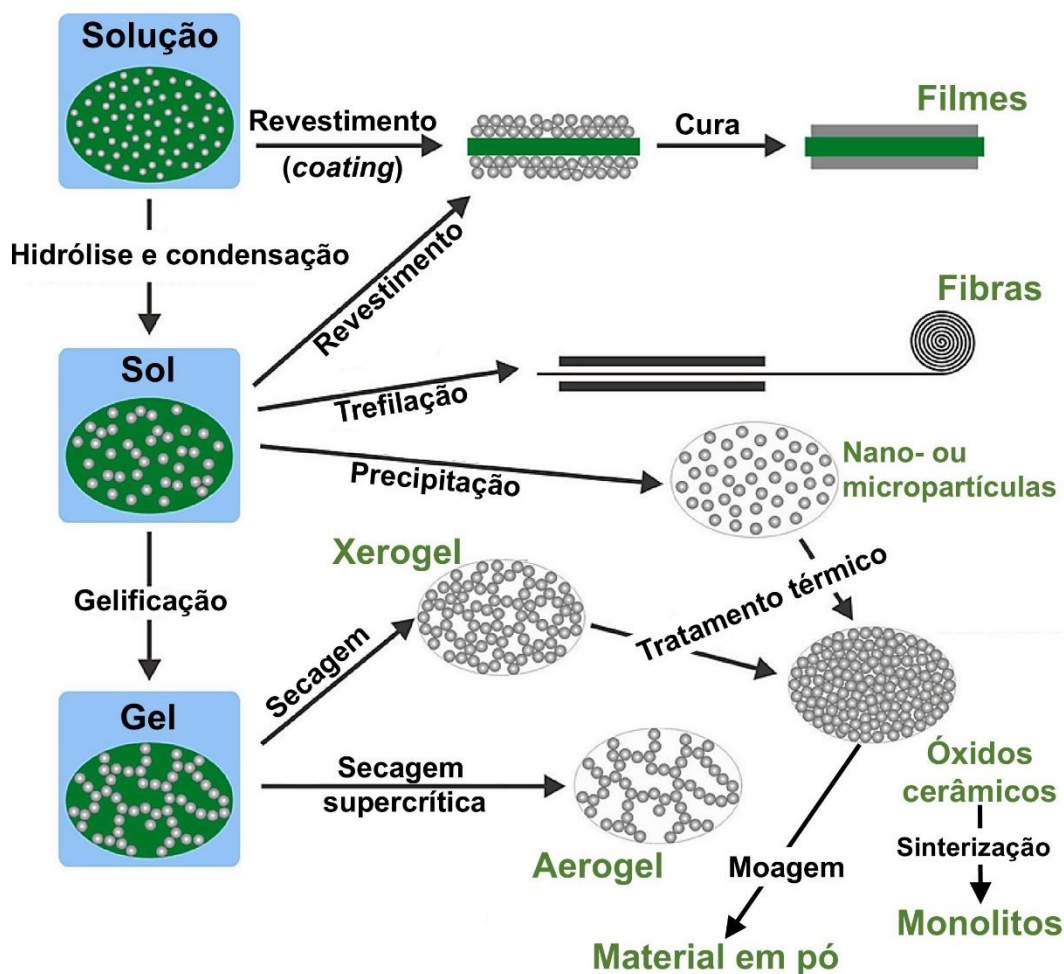
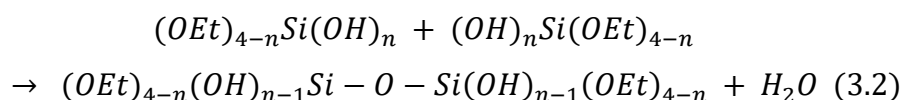
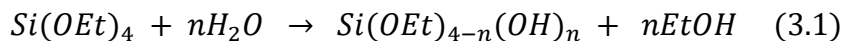


Figura 3.5 – Principais etapas do processamento sol-gel e do pós-tratamento para a obtenção de óxidos cerâmicos (adaptado de Alabada *et al.*, 2023).

Um dos principais exemplos é a síntese de sílica a partir de um alcóxido de silício, sobretudo o tetraetilortossilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; HOUMARD *et al.*, 2014; SJÖBLOM; FRIBERG; AMRAN, 1995). As equações (3.1) e (3.2) ilustram simplificadaamente as reações de hidrólise e condensação da sílica, em que Et simboliza um grupo etil (C_2H_5) e o TEOS pode ser descrito pela fórmula $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (BRINKER; SCHERER, 1990; HOUMARD *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2019). Conforme a equação (3.1), a hidrólise do TEOS origina moléculas com grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) no sol. As reações de condensação entre dois grupos silanóis formam cadeias de sílica até a formação das partículas dispersas no sol (equação 3.2) (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; HOUMARD *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2019). Essas partículas tendem a se agregar e a condensar, formando longas cadeias que ocupam um volume cada vez maior, até imobilizar a

fase líquida remanescente (CIVIDANES *et al.*, 2010). Essa estrutura é denominada gel, e o seu processo de crescimento e formação é conhecido como gelificação.



O tempo de gelificação e as características dos géis são diretamente afetados pelas taxas de agregação e condensação das partículas dispersas no sol (MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013; TOMITA; KAWASAKI; OKADA, 2004). Conforme a Figura 3.6, um dos principais parâmetros que interferem nesses processos é o pH do sol (AL-OTHMAN, 2012; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016). As partículas coloidais de sílica possuem baixo potencial zeta em meios ácidos, sobretudo no pH correspondente ao ponto isoelétrico da sílica (em torno de 3,0), o que favorece a sua agregação (BRINKER; SCHERER, 1990). Contudo, as reações de condensação são desaceleradas nessas condições, o que resulta na formação de coloides com tamanhos nanométricos, similares ao de pequenas moléculas (BRINKER; SCHERER, 1990). Assim, a etapa mais lenta de condensação controla o tempo de gelificação, que tende a ser relativamente longo, sobretudo com pH próximo ao ponto isoelétrico. Nesse processo, a agregação gradual dos coloides nanométricos resulta em longas cadeias de ligações Si-O-Si, originando um gel polimérico (BRINKER; SCHERER, 1990; HOUMARD *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2019).

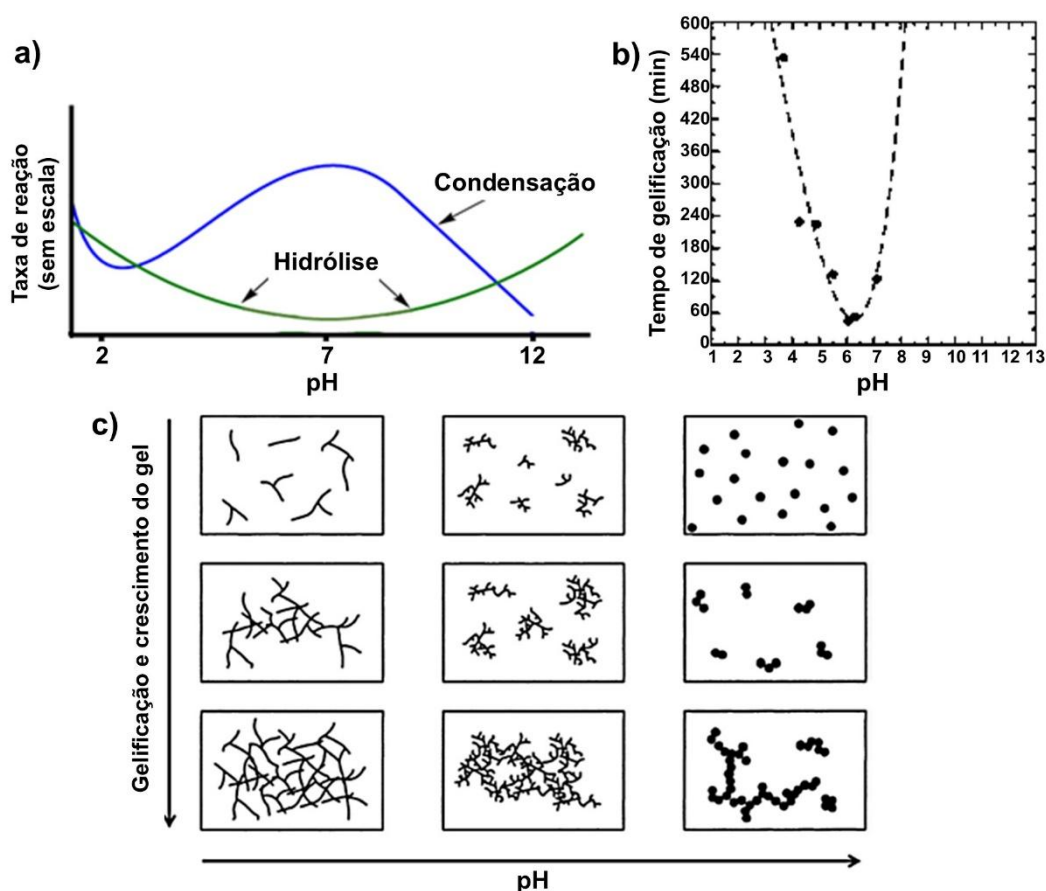


Figura 3.6 – Influência do pH sobre (a) as taxas de hidrólise e condensação (adaptado de Al-Othman, 2012), (b) o tempo de gelificação a 20°C (adaptado de Tomita, Kawasaki; Okada, 2004), e (c) as características do gel de sílica formado a partir do processamento sol-gel (adaptado de Danks; Hall; Schnepf, 2016).

À medida que o pH se aproxima de 7, a taxa de condensação da sílica aumenta, enquanto a agregação das partículas coloidais ainda é significativa (BRINKER; SCHERER, 1990). Isso favorece uma rápida formação do gel, com o tempo mínimo de gelificação na faixa de pH entre 6 e 7 (Figura 3.6). Contudo, a taxa de hidrólise é baixa, o que aumenta a concentração de grupos residuais Si-OEt no gel formado (HOUMARD *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2019). Em meios básicos (pH entre 7 e 9), as taxas de hidrólise e condensação são aceleradas, e a carga superficial das partículas é alta o suficiente para retardar a agregação (TOMITA; KAWASAKI; OKADA, 2004). Dessa forma, as reações de condensação originam colóides maiores de sílica (em torno de 100 nm), que tendem a se agregar lentamente, formando um gel do tipo coloidal e com maior tempo de gelificação (BRINKER; SCHERER, 1990; MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013). Esse processo de

gelificação usualmente ocorre à temperatura ambiente ou até cerca de 90°C (ABREU *et al.*, 2023; ANDRADE, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2010; SOUZA *et al.*, 2021; FONSECA *et al.*, 2022). O recipiente pode ser aberto para acelerar a gelificação por meio da evaporação do solvente (CHEN; GU, 2009; LEIVO *et al.*, 2006; WALKLEY *et al.*, 2016a). Em outros estudos, a gelificação é realizada em recipientes fechados ou com refluxo (SOUZA *et al.*, 2021; FONSECA *et al.*, 2022; SINKÓ; MEZEI, 1998).

De acordo com a Figura 3.5, o sol pode sofrer processamento antes do fim da gelificação. Os processos conhecidos como revestimento (ou *coating*) consistem em depositar o sol em substratos metálicos ou cerâmicos para a formação de filmes, que podem melhorar a molhabilidade ou as resistências à oxidação e à abrasão dos compósitos obtidos, dentre outras aplicações (HOUMARD *et al.*, 2014; ZENG; CAI; LI, 2018). Dependendo da sua viscosidade, o sol pode ser submetido a processos de trefilação para a obtenção de fibras cerâmicas, que são estudadas para reforçar propriedades mecânicas, térmicas ou dielétricas de diferentes compósitos (CIVIDANES *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2019). Ademais, o solvente do sol pode ser eliminado antes da gelificação a fim de induzir a precipitação de partículas nano ou micrométricas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Quando a gelificação é concluída, o gel pode ser submetido a tratamentos posteriores, tais como secagem, lavagem em água, tratamento térmico ou moagem, para a obtenção do composto cerâmico desejado (ABREU *et al.*, 2023; ALABADA *et al.*, 2023; CIVIDANES *et al.*, 2010; MOTA *et al.*, 2019). A temperatura de secagem pode ser igual à da gelificação ou até acima do ponto de ebulição da água (100 a 120°C) (ABREU *et al.*, 2023; ANDRADE, 2019; ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; SOUZA *et al.*, 2021; ZHENG *et al.*, 2009). Se a manutenção da porosidade ou da nanoestrutura do gel é desejada, uma secagem supercrítica do solvente deve ser realizada, originando um material conhecido como aerogel (ver Figura 3.5) (DENG *et al.*, 2017; MALEKI; DURÃES; PORTUGAL, 2014). A remoção do solvente pela secagem convencional em estufas resulta na contração dos poros do gel, e o material obtido é denominado xerogel (OLIVEIRA *et al.*, 2010; MOTA *et al.*, 2019).

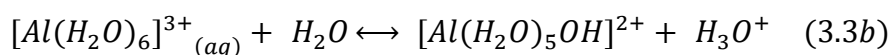
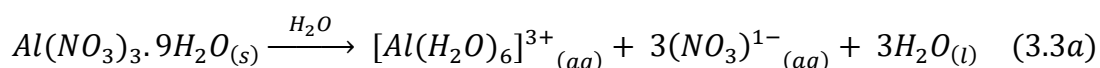
Os xerogéis são usualmente submetidos a processos de tratamento térmico ou lavagem em água. O processo de tratamento térmico depende do tipo de material desejado. Os precursores de geopolímeros são usualmente calcinados em pó em fornos convencionais, com temperaturas entre 550°C e 800°C (ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a). Além da remoção dos reagentes residuais, a calcinação é necessária para promover a reatividade química dos precursores dos geopolímeros (ZHENG *et al.*, 2009). Na síntese de cerâmicas como α -alumina e mulita, tratamentos térmicos acima de 1000°C são empregados para promover a cristalização e as transformações de fases desejáveis (CHEN *et al.*, 2000; CIVIDANES *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Para a obtenção de monolitos densos e compactos, temperaturas ainda maiores podem ser necessárias para a sinterização das partículas e densificação da microestrutura (GAO *et al.*, 2019; ILIĆ *et al.*, 2014, 2020).

3.3.3. Processamento sol-gel de aluminossilicatos usando sais de alumínio

Conforme os subitens anteriores, o processamento sol-gel pode ser empregado para a síntese de óxidos binários, como os aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Em função das condições de síntese, os géis aluminossilicatos podem ser homogêneos, difásicos ou híbridos (CIVIDANES *et al.*, 2010; ILIĆ *et al.*, 2020). Os géis homogêneos são formados por ligações covalentes Si-O-Al em toda a sua estrutura, enquanto géis difásicos são constituídos pela ligação de partículas coloidais de sílica e alumina (com tamanho inferior a 100 nm) (OLIVEIRA *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2019). O gel híbrido é constituído por regiões homogêneas e regiões difásicas (ILIĆ *et al.*, 2020). As características dos géis dependem das condições de síntese, como tipo de reagentes e de solvente, o pH da solução e o teor de água (MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013; MOTA *et al.*, 2019), conforme será revisado no item 3.4.

Para a síntese de aluminossilicatos, o TEOS é tipicamente adicionado a um sal de alumínio solúvel, sobretudo o nitrato de alumínio nona-hidratado (ANN, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; ILIĆ *et al.*, 2020; SINKÓ; MEZEI; ZRÍNYI, 2001). O ANN possui alta solubilidade, além de caráter ácido em solução aquosa ou de etanol, com pH em torno de 3 (JAYMES *et al.*, 1995;

LEIVO *et al.*, 2008). Isso ocorre porque a dissociação do ANN origina cátions de Al hidratados $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (equação 3.3a). Esses cátions hidratados liberam hidrônios, que reduzem o pH da solução, conforme a equação (3.3b) (SJÖBLOM; FRIBERG; AMRAN, 1995). Além disso, a água de hidratação do ANN é suficiente para hidrolisar o TEOS, até mesmo em solventes alcoólicos sem adição de água deionizada (CATAURO *et al.*, 2017; SINKÓ; MEZEI, 1998; SJÖBLOM; FRIBERG; AMRAN, 1995).



Outras rotas de síntese utilizam um alcóxido de Al, como o isopropóxido de alumínio (AIP, $Al[OCH(CH_3)_2]_3$) ou tri-sec-butóxido de alumínio ($Al[(H_3C(O)CHCH_2CH_3)]_3$) (ANDRADE, 2019; ANDRADE *et al.*, 2023; CHEN *et al.*, 2000; PEREIRA; VASCONCELOS; VASCONCELOS, 2019). Alguns estudos empregaram a mistura terciária entre TEOS, ANN e AIP em soluções aquosas diluídas para a síntese de precursores de mulita (CHEN; GU, 2009; LEIVO *et al.*, 2006). Além disso, outros autores sintetizaram precursores de geopolímeros por meio de processamento sol-gel com impedimento estérico orgânico, usando sílica coloidal Ludox e ANN em solução aquosa de polietilenoglicol (PEG, $H[O-CH_2-CH_2-]_nOH$) ou álcool polivinílico (PVA, $[CH_2-CHOH-]_n$) (GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a, 2016b). A utilização dessas rotas é descrita no item 3.4.

3.4. Síntese sol-gel de aluminossilicatos para a preparação de geopolímeros ou outras aplicações

Este item resume os principais estudos sobre o uso de aluminossilicatos sintetizados via processamento sol-gel para a obtenção de geopolímeros. A maioria desses estudos utilizou TEOS e ANN em etanol para a síntese de um material com composição similar à metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que é o componente reativo do metacaulim. Contudo, outras rotas sol-gel também foram empregadas. Dessa forma, esta seção foca nos efeitos de alguns parâmetros de síntese sobre a homogeneidade e a ativação alcalina dos aluminossilicatos obtidos. O primeiro subitem descreve os possíveis efeitos do tipo de fonte de alumínio na síntese sol-gel, enquanto o segundo subitem aborda a influência do teor de água adicionada nas soluções. A terceira parte discute os possíveis efeitos do controle de pH no processamento sol-gel de aluminossilicatos. O quarto subitem apresenta o efeito da composição química dos aluminossilicatos na sua homogeneidade e ativação alcalina, ao passo que o último subitem descreve o papel do tratamento térmico na promoção da reatividade desses materiais. Além disso, essa seção cita algumas pesquisas sobre a síntese de aluminossilicatos para outras aplicações, que poderiam contribuir para as discussões acerca dos parâmetros de síntese sol-gel.

3.4.1. Efeito da fonte de alumínio na síntese sol-gel

O tipo de reagente de alumínio é um dos parâmetros que influenciam a homogeneidade e a reatividade dos aluminossilicatos para a preparação de geopolímeros. Andrade (2019) utilizou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ANN) e isopropóxido de alumínio (AIP) em misturas com TEOS em etanol e água. Os precursores $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ foram sintetizados em três rotas distintas, conforme mostrado na Figura 3.7. Na primeira rota, um gel de sílica foi produzido separadamente, usando a composição molar TEOS:H₂O:EtOH:HCl de 1:4:4:0,001, com gelificação e secagem a 65°C. Em outro recipiente, a solução coloidal de alumina, com a relação molar AIP:H₂O:HCl de 1:60:0,1, formou um precipitado branco a 65°C (Figura 3.7a), correspondente à boemita – $\text{AlO}(\text{OH})$ – fracamente cristalina, de acordo com as análises de DRX. Depois, a sílica e a boemita foram misturadas e calcinadas a

750°C por 2 horas. O precursor obtido apresentou picos de DRX de γ -alumina fracamente cristalina. As outras duas rotas consistiram em usar os reagentes de Si (TEOS) e de Al (ANN ou AIP), utilizando a composição molar TEOS:(ANN ou AIP):EtOH:H₂O adicionada de 1:1:4:4. A solução contendo AIP também formou um precipitado branco a 65°C (AIP-aluminossilicato, Figura 3.7b). O uso de ANN resultou na formação de um gel translúcido a 65°C (ANN-aluminossilicato, Figura 3.7c). Após a calcinação a 750°C por 2 horas, o ANN-aluminossilicato permaneceu amorfo, enquanto a DRX do AIP-aluminossilicato mostrou picos muito fracos de γ -alumina. As análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) indicaram que as bandas de absorção das ligações químicas Si-O-Si(Al) tiveram intensidades uniformes no ANN-aluminossilicato.

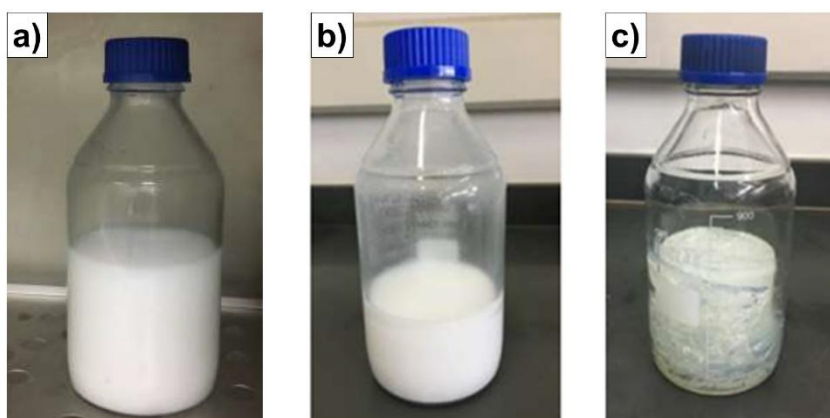


Figura 3.7 – Fotografias indicando (a) suspensão branca de boemita, (b) precipitado branco de AIP-aluminossilicato e (c) gel translúcido de ANN-aluminossilicato sintetizados via processo sol-gel (adaptado de Andrade, 2019).

Então, Andrade (2019) preparou geopolímeros à base dos três precursores sintéticos, utilizando um metacaulim comercial como comparação. As amostras foram obtidas usando uma relação molar Na/Al de 1,36, valor muito acima das composições usualmente encontradas na literatura (ver item 3.2). A mistura calcinada de sílica e boemita resultou em amostras álcali-ativadas solúveis em água e que apresentaram elevada deformação no ensaio de resistência à compressão, sem um valor mensurável de carga de ruptura. Esse comportamento foi similar ao observado em geopolímeros à base de metacaulim e sílica ativa, com relação molar SiO₂/Al₂O₃ entre 24 e 300, preparados usando uma quantidade excessiva de solução alcalina (relação Na/Al entre 6,5 e 87) (FLETCHER *et al.*, 2005). Os

geopolímeros à base dos dois precursores sol-gel apresentaram densidades volumétricas entre 1,54 g/cm³ e 1,56 g/cm³, consideravelmente menores que a da amostra à base de metacaulim (1,71 g/cm³). Aos 3 dias de cura, as amostras à base de metacaulim, AIP- e ANN-aluminossilicatos apresentaram resistências à compressão de 18,6 MPa, 7,4 MPa e 3,5 MPa, respectivamente. Porém, aos 28 dias, o geopolímero à base do ANN-aluminossilicato obteve maior resistência mecânica (36 MPa) em comparação às amostras preparadas com metacaulim (17 MPa) e AIP-aluminossilicato (17,5 MPa). Segundo a autora, nas condições estudadas, o uso de ANN parece ter favorecido a homogeneidade e a ativação alcalina do aluminossilicato obtido em comparação ao uso de AIP. Além disso, os resultados poderiam indicar a possibilidade de obtenção de geopolímeros leves com boas propriedades mecânicas usando precursores sintetizados via processamento sol-gel.

Em um estudo posterior, Andrade *et al.* (2023) propuseram que a ativação alcalina dos aluminossilicatos sol-gel poderia se iniciar no interior dos seus poros, em um mecanismo denominado 'reações intraparticulares'. Isso poderia retardar o desenvolvimento da estrutura ligante e o subsequente ganho de resistência à compressão dos geopolímeros à base dos precursores sol-gel, o que explicaria as suas menores resistências aos 3 dias em comparação à amostra à base de metacaulim.

Em pesquisas para a síntese de sol trefilável visando à obtenção de fibras de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), ANN e AIP têm sido adicionados juntos em soluções aquosas diluídas, sem o uso de catalisadores (CHEN; GU, 2009; GAO *et al.*, 2019; LEIVO *et al.*, 2006, 2008). Chen e Gu (2009) prepararam soluções aquosas com a composição Si:Al:H₂O de 1:3:50 e relação molar (AIP+ANN):TEOS de 12:4, verificando a formação de géis translúcidos e atômica e homogêneos. Os autores solubilizaram o AIP em água por meio de agitação magnética durante 24 horas e indicaram que a proporção AIP:ANN de 3:1 foi a mais adequada para a homogeneidade do material obtido. O caráter ácido do ANN em solução diluída poderia favorecer a hidrólise do AIP e do TEOS, contribuindo para a incorporação de Al em ligações Si-O-Al (CHEN; GU, 2009; LEIVO *et al.*, 2006). No entanto, essa

abordagem ainda não foi explorada em estudos sobre a síntese de aluminossilicatos para a preparação de geopolímeros.

3.4.2. Influência do teor de água na síntese sol-gel

Catauro *et al.* (2017) sintetizaram precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ usando diferentes teores de água (relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$). As soluções tiveram a composição molar $\text{TEOS}:\text{ANN}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ total de 1:1:12:x, em que x representa o teor total de água, variando de 9 (sem água adicionada, apenas a água de hidratação do ANN) a 13, 18 ou 27. Géis transparentes foram obtidos em todas as amostras após 24 horas a 65°C. Após a secagem a 120°C por 1 hora, os géis foram submetidos a tratamento térmico a 750°C por 2 horas. Uma amostra à base de metacaulim foi utilizada como referência. Os geopolímeros foram obtidos usando solução de silicato de sódio e apresentaram as seguintes relações molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,0 e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 9,3, além de uma relação precursor/solução alcalina igual a 0,71. As amostras foram armazenadas em estufa a 50°C por 24 horas, seguidas de cura à temperatura ambiente por 28 dias.

A relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ nas rotas de síntese pareceu ter pouca influência sobre a estrutura dos aluminossilicatos obtidos. Contudo, os espectros de ressonância magnética nuclear com giro no ângulo mágico (MAS RMN) dos geopolímeros indicaram que o consumo dos precursores sintéticos e a formação da estrutura ligante diminuíram com o aumento da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ nas sínteses. Dessa forma, os precursores sintetizados sem água deionizada mostraram-se mais reativos para a preparação de geopolímeros. Esse comportamento foi atribuído a uma possível redução da superfície específica dos precursores em função do teor de água na síntese. Segundo os autores, o excesso de água poderia estimular as reações de hidrólise e condensação do TEOS, formando estruturas mais densificadas e com menor superfície específica. Esta explicação é consistente com o estudo de Zheng *et al.* (2012), que analisaram o efeito do teor de água na síntese sol-gel de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ usando a composição molar $\text{TEOS}:\text{ANN}:\text{EtOH} = 1:1:8$. Nesse estudo, a superfície específica dos precursores reduziu de quase 200 m^2/g

(sem água adicionada) para cerca de 75 m²/g (relação H₂O total/TEOS de 18) ou abaixo de 15 m²/g nas amostras com relação H₂O total/TEOS acima de 27.

O teor de água nas sínteses sol-gel também poderia influenciar a homogeneidade de aluminossilicatos com outras composições, como precursores de mulita (OLIVEIRA *et al.*, 2010; SINKÓ; MEZEI, 1998; SINKÓ; MEZEI; ZRÍNYI, 2001). Sinkó e Mezei (1998) usaram titulação química por complexometria e espectroscopia por plasma acoplado indutivamente para avaliar o teor de Al incorporado em géis aluminossilicatos obtidos usando 1-propanol como solvente e com composições molares de TEOS:ANN:1-propanol:H₂O adicionada de 1:1:6:x, em que x foi o teor de água adicionada. Os resultados indicaram que apenas uma fração do Al foi incorporada covalentemente ao gel. Segundo os autores, a solução sem água adicionada resultou em géis transparentes com cerca de 52% de Al incorporado após a gelificação. Além disso, os autores relataram uma redução no teor de Al incorporado ao gel com o aumento da quantidade de água adicionada. Isso foi atribuído ao excesso de água, que poderia diluir os oligômeros de sílica e alumina dispersos no sol, dificultando a incorporação de Al aos silicatos durante as reações de condensação.

Oliveira *et al.* (2010) estudaram como o teor de água na síntese de um aluminossilicato 3Al₂O₃.2SiO₂ poderia influenciar sua cristalização em mulita. As soluções foram preparadas usando TEOS e ANN em solventes contendo etanol puro, água deionizada pura e etanol com cerca de 5% de água deionizada. Os autores concluíram que o gel obtido sem água deionizada foi homogêneo e se cristalizou diretamente em mulita ortorrômbica (3Al₂O₃.2SiO₂), ao passo que os outros géis foram heterogêneos e sofreram segregação de fases durante o tratamento térmico. Segundo o estudo, a adição de água poderia acentuar as reações de hidrólise do TEOS e de condensação da sílica, favorecendo a formação de estruturas ricas em Si antes da incorporação de Al.

Com base nesses estudos, a adição de água deionizada poderia favorecer a segregação de sílica durante a gelificação, resultando em aluminossilicatos

heterogêneos. Além disso, o excesso de água deionizada também poderia diminuir a reatividade dos precursores sol-gel na formação de geopolímeros.

3.4.3. Influência do pH

Considerando que a dissociação do ANN apresenta caráter ácido em solução aquosa ou alcoólica, a síntese de aluminossilicatos pode ser realizada sem o uso de catalisadores (LEIVO *et al.*, 2008; SINKÓ; MEZEI; ZRÍNYI, 2001). Nesse contexto, a adição desses reagentes não foi explorada em estudos sobre o uso de precursores sol-gel para a formação de geopolímeros.

Jaymes *et al.* (1995) estudaram a síntese de precursores de mulita usando soluções aquosas diluídas com 0,6M ANN e 0,2M TEOS. Após a gelificação a 80°C, o gel foi lavado, e as análises de EDS indicaram baixa incorporação de Al covalentemente ao gel. Então, ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) foi adicionada para favorecer a formação do gel aluminossilicato. Segundo os autores, a decomposição da ureia em água formaria hidróxido de amônio (NH_4OH), o que favoreceu a incorporação de Al e a formação de um gel homogêneo com composição próxima à da mulita.

Outra rota de síntese sol-gel de aluminossilicatos pode ser realizada em duas etapas com diferentes pH (AGLIULLIN *et al.*, 2016, 2018). Agliullin *et al.* (2016) prepararam um aluminossilicato com relação Si/Al de 80 para ser usado em um processo industrial. Os autores sintetizaram um primeiro gel usando TEOS e ANN em água e etanol, com gelificação a 60°C durante 1 dia. Em seguida, esse gel foi dissolvido em uma solução aquosa de NH_4OH com pH de 10, e um segundo gel se formou após 1 dia a 25°C. Segundo os autores, o aluminossilicato obtido por essa rota apresentou maior homogeneidade e teor de Al incorporado do que os géis sintetizados em uma única etapa.

3.4.4. Influência da relação molar Si/Al

Aluminossilicatos ou cálcio-aluminossilicatos sintetizados por meio do processamento sol-gel com impedimento estérico orgânico também têm sido estudados para a produção de geopolímeros (GEVAUDAN *et al.*, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a, 2016b). Walkley *et al.* (2016a) sintetizaram dois aluminossilicatos com composições $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ usando esse método. Uma solução aquosa de 5% de PVA 98-99% hidrolisado (31.000-50.000 g/mol) foi misturada com uma solução aquosa de 40% de ANN sob temperatura de 60°C. Em seguida, a sílica coloidal Ludox (40% p/p de SiO_2) foi acrescentada à mistura. A solução foi aquecida a 80°C para evaporação da água e formação de um 'gel aerado'. Posteriormente, um tratamento térmico foi realizado a 550°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 3°C/min. Os aluminossilicatos $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ foram amorfos após a calcinação e apresentaram valores de superfície específica de 142 m²/g e 147 m²/g, respectivamente. Contudo, as análises de ²⁹Si MAS RMN sugeriram a segregação de sílica amorfa na estrutura dos aluminossilicatos obtidos.

Em um estudo posterior, Walkley *et al.* (2016b) prepararam geopolímeros à base de $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ usando uma solução de silicato de sódio de módulo igual a 1. Ambos os geopolímeros tiveram relação molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 1,18 e relação precursor/solução alcalina de 1,33. A Figura 3.8 mostra os padrões de DRX e as imagens de MEV com mapas de EDS dos geopolímeros obtidos. O geopolímero à base de $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ sol-gel (amostra A) apresentou um padrão de DRX com o halo difuso característico, enquanto a amostra à base de $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$ sol-gel (amostra B) mostrou um halo difuso mais largo e menos intenso. As análises de MEV e EDS indicaram que a microestrutura do geopolímero B foi mais heterogênea, com maior teor de partículas não reagidas. Assim, os autores concluíram que o aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ foi mais reativo que o $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$, sugerindo que o consumo dos precursores sol-gel ricos em sílica pode ser mais lento.

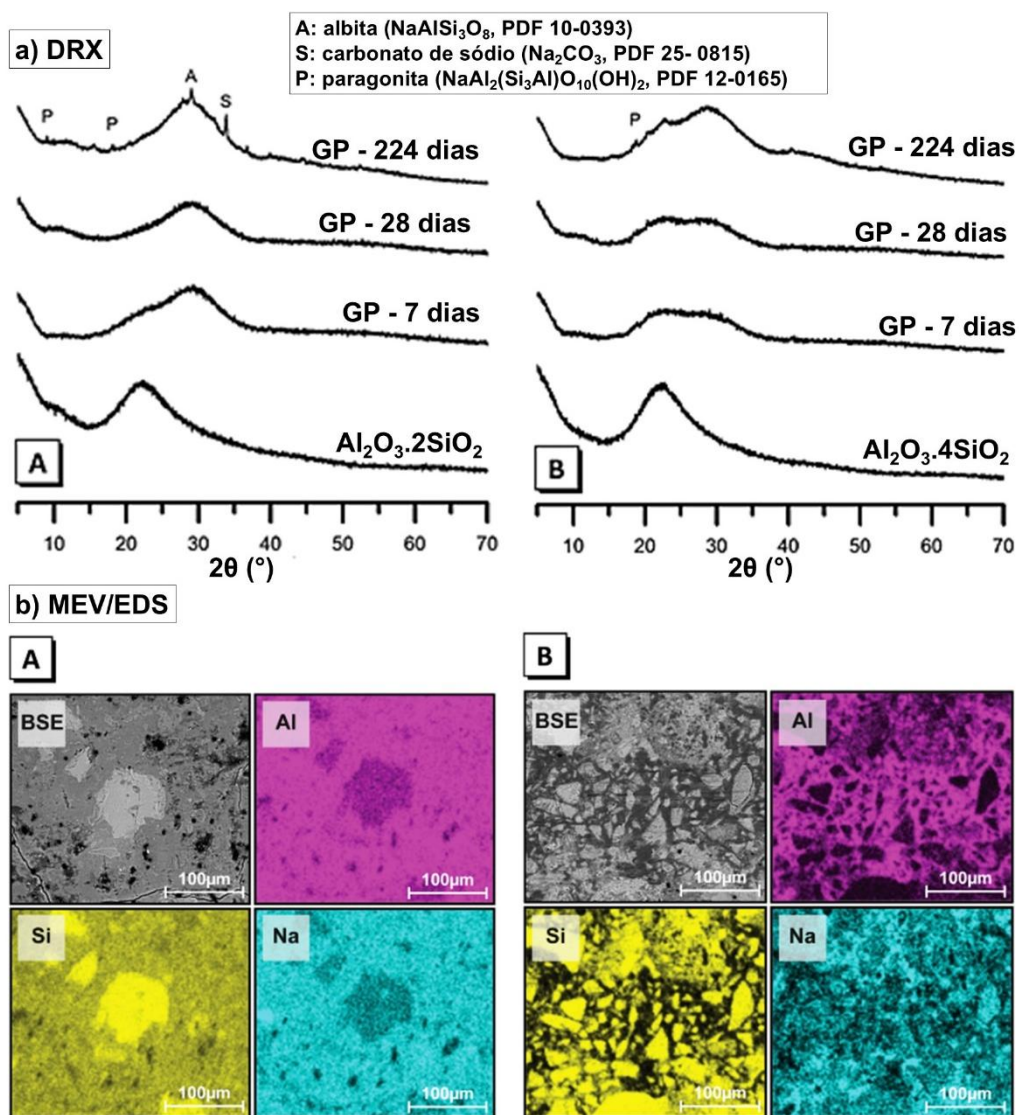


Figura 3.8 – (a) Padrões de DRX dos geopolímeros à base dos precursores sintéticos (A) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ e (B) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ após 7, 28 e 224 dias, e (b) imagens de MEV com mapas de EDS dos geopolímeros com 28 dias (adaptado de Walkley *et al.*, 2016b).

3.4.5. Influência do tratamento térmico dos precursores

Como indicado na Figura 3.9, Zheng *et al.* (2009) estudaram a influência do tratamento térmico sobre a reatividade de precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizados via tecnologia sol-gel. A composição molar utilizada foi TEOS:ANN:EtOH:H₂O de 1:1:18:12. Após gelificação a 70°C e secagem a 105°C, o gel foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação (entre 200 e 900°C) por 2 horas. Os aluminossilicatos permaneceram amorfos após a calcinação em todas as temperaturas estudadas (Figura 3.9a). Os autores avaliaram as estruturas dos

aluminossilicatos usando análises de ^{27}Al MAS RMN (Figura 3.9b). O gel seco a 105°C apresentou um espectro de RMN com um largo pico em 1 ppm, indicando que o Al ocupava quase totalmente os sítios octaédricos – Al(VI). Com o aumento da temperatura de calcinação, houve uma redução na intensidade desse pico e um aumento concomitante nas bandas associadas ao Al tetraédrico – Al(IV) em 55 ppm – e à coordenação intermediária – Al(V) em 25 ppm.

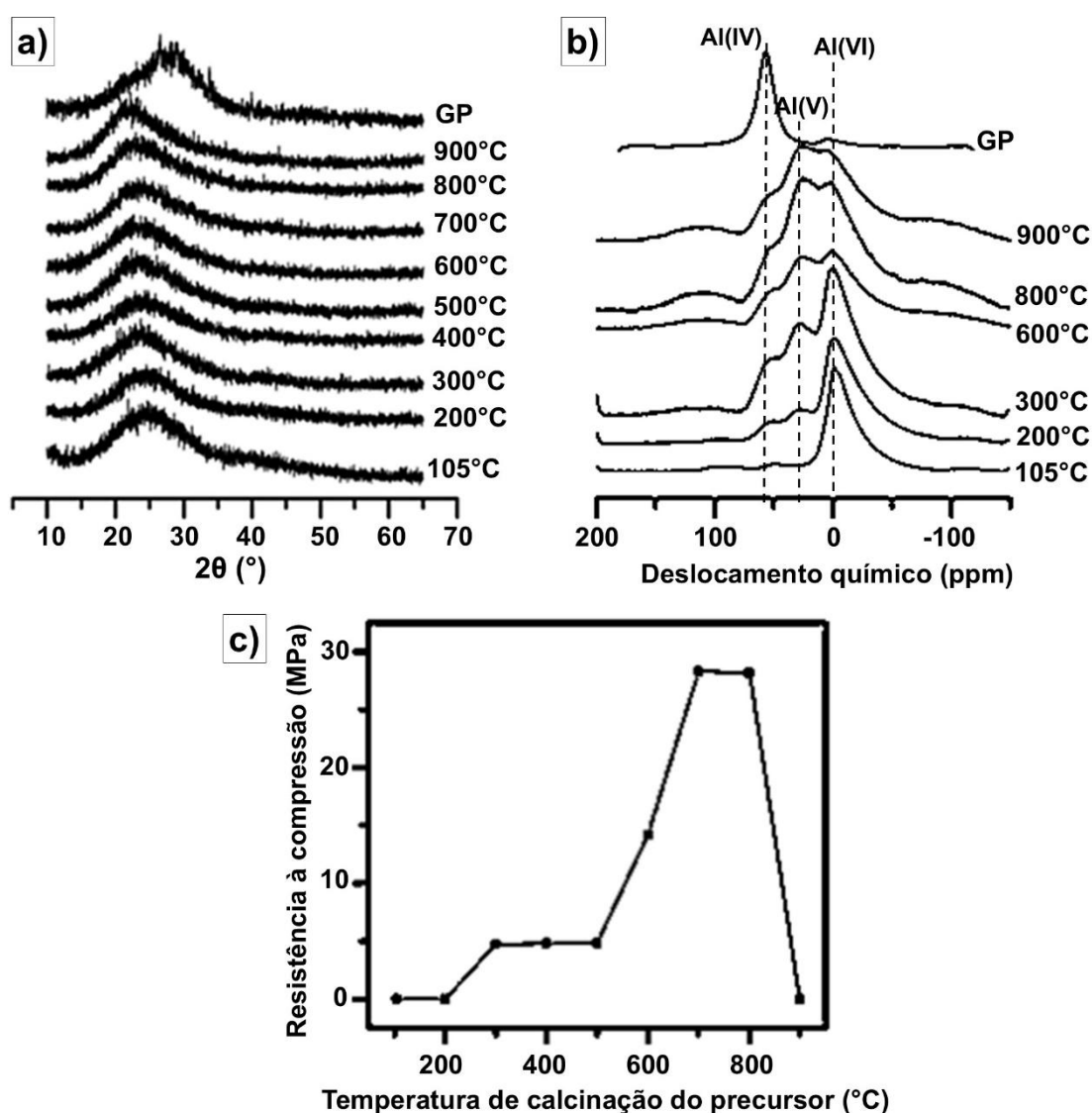


Figura 3.9 – (a) Padrões de DRX dos aluminossilicatos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizados via processamento sol-gel e submetidos a secagem a 105°C e a tratamento térmico entre 200°C e 900°C , e DRX do geopolímero (GP) à base do precursor calcinado a 800°C ; (b) espectros de ^{27}Al MAS RMN dos aluminossilicatos e do GP; (c) resistência à compressão aos 3 dias dos geopolímeros à base dos aluminossilicatos (adaptado de Zheng *et al.*, 2009).

Segundo os autores, os precursores tratados a 700°C e 800°C apresentaram maior reatividade química e espectros com maior intensidade nas bandas de Al(V), formando geopolímeros com resistência à compressão aos 3 dias próxima a 30 MPa (Figura 3.9c). Esse comportamento foi atribuído à maior instabilidade química dos sítios de Al(V), descrita como um fator primordial para a reatividade em meio alcalino do metacaulim e de outros aluminossilicatos (CATAURO *et al.*, 2017; PEREIRA; VASCONCELOS; VASCONCELOS, 2019; ZHENG *et al.*, 2009). Dessa forma, temperaturas de calcinação abaixo ou acima de 700-800°C poderiam reduzir a reatividade dos aluminossilicatos, resultando em geopolímeros com baixa resistência mecânica. O estudo também analisou a estrutura do geopolímero derivado do aluminossilicato tratado a 800°C, que mostrou padrões de DRX e ^{27}Al MAS RMN típicos de geopolímeros convencionais. Assim, a forte intensidade do Al tetraédrico na RMN do geopolímero indicaria que uma fração importante do precursor sol-gel sofreu geopolymerização.

Pereira, Vasconcelos e Vasconcelos (2019) estudaram o efeito da calcinação em precursores sintetizados por meio de outra rota sol-gel. TEOS e tri-sec-butoxido de alumínio foram adicionados a uma solução de etanol e amônia, com relações molares $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:24:16$, $\text{Si}/\text{Al} = 1$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH} = 8$. Os géis foram calcinados entre 200°C e 1000°C por 2 horas. Os geopolímeros foram produzidos usando solução de silicato de sódio e apresentaram uma composição de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,2$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,68$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 6,7$. O aluminossilicato tratado a 900°C resultou no geopolímero com o maior valor de resistência à compressão (9,9 MPa), sob condições de cura não especificadas.

3.5. Justificativas para os objetivos deste estudo

Com base nessa revisão bibliográfica, alguns temas de estudo poderiam ser propostos. Inicialmente, a adição de sílicas sol-gel poderia ser empregada para o controle da eflorescência em geopolímeros à base de precursores convencionais. Nessa perspectiva, estudos sobre diferentes rotas de síntese poderiam ser interessantes para reduzir a agregação de partículas desses materiais. Autores indicaram que cimentos de aluminato de cálcio podem mitigar essa patologia, o que poderia ser atribuído à dissolução de suas estruturas ricas em Al durante a geopolimerização. Isso poderia motivar estudos sobre a substituição parcial de aluminossilicatos sol-gel em geopolímeros convencionais. Além disso, parâmetros de dosagem, como a relação precursor/alcalino ou a diluição da solução alcalina, poderiam interferir nas propriedades dos geopolímeros contendo materiais sol-gel.

Ao mesmo tempo, aluminossilicatos sol-gel poderiam ser utilizados para uma melhor compreensão da geopolimerização. Muitas pesquisas têm focado na preparação de geopolímeros usando precursores convencionais e diversos tipos de subprodutos agroindustriais e rejeitos de mineração. Esses materiais apresentam diferentes composições químicas e fases cristalinas, o que pode influenciar suas reatividades e as propriedades dos geopolímeros obtidos. Nesse contexto, materiais sol-gel poderiam ser utilizados tanto para ajustar a composição dos precursores convencionais quanto para simular o comportamento desses materiais na geopolimerização, permitindo avaliar o papel de suas diferentes fases cristalinas. No entanto, os estudos de Andrade (2019) e Andrade *et al.* (2023) indicaram que os mecanismos de ativação alcalina do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ podem diferir significativamente daqueles dos precursores naturais, como o metacaulim. Assim, avaliar as propriedades das estruturas ligantes à base do precursor sol-gel e o efeito do ativador alcalino poderia ser desejável para a contextualização de futuras pesquisas sobre o uso desses materiais na preparação de geopolímeros.

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta tese analisou os efeitos de silicatos e aluminossilicatos sintetizados via processamento sol-gel na formação de geopolímeros. O planejamento experimental pode ser dividido em duas etapas, conforme a Figura 4.1. Na primeira parte, geopolímeros à base de um metacaulim comercial (MC) foram preparados com 1%, 2% e 10% de substituição por duas sílicas sol-gel com diferentes estruturas (sílica mesoporosa e sílica microporosa) e por um aluminossilicato sol-gel (AIS, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Para fins de comparação, dois subprodutos ricos em sílica (cinza de casca de arroz e sílica ativa) também foram estudados. Ademais, outra dosagem de geopolímero foi preparada usando os mesmos precursores e uma solução alcalina diluída, a fim de verificar o efeito desses materiais em geopolímeros mais porosos.



Figura 4.1 – Resumo do planejamento experimental desta tese.

A segunda etapa consistiu em estudar a geopolymerização do AIS. Novamente, duas dosagens de geopolímeros foram preparadas, mas agora para avaliar o efeito do teor de ativador alcalino no consumo do precursor sol-gel. Como comparação, geopolímeros à base de MC puro foram preparados nessas dosagens. Além disso,

geopolímeros à base de MC com 10%, 20% e 50% de AIS foram produzidos para analisar a interação entre as estruturas derivadas do AIS e a matriz geopolimérica à base de MC.

A seção 4.1 apresenta os materiais comerciais usados na preparação dos geopolímeros, além dos reagentes empregados no processamento sol-gel. As rotas de síntese das sílicas e do aluminossilicato estão detalhadas na seção 4.2. Os métodos para a caracterização estrutural desses materiais são descritos na seção 4.3. O item 4.4 detalha a composição das dosagens e o método de preparação dos geopolímeros estudados nas duas etapas do planejamento experimental. Por fim, o item 4.5 descreve os métodos de caracterização estrutural e mecânica dos geopolímeros em ambas as etapas.

4.1. Reagentes e materiais comerciais

Três materiais comerciais foram utilizados nos precursores de geopolímeros, conforme ilustrado na Figura 4.2. O metacaulim comercial HP Ultra, cedido pela Metacaulim do Brasil, foi designado como MC. A cinza de casca de arroz (CCA) e a sílica ativa (SA) foram fornecidas pela Silcca Nobre-SVA e Tecnosil, respectivamente. Todos esses materiais foram apenas secos em estufa antes do uso. A CCA e a SA foram escolhidas para comparar os efeitos de subprodutos ricos em sílica com diferentes propriedades estruturais na formação de geopolímeros. O MC foi adotado como o precursor referência para os geopolímeros. As vantagens desse material são a menor heterogeneidade de composição e maior disponibilidade em Minas Gerais do que outros precursores convencionais (como a cinza volante ou escória de alto-forno). Além disso, esses três materiais comerciais foram parâmetros de comparação para as duas sílicas e o aluminossilicato sintetizados via processamento sol-gel. Um hidróxido de sódio em micro pérolas (NaOH; 40,00 g/mol; 99%; ACS científica) e uma solução comercial de silicato de sódio (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,30; 52,8%p de H_2O ; Sulfal) foram empregados para a confecção das soluções alcalinas.

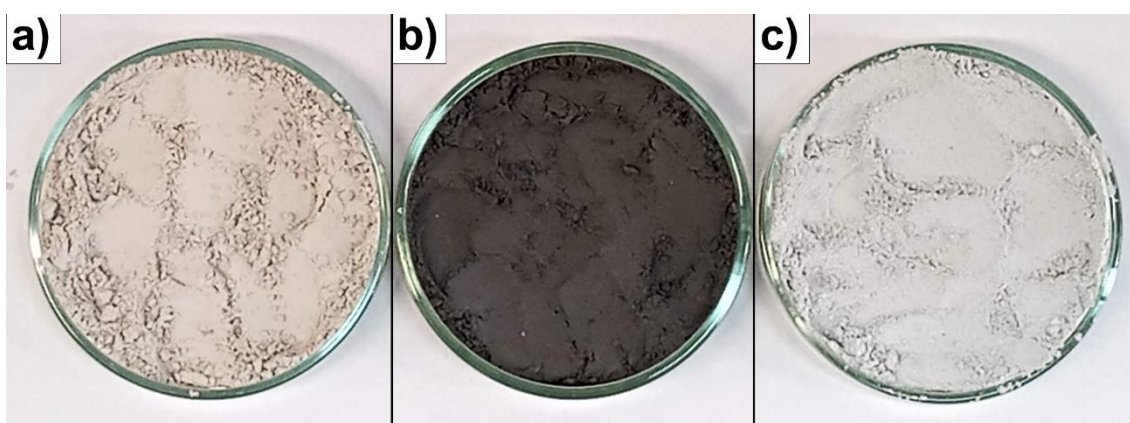


Figura 4.2 – Materiais comerciais utilizados neste estudo: (a) metacaulim; (b) cinza de casca de arroz; e (c) sílica ativa.

Os reagentes utilizados nas sínteses sol-gel incluíram tetraetilortossilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; 208,33 g/mol; 98%; Sigma-Aldrich), nitrato de alumínio nona-hidratado (ANN, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 375,13 g/mol; 98,2%; Neon), etanol (EtOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

46,07 g/mol; 99,8%; Sciavicco), 2-propanol (C_3H_8O ; 60,10 g/mol; 99,8%; CRQ), ácido clorídrico (HCl; 37%; Fmaia) e água deionizada. O rutilo (TiO_2) foi usado para o refinamento de Rietveld do MC e da CCA. Esse material foi obtido por meio do tratamento térmico de uma titânia Degussa P-25 (TiO_2 ; 79,89 g/mol) a 900°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min (COSTA, 2020; COSTA *et al.*, 2021). A solução alcalina dos geopolímeros foi preparada utilizando silicato de sódio comercial (razão molar SiO_2/Na_2O de 2,23; 52,1% de H_2O ; Sulfal), hidróxido de sódio em micro pérolas (NaOH; 99,0%; Sciavicco) e água deionizada.

4.2. Síntese das sílicas e do aluminossilicato via processamento sol-gel

Conforme a Figura 4.3, duas sílicas e um aluminossilicato foram sintetizados utilizando diferentes rotas de processamento sol-gel. Os géis obtidos foram submetidos à secagem, lavagem com água ou tratamento térmico e moagem para a obtenção dos materiais em pó.

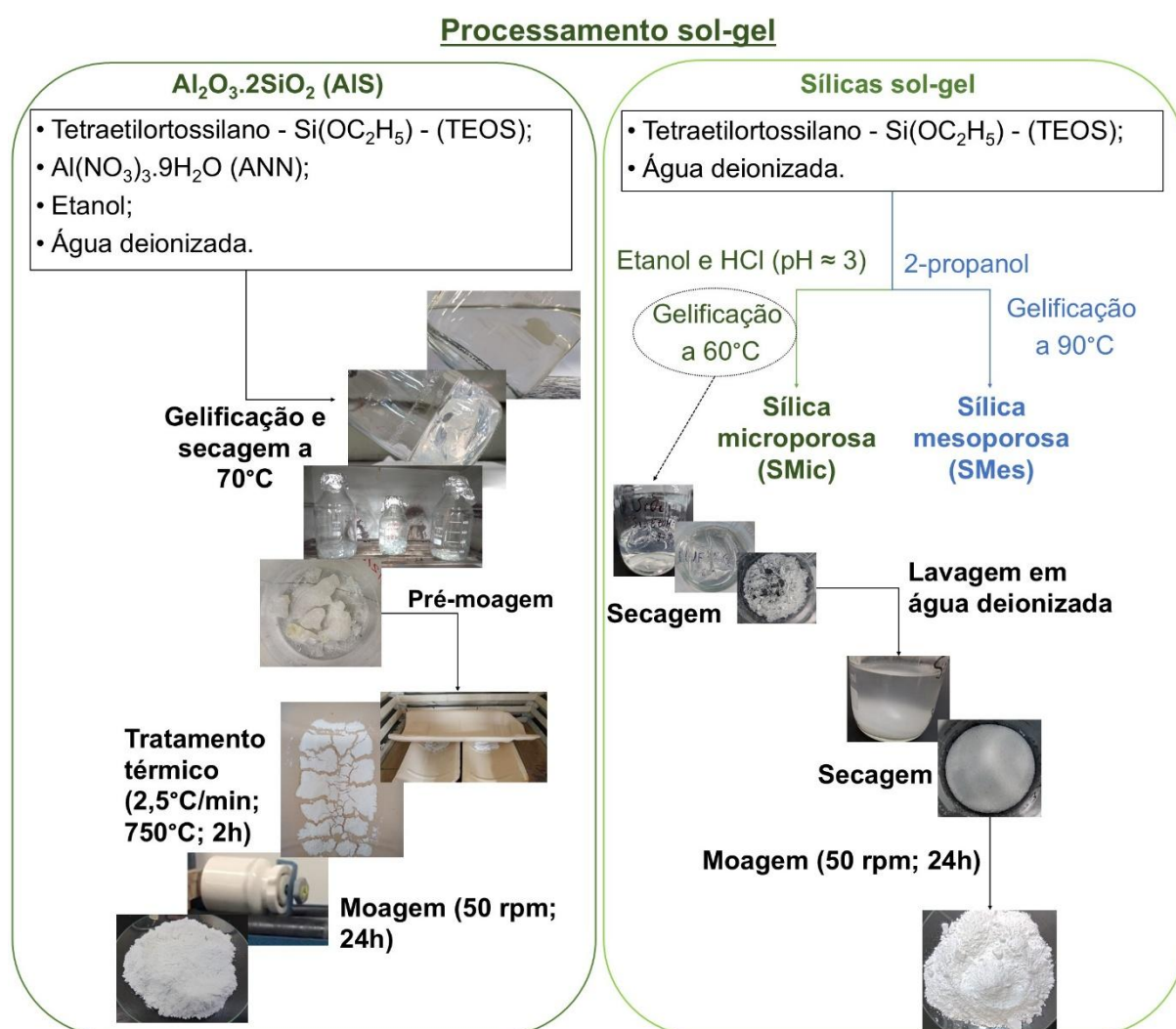


Figura 4.3 – Resumo das etapas de síntese sol-gel do aluminossilicato (AIS, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e das sílicas microporosa (SMic) e mesoporosa (SMes).

As etapas de síntese e de pós-tratamento das sílicas sintéticas são detalhadas na Figura 4.4. Com base na literatura, as rotas foram ajustadas para obter uma sílica predominantemente microporosa (designada como SMic) e outra sílica mesoporosa (denominada SMes) (ABREU *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2019; FONSECA *et al.*,

2022; HOUMARD *et al.*, 2014). Em ambos os casos, o tetraetilortossilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) foi a fonte de Si e sofreu hidrólise em água deionizada. As diferenças consistiram no tipo de solvente alcoólico, no controle de pH e na temperatura de gelificação e secagem. A SMic foi obtida usando etanol como solvente e as proporções molares Si:EtOH:H₂O:HCl de 1:4:4:0,001 (ANDRADE *et al.*, 2023; MOTA *et al.*, 2019). Nesta síntese, a água foi adicionada ao etanol por 10 minutos. Em seguida, o HCl foi pipetado para que a solução atingisse um pH próximo ao ponto isoelétrico da sílica (aproximadamente 3,0). Posteriormente, o TEOS foi adicionado gradualmente, e a solução permaneceu sob agitação por 1 hora. A adição lenta do TEOS é importante para evitar a segregação de sílica e para favorecer a homogeneidade da solução final. A gelificação ocorreu a 60°C durante 48 horas, formando um gel translúcido (Figura 4.4a), que foi seco a 60°C por 10 dias (Figura 4.4b).

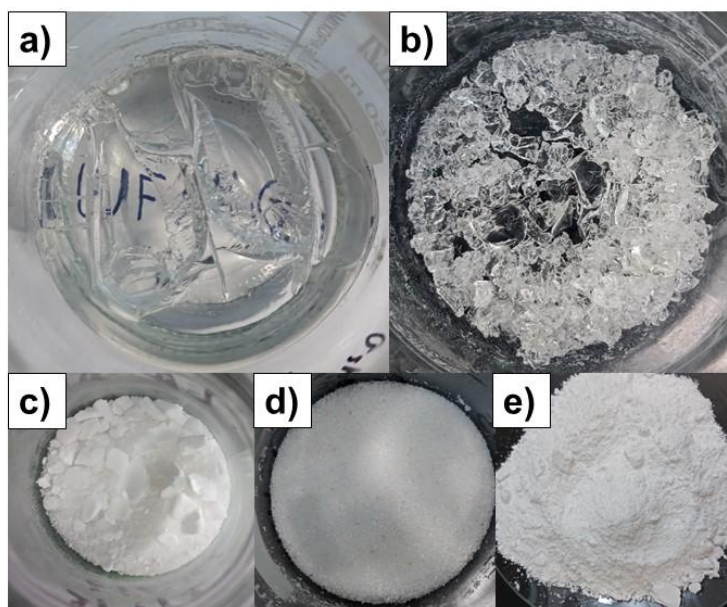


Figura 4.4 – Etapas das sínteses sol-gel e do pós-tratamento das sílicas SMic e SMes: (a) gelificação da SMic após 48 horas a 60°C; (b) gel seco translúcido de SMic após secagem a 60°C; (c) gel seco opaco de SMes após gelificação e secagem a 90°C; (d) e (e) SMic após lavagem em água deionizada e moagem, respectivamente.

A sílica SMes foi sintetizada em 2-propanol, com proporções molares de Si:(2-propanol):H₂O de 1:4:4, sem uso de catalizador (FONSECA *et al.*, 2022). A solução passou por gelificação e secagem a 90°C. Essas condições formaram grãos

opacos de sílica (Figura 4.4c), devido à sua estrutura mesoporosa, conforme será discutido no CAPÍTULO 5. Ambos os materiais foram lavados em água deionizada para eliminar alcóxidos residuais. Nesse processo, a hidrólise dos alcóxidos provoca fissuração e fragmentação dos grãos, reduzindo o seu tamanho, como mostrado na Figura 4.4d. Em seguida, as sílicas foram secas em estufa, e a moagem foi realizada usando frasco e esferas de alumina, à velocidade de 50 rpm durante 24 horas (SOUZA *et al.*, 2019). Ambos os materiais assumiram a forma de um pó fino de coloração branca (Figura 4.4e).

O aluminossilicato (AIS) também foi obtido utilizando o processamento sol-gel. A fórmula química almejada foi $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, que corresponde à fase reativa do metacaulim, conhecida como metacaulinita (ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; ZHENG *et al.*, 2009). TEOS e nitrato de alumínio nona-hidratado (ANN, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) foram as fontes de Si e Al, respectivamente (ANDRADE, 2019). Conforme os itens 3.3 e 3.4, a água de hidratação do ANN pode ser suficiente para a hidrólise do TEOS, ao passo que a adição de água deionizada poderia afetar a homogeneidade e a reatividade do aluminossilicato obtido (CATAURO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2010; SINKÓ; MEZEI, 1998). Contudo, o presente estudo propôs uma rota de síntese com menor consumo de solvente do que os estudos citados na revisão bibliográfica, a fim de aumentar o rendimento de material por volume de solução. Como consequência, a adição de água deionizada foi necessária para a completa solubilização do ANN. Os reagentes foram dosados para obter a proporção molar Si:Al:EtOH:H₂O de 1:1:8:13, em que o teor de H₂O considera a água deionizada e as moléculas de água de hidratação do ANN (ANDRADE, 2019; CATAURO *et al.*, 2017).

A Figura 4.5 mostra as diferentes etapas de síntese e pós-tratamento do AIS. Inicialmente, a água deionizada foi adicionada ao etanol. Em seguida, o ANN foi dissolvido nessa solução por 1 hora sob agitação. Posteriormente, o TEOS foi adicionado lentamente em conta-gotas e a mistura permaneceu em agitação por 1 hora, formando uma solução final translúcida (Figura 4.5a). Um gel igualmente translúcido se formou após gelificação a 70°C durante 24 horas (Figura 4.5b). A

temperatura de 70°C foi escolhida em testes preliminares para encurtar o tempo de gelificação, mas sem ultrapassar o ponto de ebulição do etanol (cerca de 72°C).

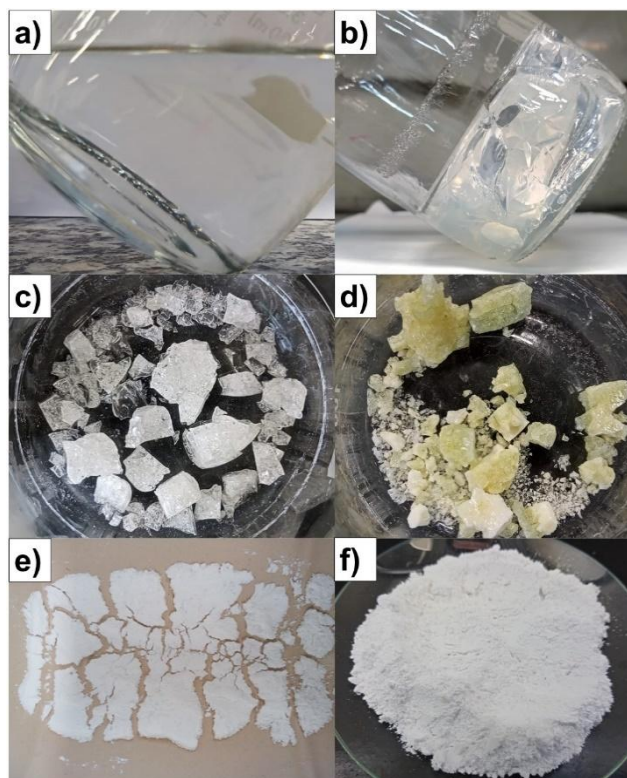


Figura 4.5 – Etapas da síntese sol-gel e do pós-tratamento do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (AIS): (a) preparação da solução sol-gel; (b) gelificação após 24 horas a 70°C; (c) gel seco após 10 dias a 70°C; (d) gel seco após 7 dias a 90°C; (e) material após tratamento térmico a 750°C; e (f) material final após moagem.

A secagem do gel úmido de AIS foi estudada nas temperaturas de 70°C e 90°C, como apresentado na Figura 4.6. A secagem a 70°C resultou em grãos predominantemente translúcidos, com poucas regiões amareladas (Figura 4.5c) e cuja massa seca se estabilizou após 8 dias em estufa. Por outro lado, a massa seca a 90°C estabilizou-se após 4 dias, originando grãos com coloração amarelo-esverdeada (Figura 4.5d), típica de sais nitratos. Esse comportamento sugere um excesso de íons nitrato oriundos do ANN na estrutura do gel seco a 90°C. Como descrito na seção 3.3.3, a dissolução do ANN libera moléculas de água que contribuem para a hidrólise do TEOS, complexos metálicos de alumínio que reduzem o pH da solução para em torno de 3,0, além dos íons nitrato (CATAURO *et al.*, 2017; JAYMES *et al.*, 1995; LEIVO *et al.*, 2008). Considerando o equilíbrio químico dessas reações, a conversão desses complexos metálicos em Al

ligado covalentemente ao gel está associada à oxidação dos íons nitrato durante a gelificação e a secagem (CHAKRABORTY, 2005). Nesse contexto, a temperatura de 90°C poderia acelerar demasiadamente a secagem do gel aluminossilicato, o que aumentaria a quantidade de sais nitrato não oxidados e, por consequência, reduziria a incorporação de Al por ligações covalentes. Dessa forma, a etapa de secagem do gel AIS foi estabelecida a 70°C durante pelo menos 10 dias.

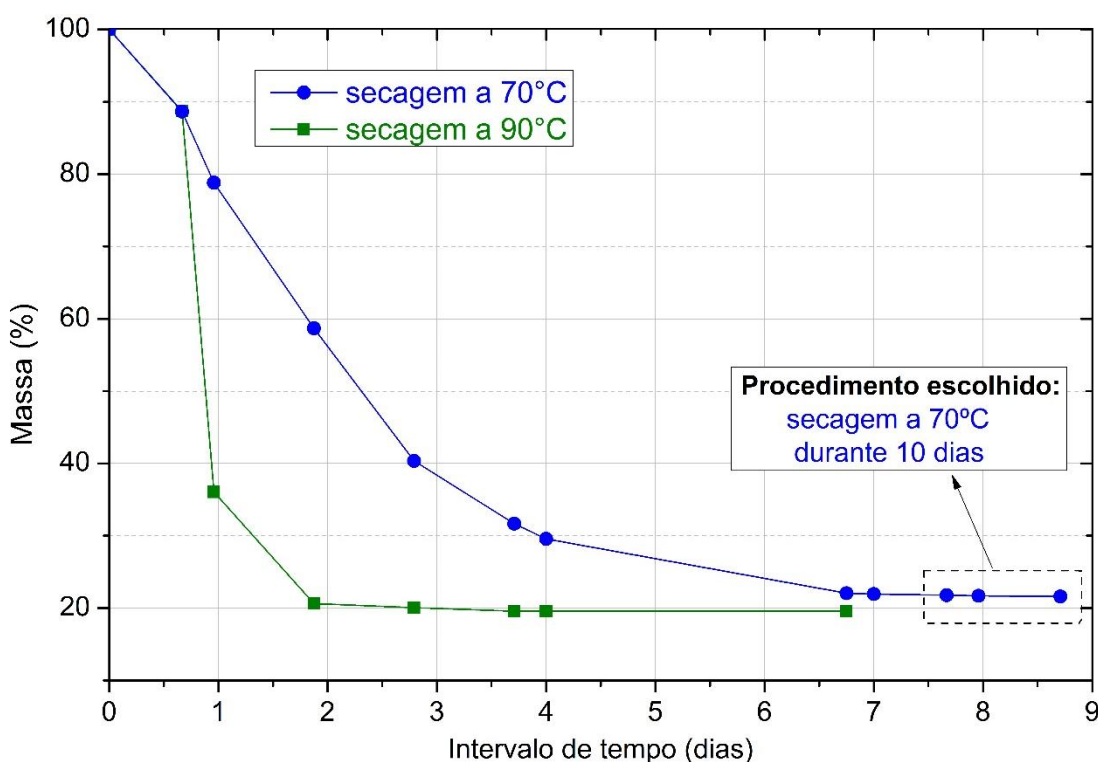


Figura 4.6 – Curva de secagem a 70°C e a 90°C de dois géis $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ com massas úmidas similares e a mesma proporção molar Si:Al:EtOH:H₂O de 1:1:8:13.

Após a secagem, o aluminossilicato foi triturado e submetido a tratamento térmico a 750°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 2,5°C/min. A calcinação entre 700°C e 800°C promove a desidroxilação do aluminossilicato e a consequente desorganização da sua estrutura atômica, o que é crucial para ativar a sua reatividade química (ZHENG *et al.*, 2009). O material calcinado apresentou cor branca, conforme a Figura 4.5e. Por fim, o AIS foi moído usando cápsula e esferas de alumina, à velocidade de 50 rpm durante 24 horas, a fim de obter um pó fino (Figura 4.5f).

4.3. Caracterização química e microestrutural das matérias-primas

A Figura 4.7 apresenta os métodos adotados para a caracterização dos materiais sol-gel e dos materiais comerciais. A morfologia e o tamanho de partículas, além de sua porosidade e superfície específica foram determinados por meio de microscopia eletrônica de varredura, granulometria por espalhamento de feixe de laser e adsorção gasosa. A composição química, a composição de fases cristalinas e o grau de amorfismo dos materiais foram analisados usando fluorescência de raios X e difração de raios X. As tendências de retenção de água pelas partículas e de sua agregação foram avaliadas por meio do teste de saturação de água. A estrutura atômica dos materiais, sobretudo do MC e do AIS, e o grau de ativação alcalina de ambos os precursores foram investigados empregando espectroscopia no infravermelho (FTIR).

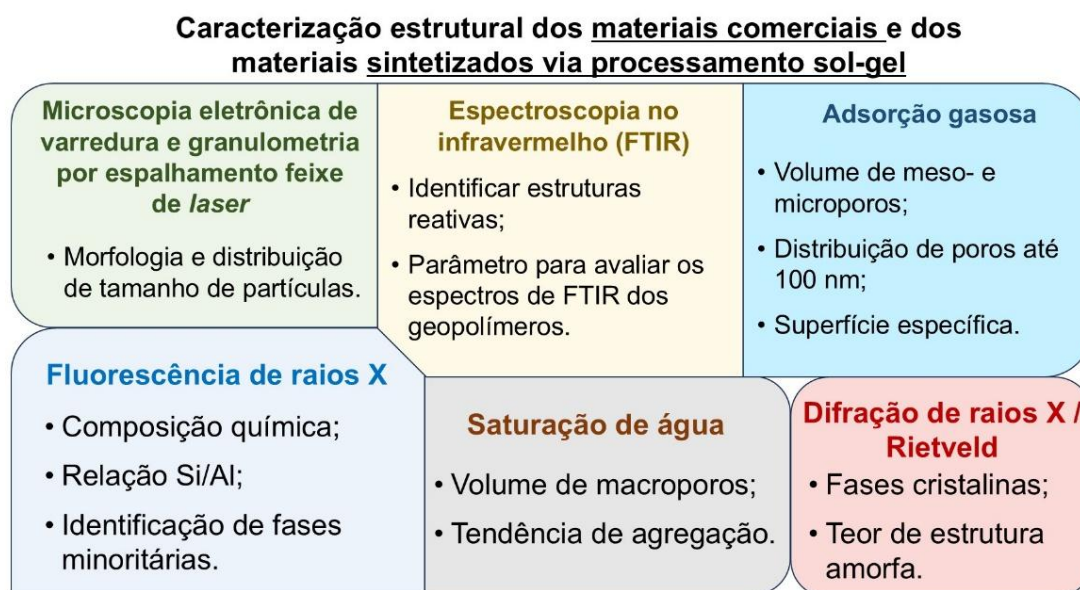


Figura 4.7 – Resumo dos métodos de caracterização dos materiais sol-gel e dos materiais comerciais nesta tese.

4.3.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos materiais foi determinada por meio de fluorescência de raios X (FRX) utilizando o equipamento *Quant`X* da *ThermoFisher*. As amostras foram analisadas em pó solto e submetidas à temperatura de 1000°C durante 1 hora

para a medição da perda de massa por ignição. Os resultados auxiliaram na avaliação do grau de pureza dos materiais sol-gel, no cálculo da relação molar Si/Al do AIS e na identificação de fases cristalinas em conjunto com as difrações de raios X.

4.3.2. Adsorção gasosa

A superfície específica e a porosidade até 100 nm dos materiais foram investigadas utilizando a adsorção de N₂. As amostras foram submetidas à purga sob vácuo em 300°C por 3 horas. Em seguida, as curvas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas usando o equipamento *Microtrac Belsorp-max*, com um erro experimental de 5%. A superfície específica foi determinada utilizando o modelo BET (SOUZA *et al.*, 2019; MOTA *et al.*, 2019). A distribuição de tamanho de poros menores que 100 nm foi analisada usando o modelo BJH (AGLIULLIN *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2019; FRAMERY; MUTIN, 2002).

4.3.3. Teste de saturação de água

O teste de saturação de água indica a retenção de água nos macroporos ou no espaço vazio entre as partículas, assim como a sua tendência de agregação. A Figura 4.8 resume o procedimento, que foi adaptado de um estudo anterior (COSTA, 2016). Inicialmente, 2 g de amostra receberam a adição de água deionizada gota a gota (Figura 4.8a), sendo homogeneizadas com uma espátula até formar uma pasta viscosa. O gotejamento foi interrompido quando o excesso de água começou a escoar da pasta, como mostrado nas Figura 4.8b-d. Neste ponto, a massa saturada foi registrada. Esse ensaio foi correlacionado com a reatividade dos materiais sol-gel nos geopolímeros, conforme será discutido no CAPÍTULO 5 e no CAPÍTULO 6.

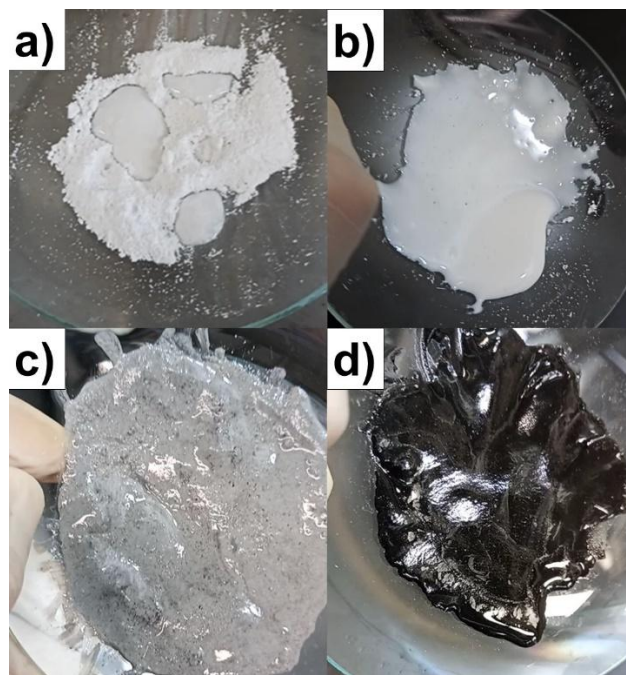


Figura 4.8 – Fotos do procedimento adotado no teste de saturação de água mostrando: (a) gotejamento de água em uma amostra da sílica sol-gel SMic; e (b), (c), (d) amostras saturadas logo após o fim do gotejamento de SMic, sílica ativa (SA) e cinza de casca de arroz (CCA), respectivamente.

4.3.4. Granulometria por espalhamento de feixe de *laser*

As análises granulométricas foram realizadas por meio de espalhamento de feixe de *laser* utilizando um equipamento *CILAS 1064*. As amostras foram dispersas em uma solução de 0,01M de hexametáfosfato de sódio para evitar a aglomeração de partículas (DUR *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2017).

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho de partículas dos materiais foram analisados usando um microscópio eletrônico de varredura *Quanta 200 FEG*. As amostras em pó foram depositadas em *stubs* com fita de carbono e receberam recobrimento de carbono (15 nm de espessura).

4.3.6. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) permitiu detectar possíveis fases cristalinas formadas durante a síntese dos materiais sol-gel (ANDRADE, 2019; ANDRADE *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2021; ILIĆ *et al.*, 2020). A composição de fase dos materiais comerciais também foi investigada. As amostras foram analisadas em um difratômetro *Phillips PW 1710*, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (35 kV e 50 mA), varrendo entre 2θ de 3 e 70° com passo de 0,02° por segundo (COSTA, 2020; COSTA *et al.*, 2021).

Além disso, os teores de fases cristalinas do MC e da CCA foram estimados por meio do refinamento de Rietveld, utilizando rutilo como padrão interno (SNELLINGS; SALZE; SCRIVENER, 2014; STETSKO *et al.*, 2017). Nesse caso, as amostras foram preparadas com 20% de rutilo (TiO_2) (COSTA, 2020) e analisadas sob os mesmos parâmetros. O refinamento de Rietveld foi executado utilizando o programa gratuito GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013).

4.3.7. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) possibilitou comparar as estruturas atômicas do AIS e do MC, assim como verificar as principais bandas de silicatos dos outros materiais (ABREU *et al.*, 2023; ANDRADE, 2019; CATAURO *et al.*, 2017). Ademais, os espectros de FTIR foram utilizados para avaliar o grau de ativação alcalina dos diferentes geopolímeros à base de MC ou de AIS (GEVAUDAN *et al.*, 2020).

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer FTIR Frontier empregando o método de reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas no modo de transmitância, no intervalo entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As linhas de base dos espectros foram corrigidas para facilitar a visualização das bandas.

4.4. Dosagem e preparação dos geopolímeros

4.4.1. Composição dos geopolímeros

A Figura 4.9 resume a composição dos geopolímeros preparados nas duas partes deste projeto experimental. Na primeira parte, as sílicas sol-gel e o aluminossilicato sol-gel foram estudados em duas dosagens de geopolímeros à base de MC com 0%, 1%, 2% e 10% de substituição pelos três materiais sol-gel. A CCA foi adicionada nos mesmos teores para fins de comparação com as sílicas sintéticas. A SA também foi estudada com 10% para aprofundar as análises sobre o efeito do tipo de sílica na geopolimerização. Teores menores de SA foram negligenciados para simplificar o estudo, tendo em vista que a diferença entre os dois subprodutos tende a ser menos significativa para baixos teores de substituição. Por outro lado, teores acima de 10% não foram estudados devido à forte tendência de agregação das sílicas sol-gel, conforme será detalhado nos próximos capítulos.

Composição e preparação dos geopolímeros

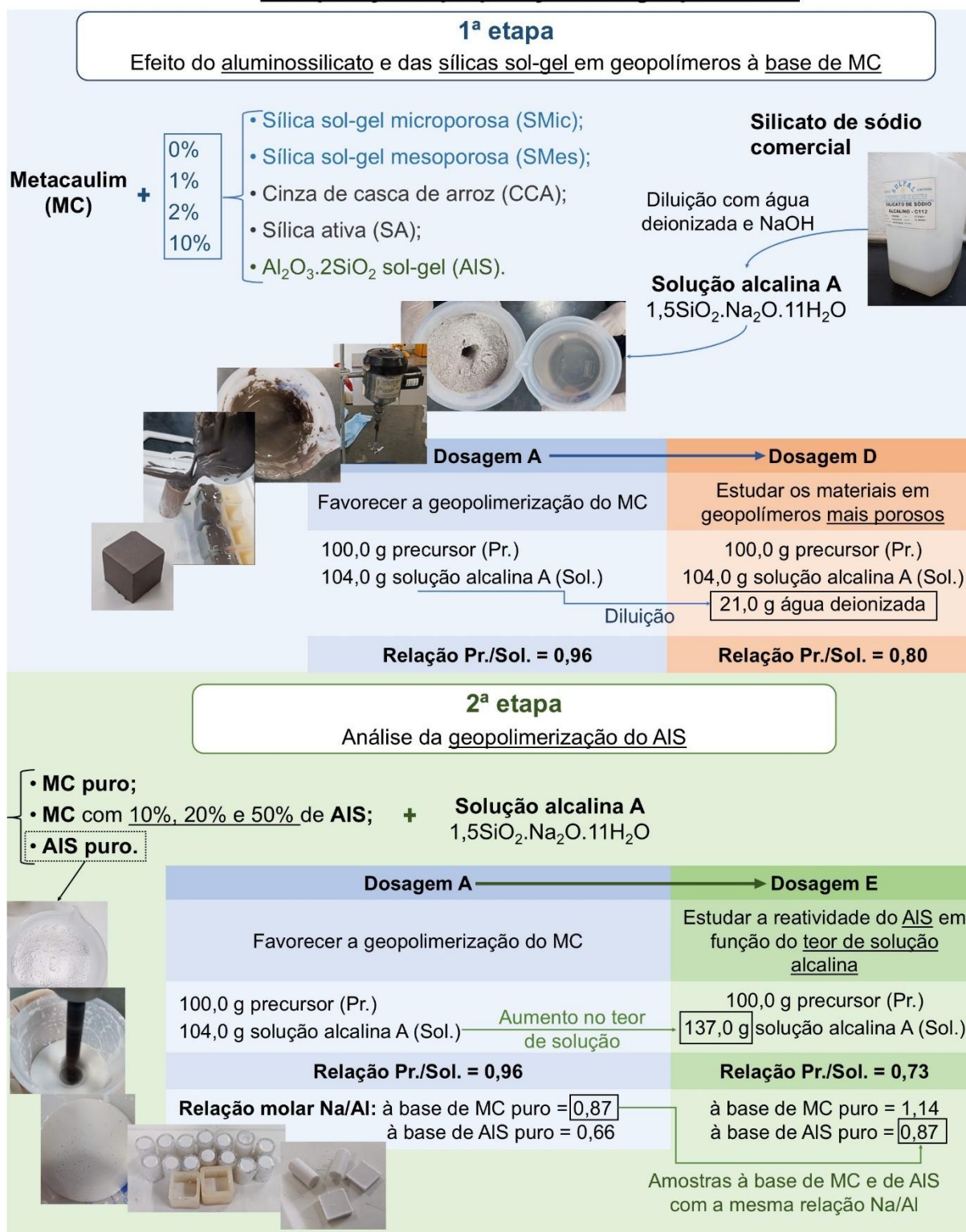


Figura 4.9 – Resumo da composição e da preparação dos geopolímeros estudados nas duas partes deste projeto experimental.

A diferença entre as dosagens da primeira parte foi a diluição da solução alcalina. A primeira dosagem, designada como tipo A, foi preparada com uma solução alcalina

de composição $1,5\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}.11\text{H}_2\text{O}$. Segundo a literatura, essa formulação tende a favorecer a geopolimerização (ALCAMAND *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2020). O geopolímero do tipo A de referência (à base de MC puro) foi denominado A-ref e possui relação molar Na/Al de 0,87 e relação precursor/solução alcalina (Pr/Sol), em massa, de 0,96. Esses valores foram definidos experimentalmente, respeitando as seguintes premissas: relação Na/Al abaixo de 1,0 para minimizar a eflorescência (LONGHI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2014); e relação Pr/Sol em torno de 1,0 para favorecer a consistência da pasta fresca (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019).

A outra dosagem, denominada tipo D, foi preparada com as mesmas relações molares Na/Al e Si/Al. Porém, a solução alcalina foi previamente diluída em água, a fim de reduzir a relação Pr/Sol das misturas e, por consequência, aumentar a porosidade dos geopolímeros endurecidos. Assim, o módulo da solução manteve-se em 1,5, mas a relação molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ das misturas aumentou para 15, e a relação Pr/Sol reduziu para 0,80. Essas condições resultam em geopolímeros mais porosos e suscetíveis à eflorescência (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LONGHI *et al.*, 2022). Assim, os efeitos dos materiais sol-gel, da CCA e da SA foram analisados em duas condições distintas. A composição química detalhada dos geopolímeros dos tipos A e D está descrita no CAPÍTULO 5.

A segunda parte desta tese envolveu a geopolimerização do AIS em duas dosagens com diferentes quantidades de solução alcalina. O MC puro foi utilizado como comparação. Inicialmente, o AIS foi estudado na mesma dosagem tipo A da primeira etapa, com solução alcalina de $1,5\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}.11\text{H}_2\text{O}$ e relação Pr/Sol de 0,96. Considerando as diferenças nas composições químicas do AIS e do MC, a relação Na/Al do geopolímero do tipo A à base de AIS (denominado A-AIS-100) foi menor que a de A-ref (0,66 contra 0,87). Para fixar o efeito do teor de Na, a dosagem designada como tipo E foi elaborada de maneira que a amostra à base de AIS puro (E-AIS-100) tivesse relação Na/Al de 0,87. Essa alteração foi feita pela adição da mesma solução alcalina, reduzindo a relação Pr/Sol das misturas para 0,80. Novamente, um geopolímero à base de MC puro (denominado E-ref) foi preparado.

Dessa forma, a ativação alcalina do AIS foi avaliada em duas condições distintas, permitindo a comparação com as reações envolvendo o MC.

Além disso, a interação entre as estruturas derivadas do AIS e a matriz geopolimérica à base de MC foi estudada. Amostras do tipo A à base de MC com 0%, 10%, 20% e 50% de AIS e uma amostra do tipo E com 10% de AIS foram avaliadas. Isso permitiu analisar mais profundamente o efeito do AIS em geopolímeros à base de metacaulim comercial. O CAPÍTULO 6 descreve detalhadamente as composições dos geopolímeros tipos A e E à base de MC e de AIS.

4.4.2. Preparação da solução alcalina

A Tabela 4.1 resume a composição das soluções alcalinas tipo A e D. A solução alcalina tipo A ($1,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) foi preparada por meio da mistura do silicato de sódio comercial em água deionizada e NaOH em micro pérolas, sob agitação por 1 hora (GAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2020). A solução alcalina do tipo D ($1,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) foi obtida pela diluição da solução anterior em água deionizada, sob agitação por 5 minutos. As soluções foram resfriadas em recipiente fechado à temperatura ambiente por pelo menos 24 horas antes do uso.

Tabela 4.1 – Proporção, em massa, e quantidade de reagentes para a preparação de 100 g da solução alcalina $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,5\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Reagentes	Tipo de solução alcalina	
	A	D
Silicato de sódio comercial (g)	78,6	78,6
NaOH em micro pérolas (g)	7,6	7,6
Água deionizada (g)	13,9	34,5

4.4.3. Preparação dos geopolímeros

O procedimento de preparação dos geopolímeros foi o mesmo nas duas etapas deste estudo. Os materiais foram secos em estufa a 90°C antes do uso. Os

precursores binários (constituídos por MC com materiais sol-gel, CCA ou SA) foram previamente homogeneizados em um recipiente de vidro, sob rotação transversal a 70 rpm por 2 horas.

A Figura 4.10 mostra a preparação dos geopolímeros dos tipos A e D da primeira etapa. A solução alcalina (tipo A ou D) foi adicionada gradualmente aos precursores (Figura 4.10a). As misturas foram homogeneizadas por 6 minutos usando um agitador mecânico (Figura 4.10b-c). As pastas foram então vertidas em moldes cúbicos de silicone com 20 mm x 20 mm x 20 mm para os ensaios de resistência à compressão (LONGHI *et al.*, 2022; ZHENG *et al.*, 2009). Os moldes de silicone podem ter alguma variação dimensional, mas facilitam a desmoldagem dos espécimes. Moldes cilíndricos de PVC, com diâmetro interno de 22 mm e altura de 45 mm, foram preenchidos para o ensaio de eflorescência acelerada, como mostrado na Figura 4.10d (LONGHI *et al.*, 2021; ZHANG; HE; ZHANG, 2023). As amostras frescas foram mantidas em uma câmara com umidificador de ar durante 24 horas, com umidade relativa superior a 80% (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). Posteriormente, os espécimes foram desmoldados, envoltos em plástico filme e mantidos à temperatura ambiente para cura por 3, 7 ou 28 dias (Figura 4.10e-f).

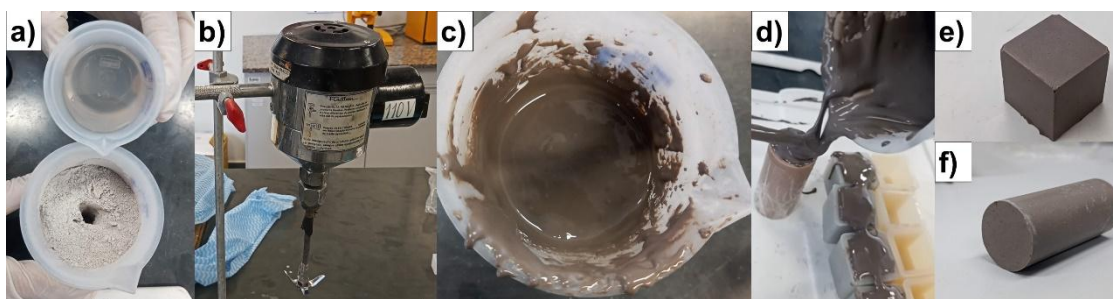


Figura 4.10 – Preparação dos geopolímeros dos tipos A e D à base de metacaulim, mostrando: (a) adição da solução alcalina sobre o precursor; (b) misturador mecânico utilizado para as misturas; (c) pasta fresca após a mistura; (d) preenchimento dos moldes cúbicos e cilíndricos; e (e) corpos de prova endurecidos logo após o desmolde.

A Figura 4.11 ilustra a confecção dos geopolímeros dos tipos A e E à base de AIS e de MC na segunda etapa deste manuscrito. Os dois materiais foram secos a 90°C antes do uso. Os precursores à base de MC contendo AIS foram homogeneizados

de maneira similar ao descrito anteriormente. A solução alcalina foi adicionada aos precursores e as pastas foram preparadas com um misturador mecânico (Figura 4.11a-b). A mistura foi vertida em moldes cilíndricos de acrílico com diâmetro interno de 12 mm e altura de 25 mm para os ensaios de resistência à compressão e eflorescência acelerada (Figura 4.11c-d). A geometria e tamanho desses moldes foram diferentes dos da primeira etapa, o que é justificado no subitem 4.5.1 a seguir.

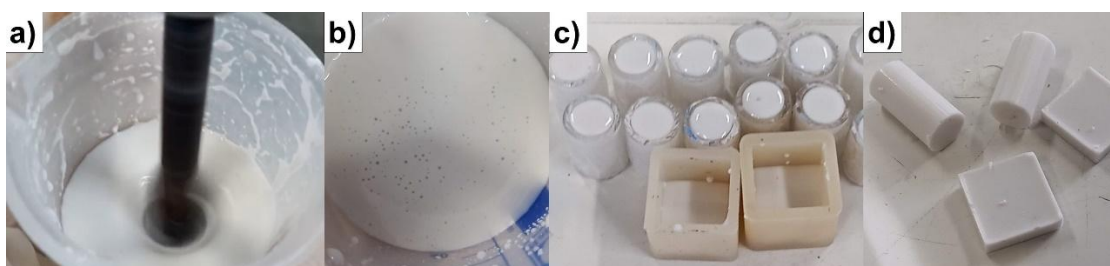


Figura 4.11 – Preparação de geopolímeros à base de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel, mostrando: (a) e (b) pasta fluida durante e após a mistura; (c) preenchimento dos moldes cúbicos e cilíndricos; e (d) corpos de prova endurecidos logo após o desmolde.

4.5. Caracterização dos geopolímeros

A Figura 4.12 cita os métodos de caracterização dos geopolímeros nas duas etapas deste manuscrito. A resistência à compressão das amostras foi medida aos 3, 7 e 28 dias de cura em temperatura ambiente. A densidade real dos geopolímeros foi estimada usando um picnômetro e foi utilizada nos cálculos de sua porosidade e densidade volumétrica, de acordo com o ensaio de Arquimedes. A ativação alcalina dos precursores foi analisada usando difração de raios X e espectroscopia no infravermelho (FTIR). O refinamento de poros, o teor de partículas não reagidas e a formação de estruturas ligantes nos geopolímeros foram avaliados usando microscopia eletrônica de varredura com detector acoplado de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

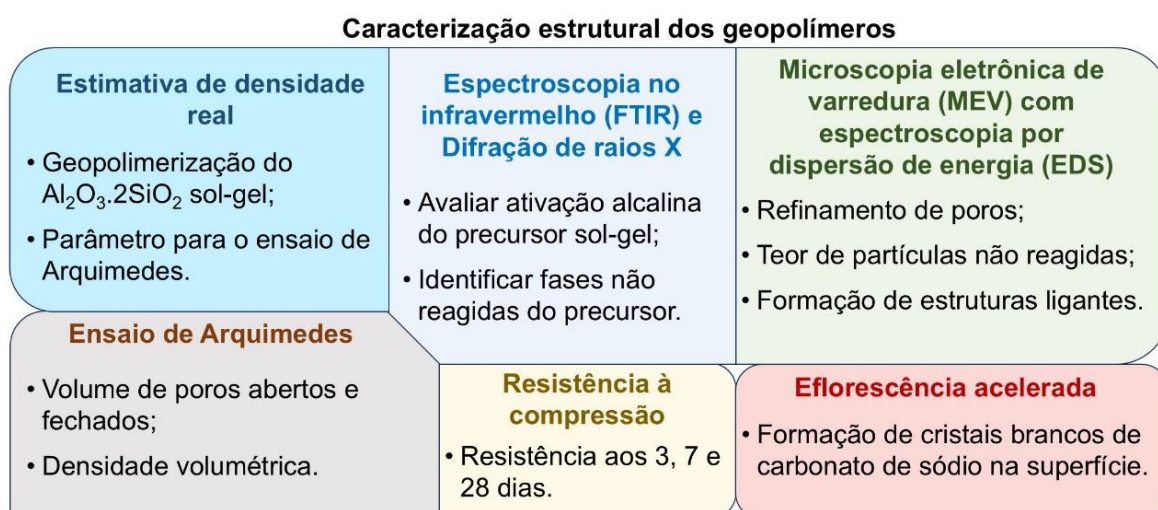


Figura 4.12 – Resumo dos métodos de caracterização dos geopolímeros estudados nas duas etapas deste projeto experimental.

4.5.1. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão dos geopolímeros foi realizado aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente utilizando uma máquina de ensaio universal *EMIC DL10000*. Em todos os ensaios, pelo menos três corpos de prova foram analisados para cada composição e idade. A taxa de velocidade do cabeçote foi de 0,5 mm/min até a ruptura frágil (HE *et al.*, 2012; LONGHI *et al.*, 2020; NOVAIS *et al.*, 2018).

A geometria e o tamanho dos espécimes variaram entre as duas etapas deste estudo. Na primeira etapa, os geopolímeros à base de MC com até 10% de materiais sol-gel, CCA ou SA apresentaram geometria cúbica com dimensões de 20 mm x 20 mm x 20 mm (DUAN; LI; LU, 2015; HE *et al.*, 2012; MEJÍA; MEJÍA DE GUTIÉRREZ; MONTES, 2016; ZHENG *et al.*, 2009). A geometria cúbica foi selecionada para evitar o processo de retificação das bases das amostras, que é necessário para as amostras cilíndricas antes do ensaio de compressão. O tamanho de aresta de 20 mm foi um compromisso entre um volume representativo para o estudo e economia de material.

Contudo, corpos de prova com esse volume ainda demandariam uma alta quantidade de precursor sol-gel. Dessa forma, optou-se por espécimes de menor volume para os geopolímeros com teores acima de 10% de AIS (segunda etapa desta tese). Considerando que não foram encontrados moldes cúbicos com arestas menores que 20 mm, adotou-se o molde cilíndrico de acrílico com 12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura. Essas dimensões preservaram a relação altura/diâmetro de 2,0, que é padronizada para ensaios mecânicos de materiais cimentícios, e ainda permitiram minimizar a demanda de AIS neste estudo.

A Figura 4.13 compara as resistências à compressão das amostras cúbicas e cilíndricas de dois geopolímeros do tipo A. Em ambas as amostras, os espécimes cilíndricos apresentaram valores ligeiramente maiores de resistência aos 3 dias em comparação à geometria cúbica. Contudo, aos 7 e 28 dias, as resistências à compressão foram similares nos dois tipos de corpos de prova. Essa similaridade poderia ser associada aos baixos volumes dos espécimes, reduzindo a probabilidade de defeitos ou concentração de tensões, que são mais consideráveis em amostras de argamassa ou concreto. Dessa forma, as duas geometrias e tamanhos de espécimes foram adotadas de acordo com as demandas experimentais e de consumo de material para cada etapa deste estudo.

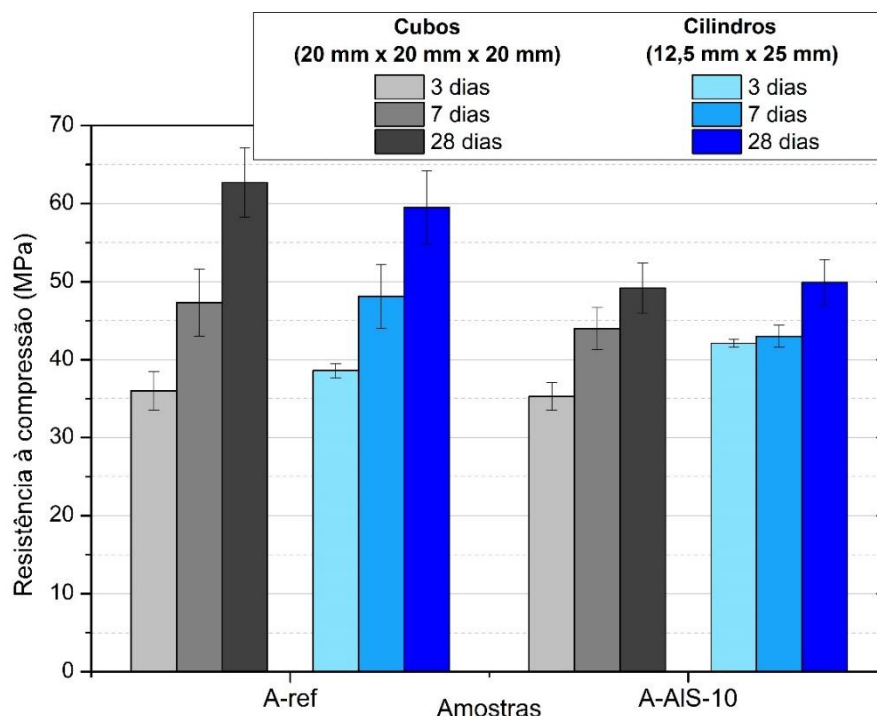


Figura 4.13 – Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de corpos de prova cúbicos (20 mm x 20 mm x 20 mm) e cilíndricos (12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura) de geopolímeros do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref) e de MC com 10% de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-10).

4.5.2. Estimativa da densidade verdadeira

A densidade verdadeira (ρ_r) dos geopolímeros é necessária para a medição de porosidade pelo princípio de Arquimedes. A Figura 4.14 ilustra o procedimento adotado para estimar os valores de ρ_r , que foi adaptado da norma ASTM D854-14 (2014). Um picnômetro com volume nominal de 50 mL foi empregado nas medições (Figura 4.14a). Os corpos de prova com 28 dias foram macerados em gral de porcelana para obtenção de um pó (hipoteticamente sem poros fechados), que foi peneirado na abertura de 300 μm (Figura 4.14b). O ensaio foi dividido em duas etapas. Na primeira parte, o volume real do picnômetro (V_{pic}) foi determinado pela massa de água necessária para preenchê-lo completamente, considerando a densidade da água (ρ_a) de 1,0 g/cm³. Na segunda etapa, água foi inserida até cerca de 1/3 do volume do picnômetro, seguida de 20 g da amostra em pó. O volume foi então completado com água. As bolhas de ar da mistura foram eliminadas por agitação manual e vibração. A massa total da suspensão (m_{total}) foi medida

(Figura 4.14c). Por fim, o volume real (V_{real}) e a densidade real (ρ_r) do geopolímero foram estimados pelas equações (4.1) e (4.2).

$$V_{real} [cm^3] = V_{pic} [cm^3] - \frac{(m_{total} [g] - 20)}{\rho_a} \quad (4.1)$$

$$\rho_r [g/cm^3] = \frac{20}{V_{real} [cm^3]} \quad (4.2)$$

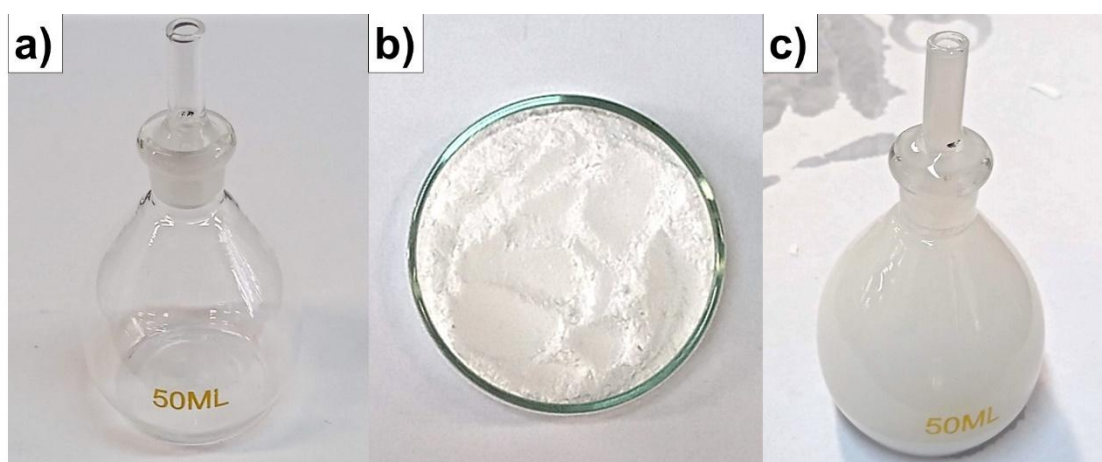


Figura 4.14 – Resumo do procedimento adotado para estimar a densidade real do geopolímero do tipo E à base de aluminossilicato sol-gel puro: (a) picnômetro utilizado nas medições; (b) amostra do geopolímero macerada e passante na peneira de 300 μm ; e (c) picnômetro preenchido com a amostra e água.

4.5.3. Porosidade pelo princípio de Arquimedes

a) Descrição do procedimento

O princípio de Arquimedes foi utilizado para determinar as porosidades e a densidade volumétrica dos geopolímeros (NOVAIS *et al.*, 2018). O procedimento foi adaptado de outros estudos (ANDRADE *et al.*, 2023; ARAÚJO *et al.*, 2018; LACERDA *et al.*, 2018) e empregado igualmente nas duas etapas deste manuscrito. A diferença foi a geometria e o volume dos espécimes. Na primeira etapa, foram analisadas amostras retangulares com volume em torno de 8 cm^3 . Na segunda

parte, os corpos de prova foram cilíndricos, com 12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura. O efeito do tamanho das amostras é discutido na alínea b) deste subitem.

As amostras foram secas em estufa a 90°C por cerca de 4 dias. A massa seca (m_{seca}) foi medida após 3 horas de resfriamento em dessecador a vácuo. Esse processo de secagem foi definido experimentalmente, conforme indicado na alínea b). Em seguida, os corpos de prova foram imersos em béqueres com 200 mL de água deionizada. As amostras foram submetidas a vácuo por 10 minutos para facilitar a saída de ar dos poros abertos e o seu preenchimento com água. Após esse tempo, as amostras foram retiradas do béquer, o excesso de água superficial foi removido com um papel toalha, e a massa úmida ($m_{úmida}$) foi medida. Por fim, a massa submersa (m_{sub}) das amostras com poros saturados foi obtida utilizando um aparato hidrostático desenvolvido por Souza (2021). A porosidade e a densidade volumétrica (ρ_{vol}) de cada amostra foram estimadas (NOVAIS *et al.*, 2018). As porosidades aberta, fechada e total foram calculadas conforme as equações (4.3a), (4.3b) e (4.3c), em que ρ_r é a densidade real estimada (subitem 4.5.2). A densidade volumétrica (ρ_{vol}) foi estimada por meio da equação (4.4), considerando a densidade da água (ρ_a) de 1,0 g/cm³.

$$Porosidade\ total\ [\%] = \left[1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \times \left(\frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{sub}} \right) \right] \times 100 \quad (4.3a)$$

$$Porosidade\ aberta\ [\%] = \left(\frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida} - m_{sub}} \right) \times 100 \quad (4.3b)$$

$$Porosidade\ fechada\ [\%] = Poros.\ total\ [\%] - Poros.\ aberta\ [\%] \quad (4.3c)$$

$$\rho_{vol}\ [g/cm^3] = \rho_a \times \left(\frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{sub}} \right) \quad (4.4)$$

b) Testes preliminares para temperatura de secagem e volume dos espécimes

Testes preliminares foram realizados para verificar alguns parâmetros de ensaio. Primeiramente, a massa seca de amostras do tipo D foi medida em duas

temperaturas de secagem (40°C e 90°C). Nesse teste, os espécimes foram inicialmente secos a 40°C e submetidos ao ensaio de Arquimedes. Em seguida, as amostras foram novamente secas, desta vez a 90°C. Conforme ilustrado na Figura 4.15, a massa seca das amostras a 90°C foi menor do que o valor obtido após a secagem a 40°C. Além disso, as amostras absorveram uma maior quantidade de água e apresentaram maior massa úmida após a secagem a 90°C. Isso indica que a temperatura de 90°C foi mais eficiente em remover a umidade contida nos poros internos dos geopolímeros, e os valores de massa seca se estabilizaram após cerca de 4 dias.

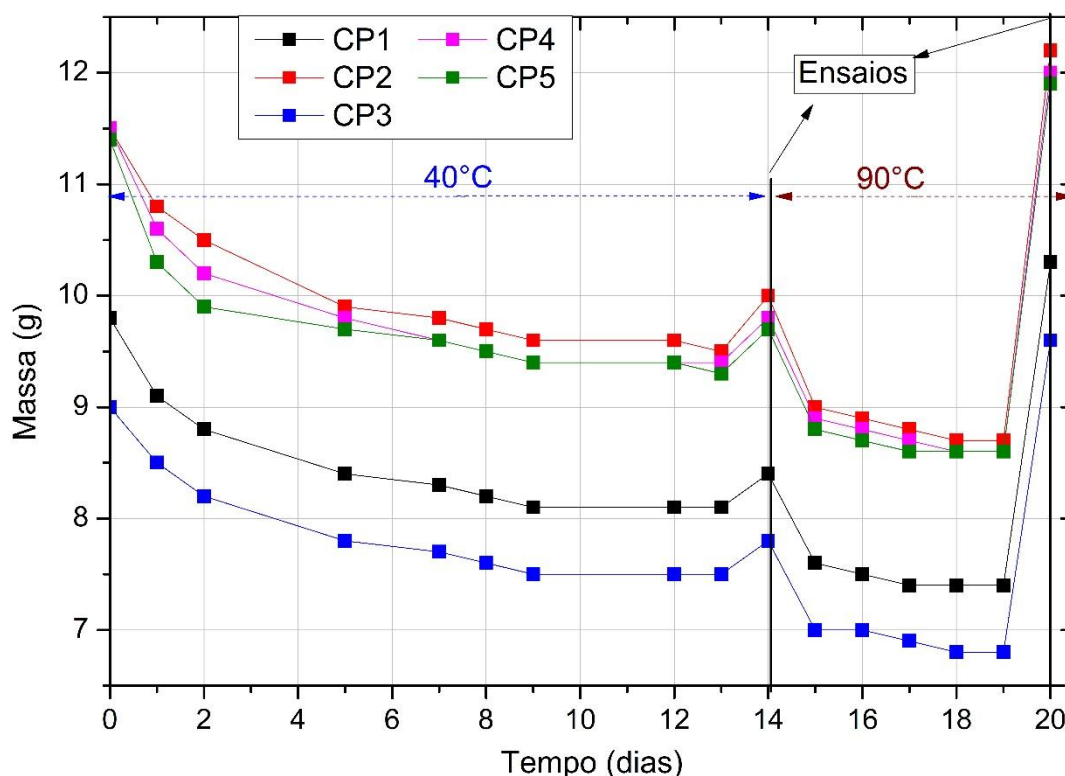


Figura 4.15 – Curva de secagem de cinco corpos de prova (CP1 a CP5) de geopolímeros tipo D à base de metacaulim puro, secos nas temperaturas de 40°C e 90°C e submetidos ao ensaio de Arquimedes após a estabilização da massa seca em cada temperatura.

O efeito do volume dos espécimes nos resultados de porosidade e densidade volumétrica também foi analisado. Como mostra a Figura 4.16, o tamanho das amostras teve pouco impacto nos resultados obtidos em geopolímeros tipo D à base de metacaulim puro.

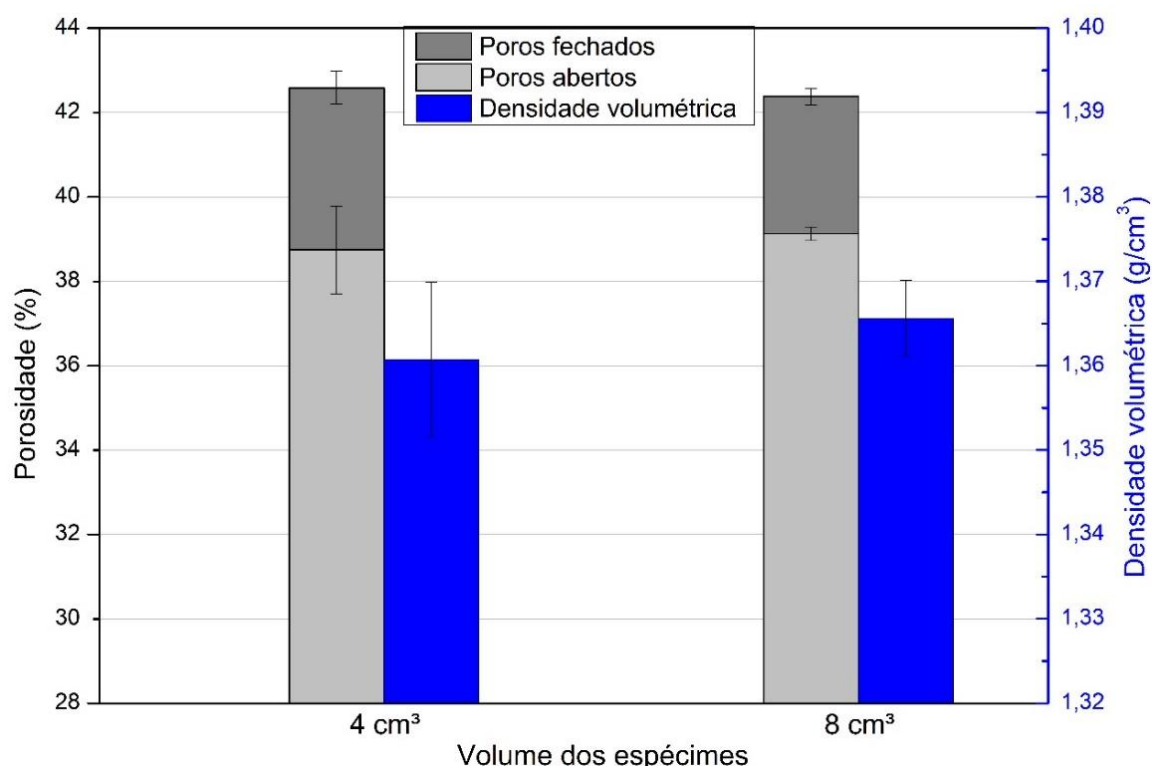


Figura 4.16 – Efeito do volume dos corpos de prova retangulares nos valores de porosidade e de densidade volumétrica dos geopolímeros tipo D à base de metacaulim puro no ensaio de Arquimedes.

Com base nesses resultados, a temperatura de 90°C foi escolhida para a secagem das amostras e a medição da massa seca. Além disso, a redução do tamanho das amostras ensaiadas na segunda etapa desta tese teve efeito negligenciável nos valores determinados no ensaio de Arquimedes. Assim, optou-se por amostras menores na segunda etapa para reduzir a demanda de AIS na preparação das pastas.

4.5.4. Ensaio de eflorescência acelerada

O ensaio de eflorescência acelerada foi realizado por inspeção visual, conforme estudos na literatura (LONGHI *et al.*, 2021, 2022; ZHANG; HE; ZHANG, 2023; ZHANG *et al.*, 2018). Os geopolímeros dos tipos A e D à base de MC com até 10% de materiais sol-gel, SA e CCA (primeira etapa) foram analisados usando amostras cilíndricas com diâmetro interno de 22 mm e altura de 45 mm. Aos 28 dias de cura,

os espécimes foram colocados em um filme de água deionizada de 5 mm. O tempo de exposição foi de pelo menos três semanas. A formação de cristais brancos de carbonatos de sódio foi registrada em função do tempo de exposição ao teste. Ademais, algumas amostras retangulares previamente submetidas ao ensaio de Arquimedes também foram analisadas. Nesse caso, os espécimes foram mantidos por 10 dias no filme de água.

Amostras cilíndricas com diâmetro interno de 12,5 mm e altura de 25 mm, com 28 dias de idade, foram utilizadas para os geopolímeros tipos A e E à base de AIS e de MC (segunda etapa). Os corpos de prova também foram mantidos em um filme de água deionizada de 5 mm, mas com tempo de exposição de 80 dias. O tempo de ensaio foi mais prolongado na segunda etapa para melhorar a comparação entre os geopolímeros à base de AIS e de MC.

4.5.5. Difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os geopolímeros foram analisados por DRX e FTIR sob os mesmos parâmetros utilizados para as matérias-primas (ver subitens 1.3.5 e 1.3.6). As amostras foram previamente maceradas, e o material passante na peneira de 63 μm (#250) foi recolhido para as análises.

4.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de MEV foram empregadas para investigar a porosidade e a composição de fases dos geopolímeros. Fragmentos das amostras foram embutidos em resina e polidos utilizando pastas de diamante. Os espécimes foram então recobertos com uma camada de carbono de 15 nm de espessura para garantir a condução elétrica. As amostras foram analisadas usando um microscópio de varredura *Quanta 3D FEG*, acoplado a um detector de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da *Bruker*. A estimativa do tamanho dos poros nas imagens foi realizada com o auxílio do programa gratuito *ImageJ*.

CAPÍTULO 5. Efeitos de diferentes tipos de sílicas e aluminossilicato sintetizados via processamento sol-gel nas propriedades estruturais de geopolímeros à base de metacaulim

RESUMO

Diversos estudos têm indicado que nanosílicas podem acelerar a geopolimerização nos primeiros dias de cura, além de aumentar a resistência dos geopolímeros contra a eflorescência. No entanto, a elevada superfície específica e a finura desses materiais podem dificultar a preparação das pastas frescas. Nesse contexto, este capítulo visa estudar o efeito de duas sílicas com diferentes microestruturas, sintetizadas via processamento sol-gel, na formação de geopolímeros à base de metacaulim (MC). Além disso, foi estudada a incorporação de Al para a obtenção de um aluminossilicato sol-gel (AIS) de composição similar à metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Duas dosagens de geopolímeros, com diferentes relações precursor/solução alcalina, foram preparadas usando metacaulim com 0%, 1%, 2% e 10% de substituição pelos materiais sol-gel. Dois subprodutos comerciais ricos em sílica (cinza de casca de arroz e sílica ativa) foram utilizados para fins de comparação. Os resultados indicaram que as mudanças estruturais das sílicas sol-gel pouco afetaram as propriedades dos geopolímeros. Ademais, teores a partir de 2% de sílica sol-gel intensificaram a agregação de partículas e a retenção de solução alcalina, agravando a eflorescência dos geopolímeros em comparação com as amostras de referência. Em contraste, os subprodutos tenderam a reduzir a eflorescência. A ativação alcalina do AIS, por sua vez, originou estruturas secundárias mais porosas do que a geopolimerização do MC, conforme evidenciado pelas análises de MEV e pelos ensaios de Arquimedes. Esse comportamento limitou o ganho de resistência à compressão dos geopolímeros com AIS após 3 dias de cura. No entanto, o uso de 10% de AIS reduziu consideravelmente a eflorescência do geopolímero na dosagem menos porosa, sugerindo que as estruturas secundárias oriundas do AIS podem inibir a difusão dos cátions de Na^+ livre na microestrutura endurecida. Por outro lado, esse efeito foi menos acentuado na dosagem de geopolímero mais diluída. Assim, o aluminossilicato sol-gel pode aumentar a estabilidade química dos geopolímeros, dependendo da dosagem utilizada.

5.1. Introdução

O termo 'geopolímero' foi cunhado por Davidovits (DAVIDOVITS, 2017) para descrever uma classe de materiais álcali-ativados. Esses compostos têm sido investigados como alternativas ao cimento Portland na construção civil (GE *et al.*, 2023; GLASBY *et al.*, 2015; GRANT NORTON; PROVIS, 2020; SHILAR *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2023, 2014). Geopolímeros são materiais isentos de clínquer, que é a principal fonte de emissão de CO₂ na indústria cimenteira (PROVIS, 2018; SINGH; MIDDENDORF, 2020). Eles são preparados utilizando uma fonte de aluminossilicato reativo (precursor) e um ativador alcalino (tipicamente contendo K ou Na) (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LONGHI *et al.*, 2022; RIAHI *et al.*, 2020). Atualmente, essa nomenclatura também abrange diversas misturas à base de cinza volante, lama vermelha, lama de rejeito de minério de ferro e outros subprodutos agroindustriais (FIGUEIREDO *et al.*, 2021a, 2021b; HU *et al.*, 2019; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b; ZHANG *et al.*, 2023). A destinação adequada desses subprodutos é uma demanda socioambiental crítica, o que também tem impulsionado as pesquisas sobre geopolímeros.

Entretanto, ainda existem lacunas quanto à durabilidade dos materiais álcali-ativados em condições reais de serviço (GE *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2018). Estudos indicam que geopolímeros podem ser estáveis em ambientes quimicamente agressivos (ataques por ácidos, sulfatos etc.) ou em altas temperaturas (ALCAMAND *et al.*, 2018; LAHOTI; TAN; YANG, 2019; LIU *et al.*, 2020; SINGH; MIDDENDORF, 2020). No entanto, muitas amostras apresentam eflorescência quando expostas ao ar ou em condições aceleradas, comprometendo sua estética e, potencialmente, sua estabilidade estrutural (LONGHI *et al.*, 2020, 2022; ZHANG; HE; ZHANG, 2023; ZHANG *et al.*, 2018). Em resposta a esse desafio, a literatura apresenta diversas estratégias para mitigar essa patologia, tais como: controle do teor de álcalis e da relação água/sólido; aumento da temperatura de cura para cerca de 80°C; e adição de escória de alto-forno, cimento de aluminato de cálcio ou nanosílicas (NAJAFI KANI; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2014). A adição de escória pode densificar a microestrutura devido à formação de silicatos de cálcio hidratados. Contudo, o uso

de escória pode ter efeito limitado na eflorescência, dependendo da formulação (LONGHI *et al.*, 2021).

Nesse contexto, o uso de materiais sintéticos finos de sílica pode ser uma estratégia para ajustar as composições químicas dos precursores naturais e melhorar a estabilidade química dos geopolímeros (DHEYAALDIN *et al.*, 2023). Teores de 1% a 3% de nanosílica tendem a preencher os poros e a reduzir a eflorescência dos geopolímeros (SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018). No entanto, outros desafios precisam ser superados para sua utilização em média ou larga escala. Primeiramente, a nanosílica possui baixa densidade aparente, o que dificulta seu armazenamento e manipulação. Além disso, o excesso de partículas de nanosílica pode se aglomerar, aumentando a porosidade e a permeabilidade do geopolímero endurecido (BEHFARNIA; ROSTAMI, 2017; SUN *et al.*, 2020). Portanto, a composição química e a microestrutura dos materiais sintéticos devem ser rigorosamente controladas para evitar a aglomeração.

O processamento sol-gel tem sido amplamente utilizado para a síntese de sílica em diversas pesquisas (ABREU *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2019; HOUMARD *et al.*, 2014). A literatura mostra que sílicas com diferentes microestruturas podem ser obtidas em função dos parâmetros de síntese sol-gel, como pH ou tipo de solvente utilizado (FONSECA *et al.*, 2022; MALAY; YILGOR; MENCELOGLU, 2013; MOTA *et al.*, 2019). Nesse contexto, as rotas de síntese poderiam ser adaptadas para diminuir a porosidade e a superfície específica das sílicas. Contudo, ainda há pouco enfoque na aplicação de rotas de síntese de sílica sol-gel em geopolímeros.

Por outro lado, a fabricação de aluminossilicatos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) pelo processamento sol-gel já foi relatada em estudos sobre geopolímeros sob condições controladas (ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2022; WALKLEY *et al.*, 2016a, 2016b; ZHENG *et al.*, 2009). No entanto, não foram encontradas referências na literatura sobre a substituição parcial de precursores por aluminossilicatos sol-gel. Nessa perspectiva, este capítulo estuda a microestrutura e a estabilidade química de geopolímeros à base de metacaulim contendo duas sílicas e um aluminossilicato obtidos por diferentes rotas sol-gel. Dois subprodutos comerciais ricos em SiO_2 , com

diferentes microestruturas (cinza de casca de arroz e sílica ativa), foram analisados para fins de comparação.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Matérias-primas

A Tabela 5.1 mostra a composição química das matérias-primas, determinada por fluorescência de raios X (FRX). O metacaulim comercial HP Ultra (denominado MC) foi o componente principal dos precursores de geopolímeros. A cinza de casca de arroz (CCA) e a sílica ativa (SA) foram os subprodutos ricos em sílica estudados. Além disso, as sílicas denominadas SMic e SMes e o aluminossilicato AIS foram sintetizados por meio do processamento sol-gel (ver CAPÍTULO 4). Todos os materiais foram secos em estufa a 90°C antes do uso. O teor de SiO₂ de ambas as sílicas foi em torno de 99%, conforme a Tabela 5.1. Os teores minoritários de Al₂O₃ podem ser atribuídos a contaminantes residuais na porta amostra. O AIS, por sua vez, possui uma composição química com uma relação molar Si/Al de 1,01, correspondente à composição da metacaulinita (Al₂O₃.2SiO₂).

Tabela 5.1 – Composição química por fluorescência de raios X do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

Material	Componentes (% em massa)										Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Outro	LOI	
MC	59,5	35,0	0,1	1,3	2,1	1,4	0,1	0,3	0,2	1,9	100
CCA	96,5	0,1	0,2	1,4	0,0	0,0	0,6	0,4	0,8	3,3	100
SA	96,5	0,6	0,2	0,7	0,2	0,0	1,2	0,5	0,1	1,5	100
SMes	99,1	0,9									100
SMic	98,8	1,1							0,1		100
AIS	53,0	46,3						0,7			100

5.2.2. Preparação dos geopolímeros

a) Composição das misturas

Os geopolímeros à base de metacaulim foram preparados com 0%, 1%, 2% e 10% das sílicas sol-gel (SMes e SMic) e do aluminossilicato sol-gel (AIS). Amostras com

os mesmos teores de CCA foram analisadas para fins de comparação. Geopolímeros com 10% de SA também foram preparados para investigar mais a fundo o efeito da microestrutura da sílica na geopolimerização.

A Figura 5.1 mostra a composição das misturas. Conforme descrito no CAPÍTULO 4, dois tipos de dosagens (identificados como A e D) foram investigados. No grupo A, a amostra de referência (A-ref) foi preparada usando MC e uma solução alcalina com a composição $1,5\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}.11\text{H}_2\text{O}$. De acordo com a literatura, essa formulação tende a favorecer a geopolimerização (ALCAMAND *et al.*, 2018; GAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2020). A amostra A possui relação molar Na/Al de 0,87 e relação mássica precursor/solução alcalina (Pr/Sol) de 0,96. Para cada precursor, os geopolímeros tipo D foram preparados usando uma solução alcalina diluída (composição de $1,5\text{SiO}_2.\text{Na}_2\text{O}.15\text{H}_2\text{O}$), reduzindo a sua relação Pr/Sol para 0,80. Essas condições resultam em geopolímeros mais porosos e suscetíveis à eflorescência (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LONGHI *et al.*, 2022). Apesar disso, as amostras com dosagem D também foram preparadas a fim de verificar se os materiais sol-gel podem melhorar as propriedades estruturais de geopolímeros preparados em condições menos favoráveis, tais como solução alcalina diluída.

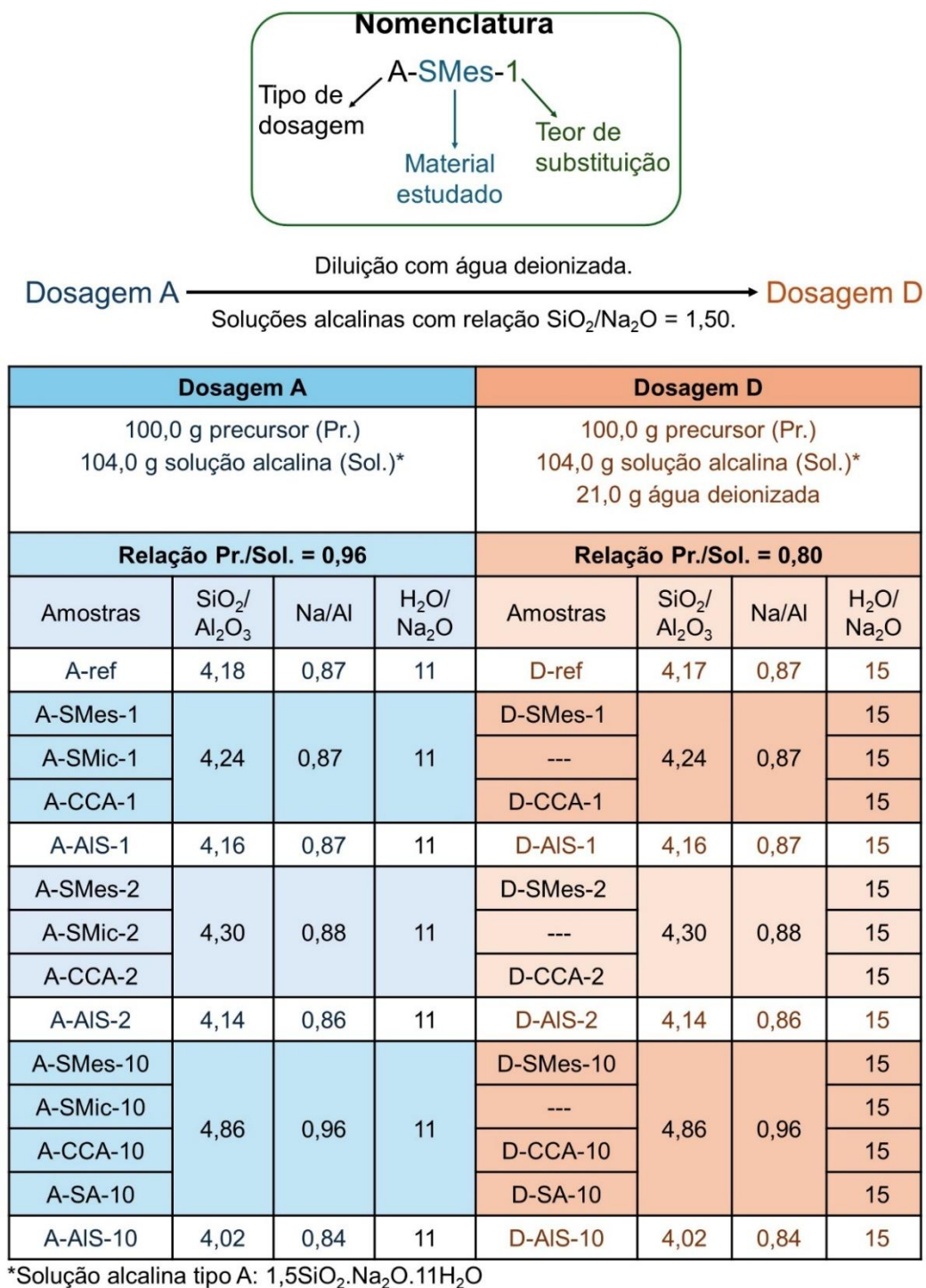


Figura 5.1 – Dosagem e composição dos geopolímeros dos tipos A e D estudados.

Nesta perspectiva, os materiais sol-gel, CCA e SA foram analisados em duas dosagens distintas. Tipicamente, os efeitos da CCA ou SA são perceptíveis para teores de substituição a partir de 10% (LIU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). No entanto, esses teores podem acentuar a agregação de partículas dos materiais sintéticos, conforme será discutido adiante. Com base nos resultados obtidos na

dosagem A (ver adiante), apenas a sílica sol-gel SMes foi estudada nos geopolímeros tipo D, enquanto os demais materiais foram avaliados igualmente em ambas as dosagens.

b) Moldagem dos geopolímeros

A preparação dos geopolímeros dos tipos A e D foi descrita detalhadamente no CAPÍTULO 4. Em resumo, os materiais foram secos a 90°C antes do uso. As soluções alcalinas foram adicionadas gradualmente aos precursores. As misturas foram homogeneizadas por 6 minutos usando um agitador mecânico. Moldes cúbicos de silicone com 20 mm x 20 mm x 20 mm e moldes cilíndricos de PVC com diâmetro interno de 22 mm e altura de 45 mm foram preenchidos para os ensaios de resistência à compressão e eflorescência acelerada, respectivamente. As pastas frescas foram mantidas em uma câmara com umidificador de ar durante 24 horas. Por fim, os corpos de prova foram desmoldados, protegidos com filme plástico e mantidos em cura à temperatura ambiente por 3, 7 ou 28 dias.

5.2.3. Caracterização das matérias-primas

A caracterização das sílicas sol-gel (SMic e SMes), do aluminossilicato sol-gel (AIS), do metacaulim (MC) e da cinza de casca de arroz (CCA) foi realizada de acordo com os métodos descritos no item 4.3. Em resumo, a porosidade até 100 nm e a superfície específica foram determinadas por meio de adsorção gasosa. A distribuição de tamanho de partículas foi analisada utilizando granulometria por espalhamento de feixe de laser. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram empregadas para avaliar a morfologia e o tamanho de partículas dos materiais. A composição de fases e o teor de estruturas amorfas foram avaliados usando difração de raios X e refinamento de Rietveld. A estrutura atômica dos materiais foi investigada por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR). A tendência de agregação das partículas e de retenção de água nos seus poros foi estimada por meio de um teste de saturação de água.

5.2.4. Caracterização dos geopolímeros

Os métodos de caracterização dos geopolímeros foram detalhados no item 4.5. A resistência à compressão foi medida aos 3, 7 e 28 dias de cura usando corpos de prova cúbicos com dimensões de 20 mm x 20 mm x 20 mm. A densidade volumétrica do geopolímero A-ref foi estimada usando um picnômetro, e o valor obtido de $2,41 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ foi adotado para as demais amostras. A porosidade e a densidade volumétrica dos geopolímeros foram determinadas conforme o método de Arquimedes. Amostras cilíndricas com 22 mm de diâmetro e 45 mm de altura foram colocadas em um filme de água deionizada de 5 mm para avaliação de eflorescência acelerada. Os geopolímeros também foram macerados, e o material passante na peneira de 300 μm foi analisado por FTIR e DRX. Amostras em fragmentos foram embutidas em resina, polidas e recobertas com filmes de carbono para as análises de MEV com detector acoplado de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A distribuição de tamanho de poros nas micrografias foi estimada usando o programa *ImageJ*.

5.3. Resultados

5.3.1. Matérias-primas

a) Porosidade e agregação de partículas

A Figura 5.2a apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para o aluminossilicato sol-gel (AIS), as sílicas sol-gel (SMes e SMic), o metacaulim (MC), a cinza de casca de arroz (CCA) e a sílica ativa (SA). A sílica SMes exibiu uma isoterma com ampla histerese entre as abscissas 0,3 e 1,0, indicando um material predominantemente mesoporoso, conforme esperado devido à sua rota de síntese sol-gel (ABREU *et al.*, 2023; DENG *et al.*, 2017; FONSECA *et al.*, 2022). As isotermas de SMic e AIS mostraram histereses mínimas, com a maior parte do volume de gás sendo adsorvido em baixos valores de p/p_0 (abaixo de 0,1), sugerindo a presença significativa de microporos nesses materiais (AGLIULLIN *et al.*, 2016; HOUMARD *et al.*, 2014). Isso pode ser atribuído às condições de síntese sol-gel: a SMic foi obtida em pH próximo de 3,0, o que prolonga as reações de condensação e favorece a formação de sílica microporosa (SOUZA *et al.*, 2019; MOTA *et al.*, 2019). Na síntese do AIS, a dissociação do ANN gera complexos metálicos de Al que também reduzem o pH da solução para cerca de 3,0 (JAYMES *et al.*, 1995; LEIVO *et al.*, 2008), promovendo a formação de um material predominantemente microporoso, semelhante à SMic.

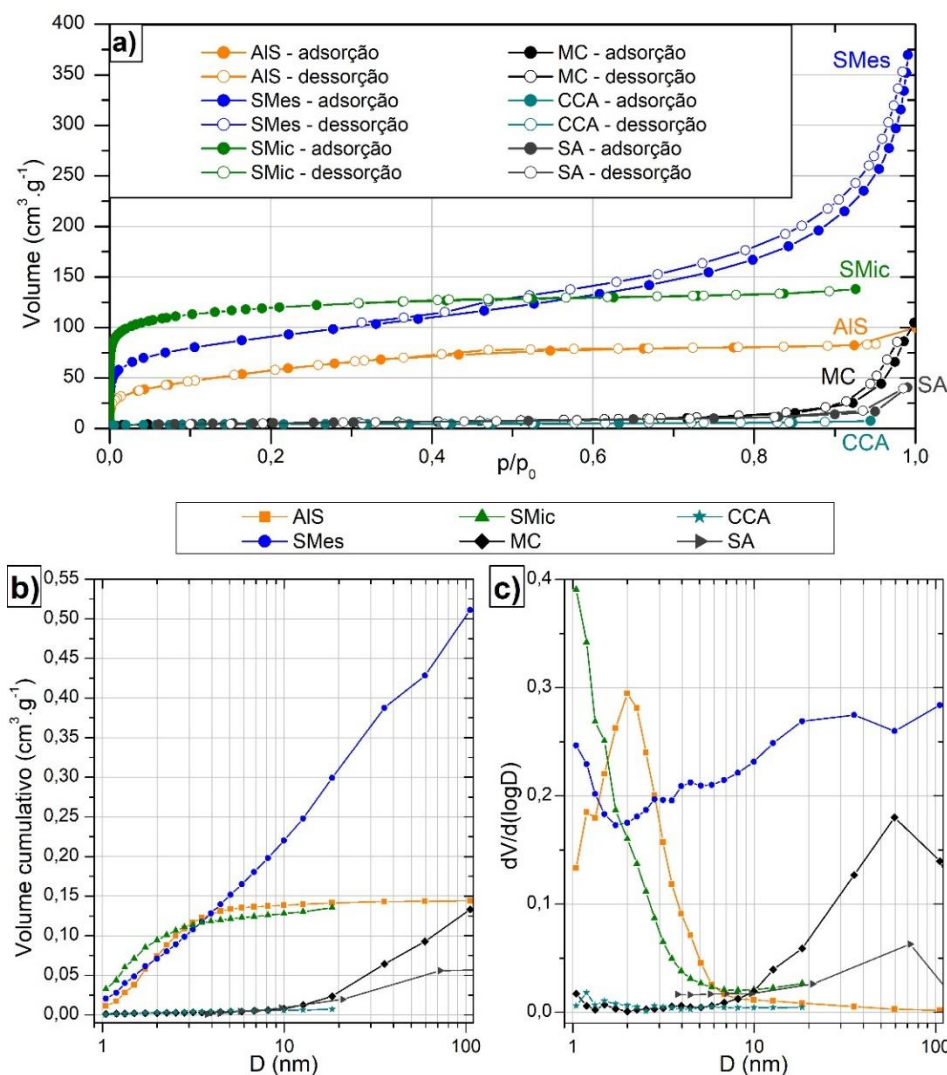


Figura 5.2 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂; (b) volume cumulativo de gás adsorvido nos poros até 100 nm; e (c) distribuição de tamanho de poros nessa faixa do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

O MC e a SA apresentaram isothermas com uma faixa estreita de histerese a partir de p/p_0 de 0,9, características de materiais macroporosos, cuja porosidade está associada principalmente ao empacotamento ou à aglomeração de partículas (RASHAD, 2013; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999). A CCA, por outro lado, exibiu uma isoterma com baixo volume de adsorção e sem histerese, indicando baixa porosidade.

Tabela 5.2 – Superfície específica BET, diâmetro médio dos poros até 100 nm, volume de gás adsorvido nessa faixa medidos por meio de adsorção gasosa, e massa saturada em água do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

Material	Superfície específica BET (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume adsorvido nos poros (cm ³ /g)	Massa saturada em água (%)
MC	19,4 ± 1,0	29,5 ± 1,5	0,14 ± 0,01	193,5 ± 2,6
CCA	13,7 ± 0,7	3,4 ± 0,2	0,01 ± 0,00	180,7 ± 0,6
SA	19,4 ± 1,0	12,9 ± 0,6	0,06 ± 0,00	363,3 ± 7,5
SMes	308,7 ± 15,4	7,3 ± 0,4	0,56 ± 0,03	205,2 ± 3,2
SMic	376,9 ± 18,9	2,3 ± 0,1	0,21 ± 0,01	153,2 ± 1,4
AIS	215,9 ± 10,8	2,8 ± 0,1	0,16 ± 0,01	182,2 ± 4,4

O volume cumulativo e a distribuição do tamanho de poros, conforme o modelo BJH, estão representados na Figura 5.2b-c. A Tabela 5.2 resume a superfície específica BET e o volume total adsorvido nos poros até 100 nm. A SMic possui o maior volume de microporos (até 2 nm) e, conseqüentemente, maior superfície específica em comparação com os outros materiais. Em contrapartida, a SMes apresenta uma porosidade consideravelmente maior na faixa de mesoporos. Assim, essas sílicas demonstram perfis de porosidade distintos em função das suas rotas de síntese.

No entanto, a SMes e SMic possuem volumes específicos de poros inferiores aos relatados por outros autores para sílicas obtidas por rotas sol-gel similares (SOUZA *et al.*, 2019; FONSECA *et al.*, 2022; MOTA *et al.*, 2019). Mota *et al.* (2019) sintetizaram a sílica denominada S2 com superfície específica de 587 ± 29 m²/g e volume específico de poros de 0,33 ± 0,02 cm³/g. Esses valores foram superiores aos da SMic (ver Tabela 5.2). Essa diferença pode ser atribuída à temperatura de gelificação ou ao efeito da moagem. A SMic foi sintetizada a 60°C, enquanto Mota *et al.* (2019) utilizaram 90°C. O aumento da temperatura de gelificação acelera a condensação da sílica, resultando em estruturas mais porosas e desordenadas (FONSECA *et al.*, 2022). Além disso, a moagem realizada neste estudo (24 horas a 50 rpm) pode ter contribuído para o colapso dos poros da SMic, reduzindo seu volume de microporos (LI *et al.*, 2023).

A SMes apresentou menor superfície específica e maior volume específico de poros do que a sílica sintetizada usando 2-propanol a 90°C por Fonseca *et al.* (2022), cujos valores foram de $449 \pm 22 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,51 \pm 0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$. Novamente, essa diferença pode ser atribuída à moagem empregada neste estudo.

O MC apresentou um volume adsorvido nos poros semelhante ao do AIS, mas com uma superfície específica uma ordem de grandeza inferior ao AIS ($19,4 \text{ m}^2/\text{g}$ versus $215,9 \text{ m}^2/\text{g}$). Isso pode ser explicado pela distribuição do tamanho dos poros: o MC exibe uma isoterma com histerese tipo H3 e tamanho modal de poros em torno de 60 nm, sugerindo a predominância de macroporos formados pelo empacotamento das partículas de MC (CAPONI *et al.*, 2017; PANDA *et al.*, 2010). Em contraste, o AIS é predominantemente microporoso, com poros resultantes da rugosidade e da microestrutura das partículas sol-gel (AGLIULLIN *et al.*, 2016; STYSKALIK *et al.*, 2020).

O AIS possui uma distribuição de tamanho de poros semelhante à da SMic. Ambos os materiais são microporosos, mas a superfície específica do AIS é cerca de 57% da SMic ($215,9 \text{ m}^2/\text{g}$ contra $376,9 \text{ m}^2/\text{g}$). Isso poderia ser atribuído à distribuição do tamanho de poros, conforme o modelo BJH. O AIS possui um diâmetro modal de poros em torno de 2 nm, enquanto o valor modal da SMic é inferior a 1 nm. Além disso, a presença de estruturas Al-O e Al-O-Si tende a aumentar a massa molar das estruturas atômicas, o que contribui para diminuir a relação superfície por unidade de massa atômica.

Por sua vez, a SA contém partículas esféricas que formam agregados com alto teor de macro- e mesoporos (CARNEIRO *et al.*, 2018; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999). A superfície específica da SA também é uma ordem de grandeza inferior à das sílicas sol-gel. A CCA, por sua vez, é um material com baixa porosidade. Embora as partículas de CCA sejam originalmente mesoporosas, sua porosidade interna pode sofrer colapso severo durante a moagem no seu processamento (CORDEIRO *et al.*, 2011).

A Tabela 5.2 também apresenta a massa saturada dos materiais. A massa saturada da SA foi mais do que o dobro dos outros materiais. Isso indica que as partículas de SA formam agregados com espaços vazios fora da faixa de detecção do modelo BJH, mas que contribuem para a demanda de água. A saturação de água dos materiais pode ser correlacionada com as curvas de adsorção/dessorção gasosa. Nessa perspectiva, a SA possui meso- e microporosidade desprezível, mas suas partículas podem formar aglomerados essencialmente macroporosos. Por outro lado, a saturação de água no MC e nos materiais sol-gel (SMic, SMes e AIS) parece estar bem correlacionada com a porosidade interna indicada na Figura 5.2. A menor quantidade de macroporos pode explicar por que esses materiais sintéticos apresentam menor saturação do que a SA. Por sua vez, a CCA apresenta baixos valores de porosidade e saturação de água, sugerindo que esse material tem baixa porosidade e não forma aglomerados macroporosos. A molhabilidade desses materiais também poderiam contribuir para as suas diferenças no ensaio de saturação de água.

Nesse contexto, as análises de adsorção gasosa e de saturação de água descrevem adequadamente a porosidade e a retenção de água das matérias-primas. Estudos indicam que a superfície específica e a porosidade interna podem influenciar na agregação e na reatividade dos materiais em meios alcalinos (CARNEIRO *et al.*, 2018; CORDEIRO *et al.*, 2011; SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999). Essa correlação poderia ser estendida aos macroporos em função dos valores de saturação de água. Assim, essas propriedades poderiam explicar uma possível aglomeração da SA e dos materiais sol-gel durante a geopolimerização, conforme será discutido nas seções seguintes.

b) Amorfismo, morfologia e distribuição do tamanho de partículas

A Figura 5.3 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos materiais, com a composição química e a ficha cristalográfica de cada fase mineral identificada. A Tabela 5.3 mostra o teor de amorfismo estimado da CCA e do MC, determinado por meio do refinamento de Rietveld. Os parâmetros de refinamento também são apresentados. Quanto menores os valores desses parâmetros, melhor é a qualidade

do refinamento. O menor valor possível para o GOF é 1,0, e valores de wR abaixo de 10% são considerados adequados. De acordo com as DRX, os materiais sol-gel são amorfos e não apresentaram fases cristalinas secundárias (CARNEIRO *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2022; ZHENG *et al.*, 2009). A SA é praticamente amorfa, exibindo apenas picos minoritários de carbeto de silício, um resíduo do processo de fabricação (SÁNCHEZ DE ROJAS; RIVERA; FRÍAS, 1999).

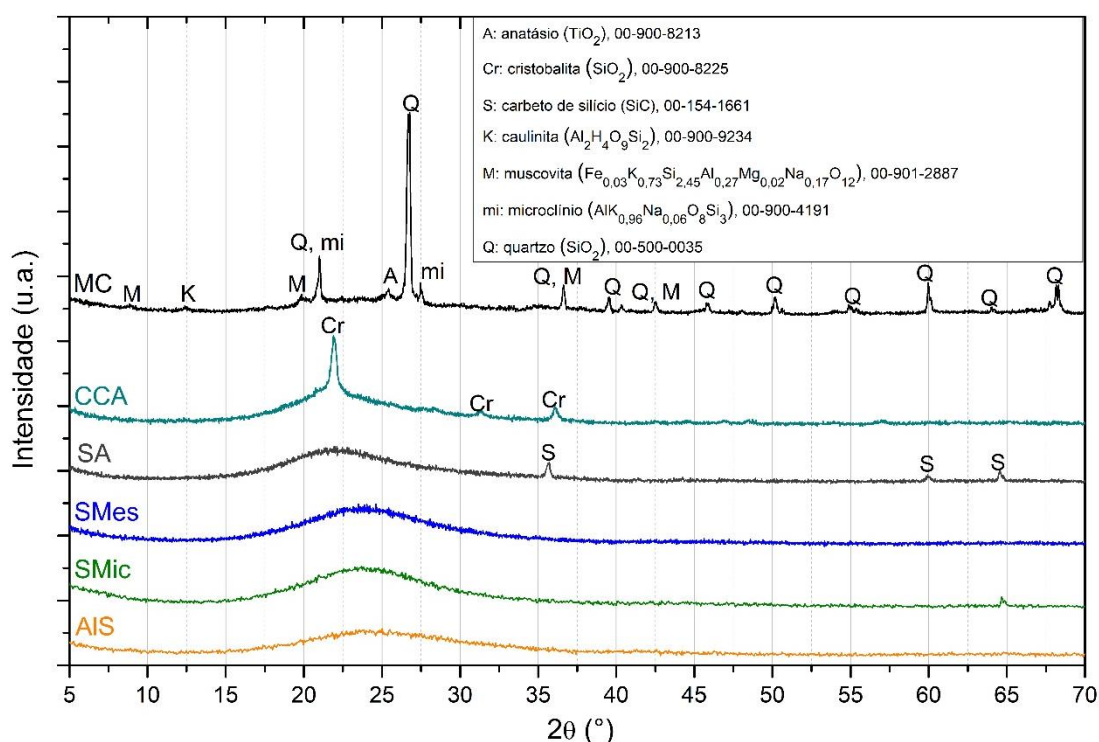


Figura 5.3 – Padrões de difração de raios X (DRX) do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

Tabela 5.3 – Teores de estrutura amorfa e composição de fases do metacaulim (MC) e da cinza de casca de arroz (CCA) estimados usando o refinamento de Rietveld. A identificação dos arquivos cristalográficos (banco de dados COD) e os parâmetros de refinamento também são indicados.

Fases	Fórmula química	COD	MC	CCA
Amorfa (%)	---	---	70	94
Anatásio (%)	TiO ₂	00-900-8213	1	---
Caulinita (%)	Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂	00-900-9234	< 1	---
Cristobalita (%)	SiO ₂	00-900-8225	---	6
Microclínio (%)	AlK _{0,95} Na _{0,05} O ₈ Si ₃	00-900-4191	3	---
Muscovita (%)	Fe _{0,03} Ca _{0,01} K _{0,73} Si _{2,45} Al _{0,27} Mg _{0,02} Na _{0,17} O ₁₂	00-901-2887	< 1	---
Quartzo (%)	SiO ₂	00-500-0035	25	---
Parâmetros de refinamento:		wR (%)	9,8	9,0
		Chi ²	5482	4852
		GOF (u. a.)	1,31	1,23

O difratograma do MC apresenta o típico domo difuso entre 2 θ de 15° e 35° (LIU *et al.*, 2017; SUN; VOLLPRACHT, 2018). Isso corresponde a cerca de 70% de estruturas amorfas, de acordo com o refinamento de Rietveld. Picos majoritários de quartzo (25%) e teores residuais de microclínio (3%), anatásio (1%), caulinita não consumida (< 1%) e muscovita (< 1%) também foram identificados, em concordância com a literatura (COSTA *et al.*, 2021; FIGUEIREDO *et al.*, 2021a; LIU *et al.*, 2020). A CCA possui 94% de amorfismo, mas sua sílica amorfa sofreu cristalização parcial em cristobalita (6%), provavelmente durante o seu processamento (HWANG; HUYNH, 2015; SHINOHARA; KOHYAMA, 2004).

A Tabela 5.4 resume a distribuição granulométrica dos materiais, cujas curvas granulométricas estão disponíveis na Figura 5.4. Como esperado, os materiais sol-gel apresentam partículas mais finas em comparação aos materiais comerciais. Ambas as sílicas possuem d₅₀ abaixo de 10 μ m, sendo a SMic mais fina que a SMes. Os tamanhos d₉₀ das SMic e SMes estão em torno de 11 μ m e 18 μ m, respectivamente. O AIS possui distribuição granulométrica similar à da SMic, o que pode ser atribuído às suas rotas de síntese. Ambos os materiais foram obtidos a partir de soluções com pH em torno de 3,0, resultando em porosidade e distribuição de tamanho de poros similares, conforme já discutido. A SA (com d₅₀ de 12,8 μ m)

contém partículas mais espessas que as da SMes, embora esses materiais possuam valores de d_{90} similares. O MC e a CCA possuem tamanhos d_{50} e $d_{\text{médio}}$ próximos ao da SA. No entanto, os tamanhos d_{90} do MC (31 μm) e da CCA (quase 29 μm) são maiores que os da SA (em torno de 20 μm). Em todos os materiais, o tamanho das partículas foi provavelmente superestimado devido à agregação durante as medições.

Tabela 5.4 – Distribuição granulométrica do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

Material	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$d_{\text{médio}}$ (μm)
MC	1,5	11,6	31,0	14,2
CCA	2,0	11,0	28,9	13,5
SA	4,7	12,8	19,7	12,5
SMes	2,1	6,7	18,1	8,7
SMic	1,7	4,8	11,3	5,7
AIS	1,0	3,1	10,4	4,5

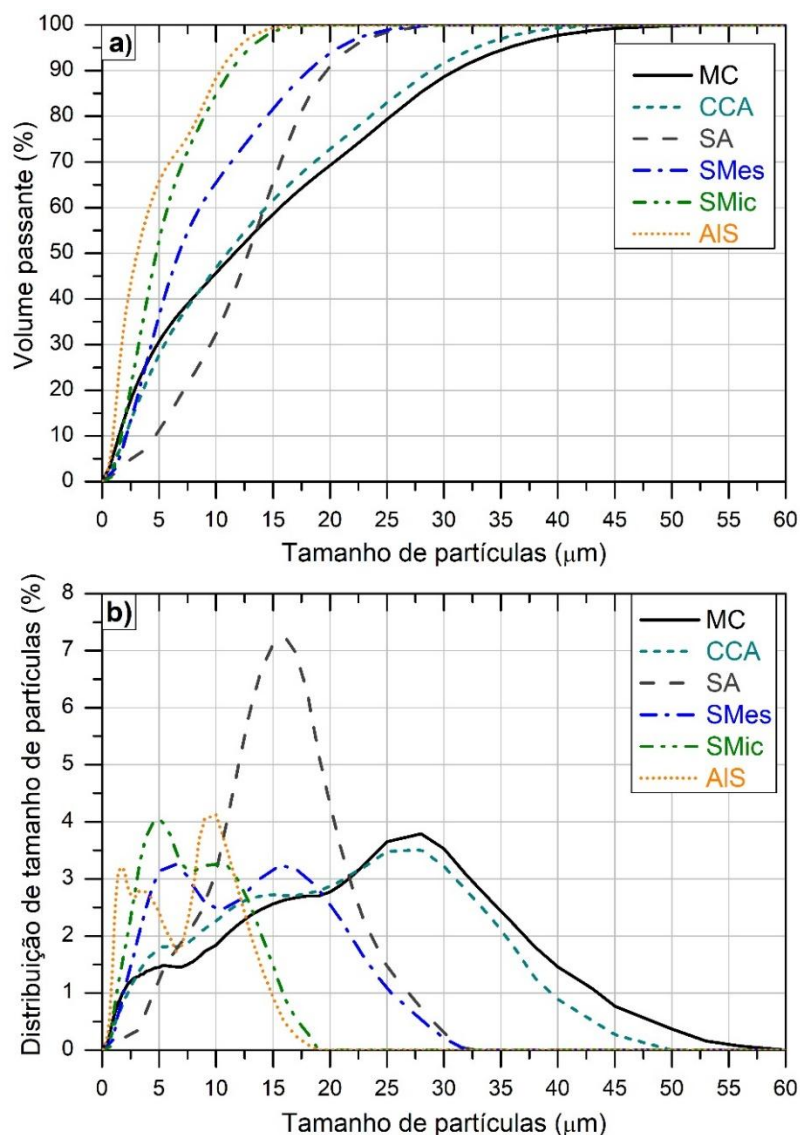


Figura 5.4 – (a) Curvas granulométricas e (b) distribuição de tamanho de partículas do aluminossilicato sol-gel (AIS), das sílicas sol-gel (SMes e SMic), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

A Figura 5.5 e Figura 5.6 mostram a morfologia e o tamanho de partículas dos materiais. As micrografias do MC indicam empacotamentos de partículas lamelares ou em formatos de bloco (Figura 5.5a) (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). As partículas de CCA apresentam cavidades internas (na faixa de macroporos), conforme a Figura 5.5b (CORDEIRO *et al.*, 2011). A SA possui partículas esféricas com tamanhos tipicamente abaixo de 1 μm (Figura 5.5c) (CARNEIRO *et al.*, 2018). O AIS possui partículas aparentemente homogêneas, com formatos de blocos irregulares e pouca rugosidade na escala micrométrica (Figura 5.6a) (CATAURO *et al.*, 2016). Com base nas Figura 5.6b,c, a sílica SMes parece ter superfície mais

rugosa que a da SMic, o que poderia ser atribuído à maior mesoporosidade do SMes (MOTA *et al.*, 2019).

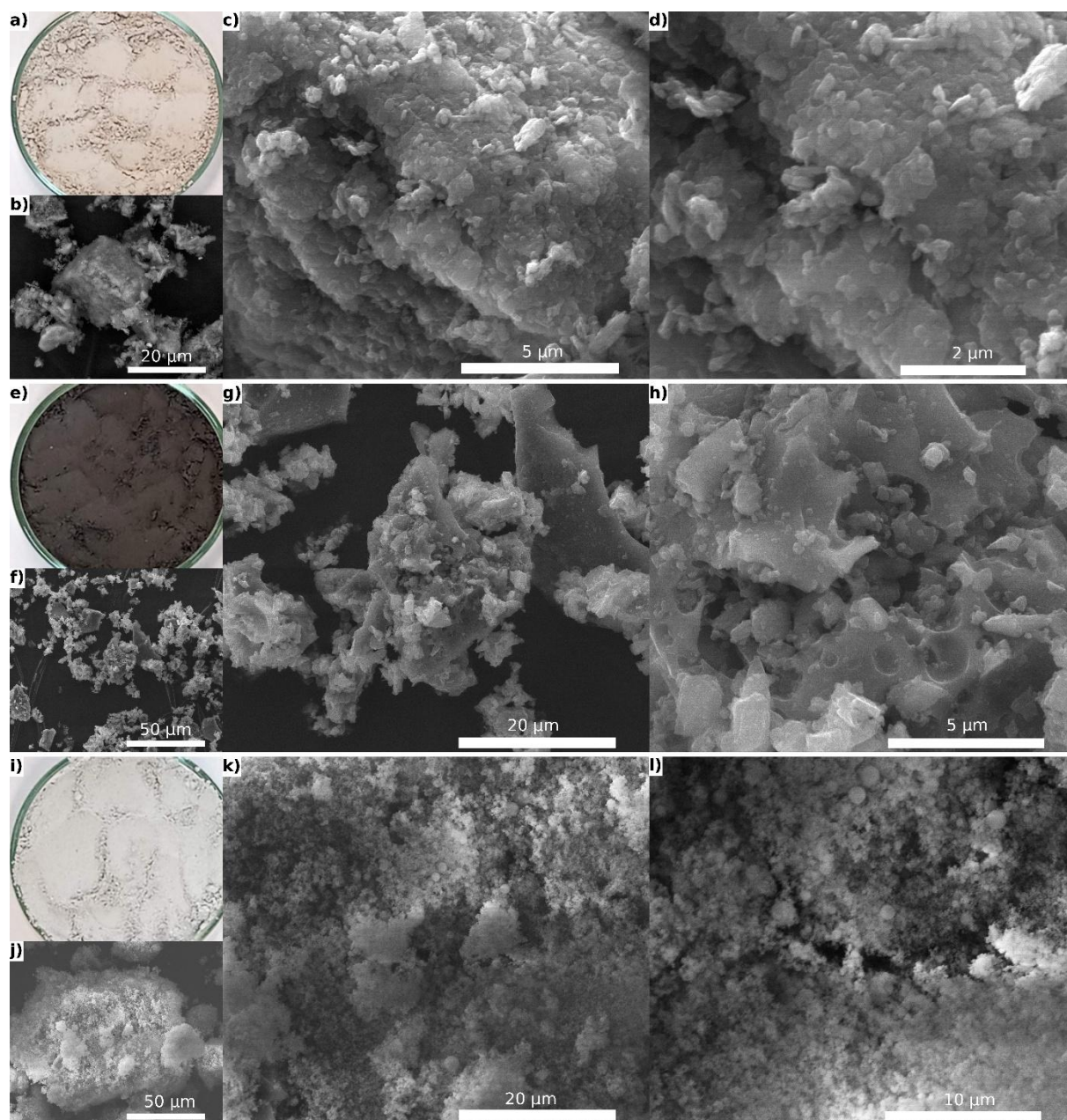


Figura 5.5 – Fotografias e imagens de MEV do (a-d) metacaulim, (e-h) cinza de casca de arroz e (i-l) sílica ativa.

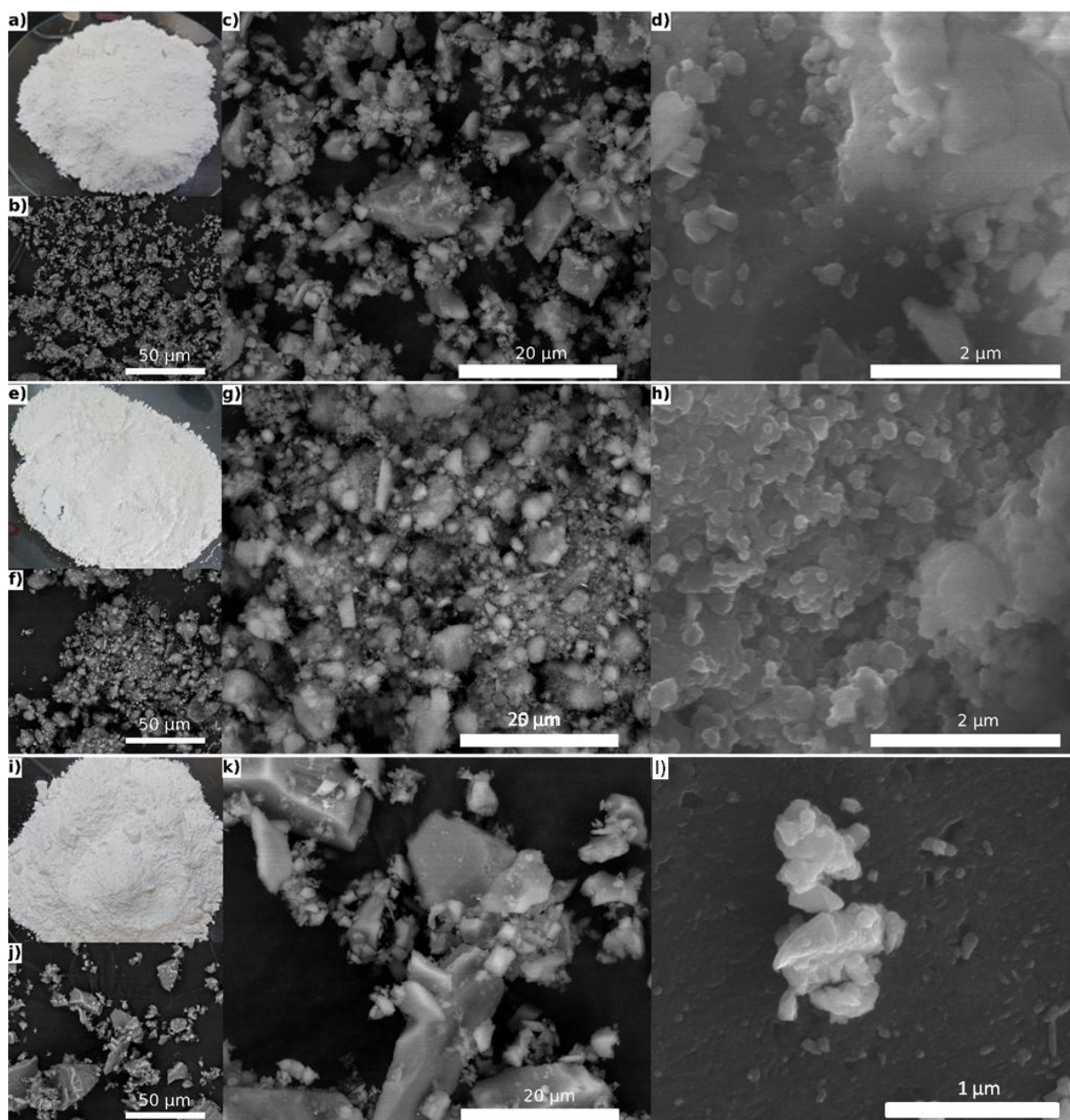


Figura 5.6 – Fotografias e imagens de MEV do (a-d) aluminossilicato sol-gel, (e-h) sílica sol-gel mesoporosa e (i-l) sílica sol-gel microporosa.

Nota-se que há algumas divergências entre as análises de granulometria por espalhamento de feixe de *laser* e as imagens de MEV dos materiais. As curvas granulométricas sugerem que a distribuição de tamanho de partículas da SA e CCA seriam semelhantes (ver Figura 5.4), mas as imagens de MEV mostram que os diâmetros das partículas esféricas de SA são abaixo de 1 μm e consideravelmente menores que os da CCA. Esse comportamento é devido à agregação das partículas de SA durante as medidas de granulometria. Ademais, a Figura 5.7 indica partículas de AIS com tamanhos acima de 50 μm , enquanto a curva granulométrica do AIS

sugere a ausência de partículas acima de 30 μm . Partículas com geometria irregular e elevada angulosidade, como as do AIS, podem apresentar forte variação na difração de feixes de *laser* em função da sua orientação. Assim, as imagens de MEV forneceram informações complementares importantes para avaliar a distribuição de tamanho de partículas dos materiais.

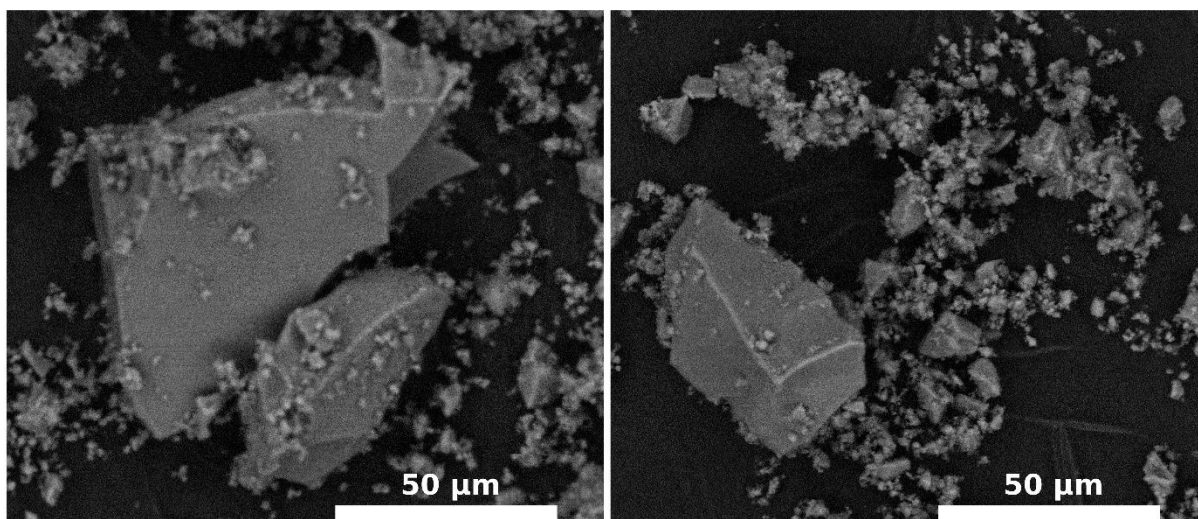


Figura 5.7 – Imagens de MEV do aluminossilicato sol-gel mostrando partículas com tamanho acima de 50 μm .

c) Grupos funcionais

A Figura 5.8 apresenta os espectros de FTIR do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA), da sílica ativa (SA), da sílica sol-gel (SMes) e do aluminossilicato sol-gel (AIS). A sílica SMic não foi analisada, pois os espectros usualmente não são afetados pelas mudanças nas rotas de síntese sol-gel. Todos os materiais exibem uma larga banda típica de silicatos e aluminossilicatos, centrada entre 1036 cm^{-1} e 1068 cm^{-1} (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020; WAN *et al.*, 2017). Essa banda apresenta valores maiores de número de onda quando as ligações são predominantemente do tipo Si-O-Si, como ocorre na CCA (1068 cm^{-1}), na SA (1061 cm^{-1}) e na SMes (1059 cm^{-1}) (COSTA, 2020; COSTA *et al.*, 2021).

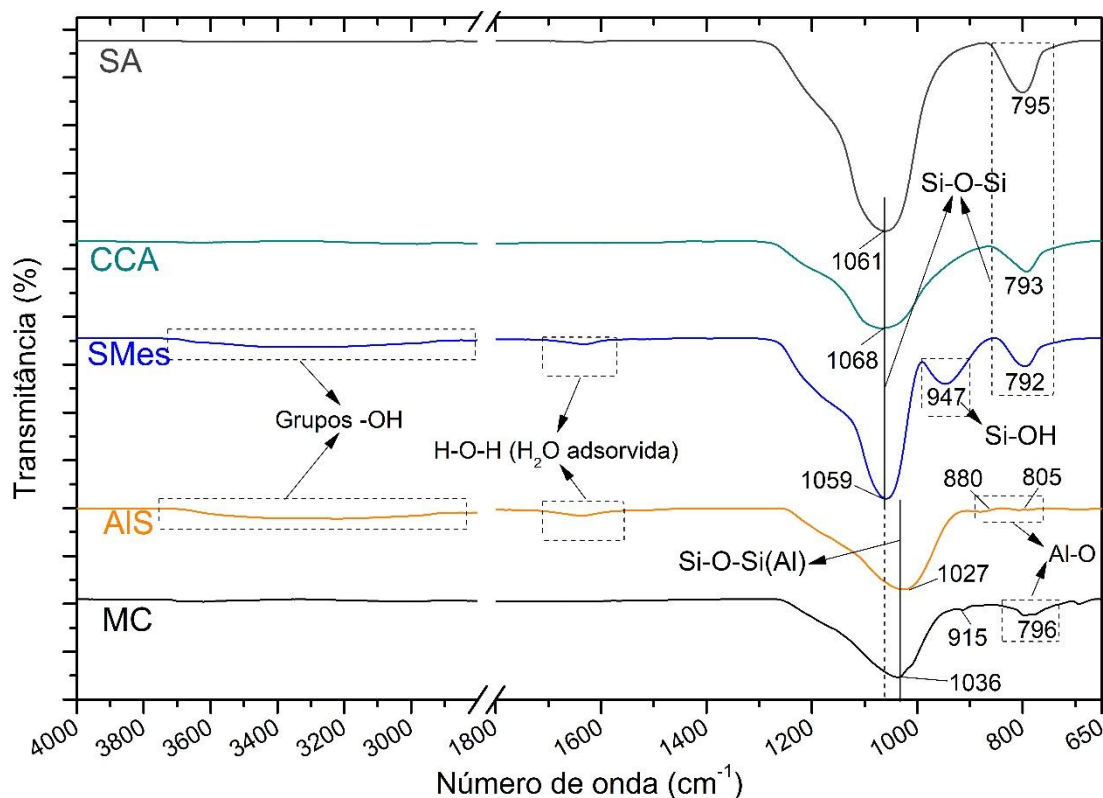


Figura 5.8 – Espectros de FTIR do aluminossilicato sol-gel (AIS), de uma sílica sol-gel (SMes), do metacaulim (MC), da cinza de casca de arroz (CCA) e da sílica ativa (SA).

No caso do MC e do AIS, o número de onda dessa banda diminui para 1036 cm^{-1} e 1027 cm^{-1} , respectivamente, o que é atribuído à presença de Al nas ligações Si-O-Si(Al) (ANDRADE *et al.*, 2023). Os espectros da CCA e da SA apresentam apenas outra banda significativa em 792 cm^{-1} , que pode ser atribuída a vibrações de Si-O-Si em estruturas de sílica amorfa, conforme atestado pela DRX (COSTA *et al.*, 2021). Esse sinal também é observado no espectro da SMes (795 cm^{-1}), que ainda possui uma banda em 947 cm^{-1} , originada de grupos silanóis (Si-OH) (ABREU *et al.*, 2023; HOUMARD *et al.*, 2014; MOTA *et al.*, 2019). A interação entre esses grupos funcionais pode favorecer a agregação das partículas de SMes nos geopolímeros, o que será discutido adiante.

Na região inferior a 1000 cm^{-1} , os espectros do MC e do AIS apresentam características distintas dos silicatos. Tipicamente, argilominerais e aluminossilicatos sintéticos são calcinados para promover a desidroxilação de ligações Al(VI)-OH e formar ligações químicas Al-O-Si, nas quais o Al assume coordenação IV ou V

(AUTEF *et al.*, 2013; WAN *et al.*, 2017). Essa transformação química é a principal responsável pela reatividade desses materiais em meio alcalino (LIU *et al.*, 2017; RASHAD, 2013). No MC, a larga banda em 796 cm^{-1} indica uma alta concentração de ligações Al(IV)-O formadas durante a calcinação (CATAURO *et al.*, 2017). A banda residual em 915 cm^{-1} corresponde a ligações do tipo Al(VI)-OH, provenientes de caulinita residual no MC, o que é corroborado pelos resultados de DRX (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018). No AIS, por sua vez, duas bandas discretas em 880 cm^{-1} e 805 cm^{-1} podem indicar a presença de ligações Al-O, com o Al assumindo coordenação V e IV, respectivamente (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020). Contudo, a baixa intensidade dessas bandas sugere que a estrutura atômica do AIS calcinado é bastante diferente da do MC.

Por fim, os dois materiais sintéticos (SMes e AIS) apresentam uma larga banda em torno de 3300 cm^{-1} e outro sinal em torno de 1650 cm^{-1} , os quais estão associados a vibrações de grupos hidroxila (-OH) e a ligações H-O-H provenientes de moléculas de água fisicamente adsorvida, respectivamente (ABREU *et al.*, 2023; ANDRADE *et al.*, 2023). Isso confirma o caráter higroscópico dos materiais sol-gel, que tendem a absorver maior umidade do que os materiais comerciais (WALKLEY *et al.*, 2016b).

5.3.2. Resistência mecânica e porosidade dos geopolímeros

Como indicado anteriormente, as rotas sol-gel podem ser ajustadas para obter diferentes tipos de sílica, além de permitir a incorporação de Al para a síntese de aluminossilicatos. Simultaneamente, a adição de materiais sintéticos pode ser uma estratégia para melhorar a microestrutura e a estabilidade química de geopolímeros. Neste contexto, esta seção descreve os efeitos das sílicas sol-gel (SMes e SMic) e do aluminossilicato sol-gel (AIS, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) em geopolímeros à base de metacaulim. Dois subprodutos comerciais ricos em sílica amorfa (CCA e SA) foram utilizados como comparação. Duas dosagens, denominadas A e D, foram desenvolvidas com relações precursor/solução alcalina (Pr/Sol), em massa, de 0,96 e 0,80, respectivamente. A solução alcalina do tipo D era mais diluída do que a do tipo A. Para cada precursor, as dosagens A e D foram projetadas com a mesma relação molar Na/Al, conforme descrito no subitem 5.2.2.

A Figura 5.9 apresenta a resistência à compressão dos geopolímeros do tipo A contendo SMes, SMic e AIS em comparação com A-ref. Amostras contendo CCA e SA foram preparadas para fins de comparação. A amostra A-ref apresentou maior resistência aos 28 dias em comparação com as outras amostras. A CCA e a SA parecem ter efeitos semelhantes nos geopolímeros. As amostras A-CCA-10 e A-SA-10 apresentaram menor resistência do que a A-ref já aos 3 dias, indicando que a adição de 10% desses materiais pode retardar a geopolimerização, dependendo dos parâmetros de dosagem (ZHANG *et al.*, 2023). Além disso, a morfologia e a tendência de agregação das partículas parecem favorecer a retenção de água durante a mistura e o endurecimento dos geopolímeros, além de reduzir a trabalhabilidade, sobretudo nas amostras com SA. Isso também poderia explicar a queda na resistência mecânica dos geopolímeros A-SA-10 e A-CCA-10. Esse comportamento é ainda mais evidente para SMes ou SMic. Os geopolímeros contendo apenas 1% de substituição (A-SMes-1, A-SMic-1 e A-CCA-1) exibiram valores de resistência similares até os 28 dias, independentemente do tipo de sílica utilizado. No entanto, o uso de 2% de sílica sol-gel resultou em uma piora da resistência aos 28 dias em relação ao mesmo teor de CCA. A microestrutura dos geopolímeros A-SMic-10 e A-SMes-10 densifica-se lentamente, resultando em cerca de apenas 10 MPa de resistência à compressão aos 3 dias. Isso sugere que os microporos e mesoporos das sílicas sol-gel podem reter de maneira significativa a água e os álcalis da solução, retardando as reações de ativação alcalina.

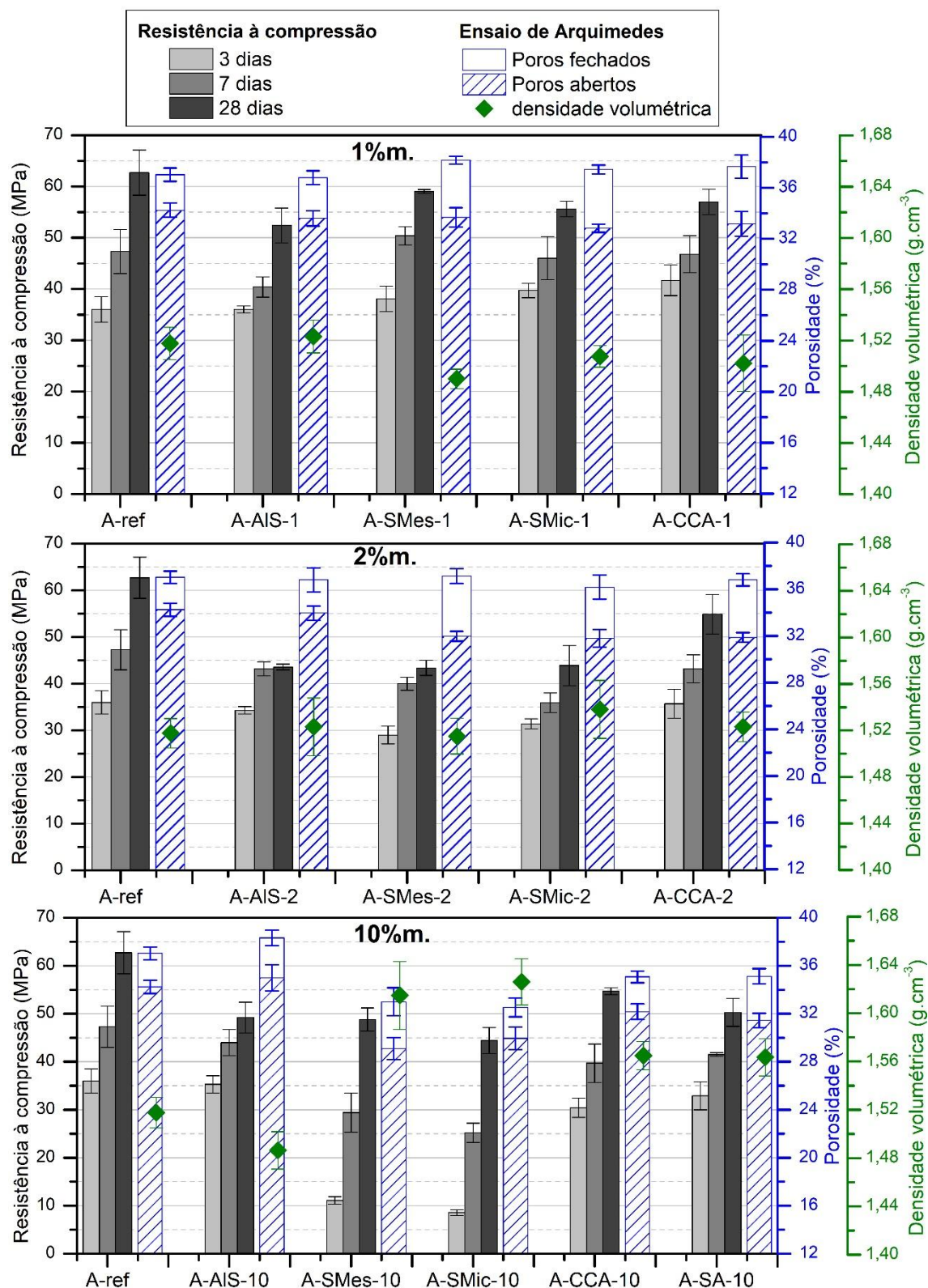


Figura 5.9 – Resistência à compressão dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref), 1%, 2% e 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS), sílicas sol-gel (SMes e SMic), cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente. As porosidades abertas e fechadas e a densidade volumétrica desses geopolímeros aos 28 dias, determinadas no ensaio de Arquimedes.

Duas conclusões podem ser extraídas a partir desses resultados. Primeiramente, a viabilidade da CCA ou da SA depende dos parâmetros de dosagem escolhidos (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). Nesse contexto, alguns estudos relatam um aumento da resistência à compressão de geopolímeros devido à adição de cinza de casca de arroz ou sílica ativa (DUAN; YAN; ZHOU, 2017; LIU *et al.*, 2020). Esses resultados são tipicamente atribuídos à densificação da matriz geopolimérica, seja pela formação de estruturas hidratadas secundárias ou pelo efeito fíler proporcionado pelas partículas não reagidas (HE *et al.*, 2016a). Por outro lado, Zhang *et al.* (2023) estudaram a adição de sílica ativa em materiais álcali-ativados à base de escória de alto-forno e cinza volante, e os autores indicaram que teores de 0% a 20% de sílica ativa não resultaram em um aumento significativo da resistência mecânica aos 28 dias. Neste capítulo, é possível que os parâmetros de dosagem dos geopolímeros tipo A (ver Figura 5.1) tenham favorecido a geopolimerização da amostra de referência (A-ref). Esse comportamento poderia ser atribuído à diluição do MC pelas fontes de sílica, o que possivelmente diminuiu o volume de estruturas ligantes formadas pela geopolimerização. Assim, o efeito fíler ou as eventuais fases secundárias não foram suficientes para aumentar a resistência à compressão após 7 dias de cura.

Em segundo lugar, a resistência à compressão diminuiu em função do teor das sílicas sol-gel, sugerindo que ambos os materiais sofreram aglomeração. Alguns autores indicam que cerca de 2% de nanosílica pode aumentar a resistência à compressão aos 28 dias dos geopolímeros, enquanto teores maiores resultam em aglomeração de partículas não reagidas (DEB; SARKER; BARBHUIYA, 2015; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018). Ademais, a provável retenção de água e álcalis pelos poros internos das sílicas sol-gel parece dificultar a geopolimerização. Conforme a Tabela 5.2, a saturação de água das sílicas sol-gel foi menor do que a da SA. Contudo, a solução alcalina retida nos macroporos da SA poderia ser liberada mais facilmente durante a geopolimerização do que a solução retida nos poros internos das sílicas sol-gel.

A aglomeração das sílicas foi detectada visualmente. A Figura 5.10a mostra a formação de agregados macroscópicos não reagidos no geopolímero A-SMes-10

aos 28 dias de cura. No estado fresco, esses agregados de SMes dificultariam a difusão dos cátions alcalinos, retardando o ganho de resistência mecânica (Figura 5.9). No estado endurecido, esses agregados seriam um caminho preferencial para a propagação de trincas durante o ensaio de compressão, conforme mostrado na Figura 5.10b. Um comportamento similar foi verificado na amostra A-SMic-10 (Figura 5.10c). Os geopolímeros A-SA-10 também apresentaram agregados visíveis (Figura 5.10d). Contudo, a A-SA-10 endureceu mais rapidamente e apresentou maior resistência à compressão aos 3 dias do que a A-SMes-10 e a A-SMic-10. Esse comportamento está de acordo com o ensaio de saturação de água e com as isotermas de adsorção de N_2 (ver Figura 5.2 e Tabela 5.2). Os agregados de SA formam macroporos que poderiam inicialmente reter um volume de solução alcalina, mas parecem permitir a difusão do ativador alcalino ao longo da geopolimerização. Por outro lado, as partículas de SMes originam agregados mesoporosos que poderiam reter os cátions Na^+ e dificultar sua difusão na mistura. O mesmo efeito parece ter ocorrido nos geopolímeros com SMic. Dessa forma, agregados de SA poderiam ser dissolvidos mais facilmente pelo ativador alcalino do que as sílicas sol-gel.

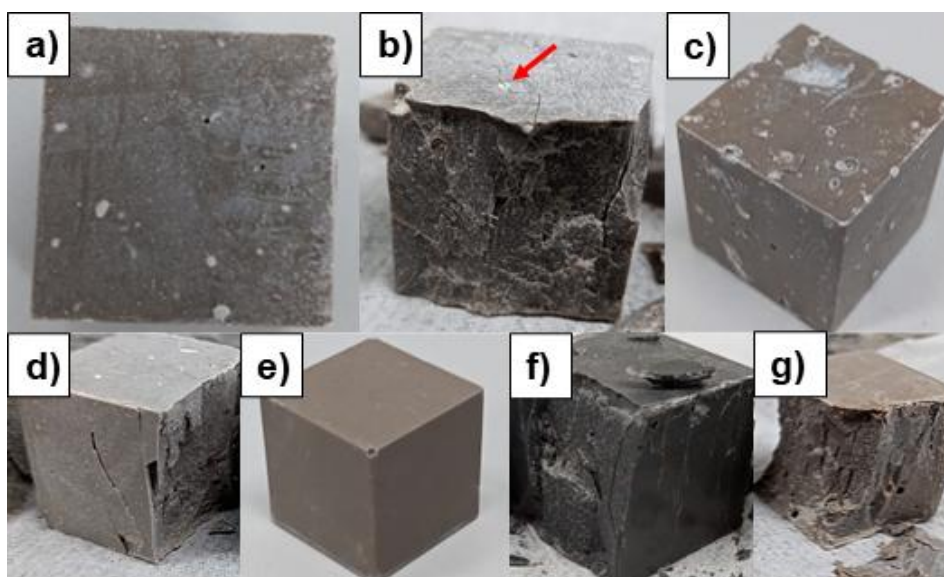


Figura 5.10 – Fotografias mostrando (a) agregados brancos de sílica SMes no geopolímero A-SMes-10 aos 28 dias; (b) amostra rompida de A-SMes-10 aos 7 dias com destaque para a propagação de trinca sobre um agregado (seta vermelha); (c) agregados brancos no geopolímero A-SMic-10 aos 28 dias; (d) agregados brancos em uma amostra rompida de A-SA-10 aos 28 dias; (e) amostra de A-AIS-10 sem agregados brancos aos 3 dias; (f) amostra de A-CCA-10 rompida aos 7 dias; (g) amostra de A-ref rompida aos 28 dias.

Esse efeito de aglomeração não foi observado na amostra A-AIS-10, assim como nas amostras A-ref e A-CCA-10, conforme ilustrado na Figura 5.10e-g. Isso demonstra que o AIS apresentou um comportamento distinto em relação às sílicas sol-gel. A resistência do geopolímero A-AIS-1 aos 7 e 28 dias foi inferior à do A-ref e do A-SMes-1 (Figura 5.9). Entretanto, a resistência do A-AIS-2 aos 3 e 7 dias foi superior à do A-SMes-2, sendo que ambos apresentaram resistência aos 28 dias significativamente inferior à do A-ref. Com 10%, a resistência aos 3 dias da amostra A-AIS-10 (35,3 MPa) foi similar à de A-ref (36 MPa) e quase três vezes maior que a de A-SMes-10 (11,1 MPa). Aos 28 dias, a resistência de A-AIS-10 permaneceu em torno de 49,2 MPa, em comparação com 62,7 MPa (A-ref) e 48,8 MPa (A-SMes-10). Esses resultados indicam que as partículas de AIS sofreram uma aglomeração significativamente menor do que as sílicas sol-gel. Considerando que o AIS apresentou saturação de água e adsorção gasosa próximas às das sílicas sol-gel, seu comportamento distinto pode ser atribuído à sua composição química.

Walkley *et al.* (2016b) analisaram a geopolimerização de dois aluminossilicatos sintéticos com relações molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,0 e 4,0. O primeiro precursor ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0$) foi consumido mais intensamente que o segundo, indicando que as ligações químicas -Si-O-Al foram mais reativas em meio alcalino do que as ligações Si-O-Si. Assim, as partículas de AIS poderiam ser dissolvidas mais facilmente durante a ativação alcalina em comparação com as sílicas sol-gel. Apesar disso, os três materiais sintéticos resultaram em uma redução na resistência à compressão aos 28 dias dos geopolímeros. Isso sugere que as estruturas secundárias formadas pelo consumo do AIS foram mais porosas do que o MC, conforme será discutido posteriormente.

A Figura 5.9 também apresenta as porosidades e a densidade volumétrica dos geopolímeros do tipo A aos 28 dias. Com a adição de 1% e 2% de sílica sol-gel ou CCA, a porosidade total e a densidade volumétrica dos geopolímeros foram similares às da amostra A-ref. No entanto, o aumento do teor de sílica tende a elevar a porosidade fechada, ao mesmo tempo que reduz o volume de poros abertos. Isso sugere que o efeito fíler das sílicas sintéticas ou da CCA pode reduzir a conectividade dos poros abertos (COSTA, 2020; COSTA *et al.*, 2021; DEB;

SARKER; BARBHUIYA, 2015; WANG *et al.*, 2018). As amostras A-CCA-10 e A-SA-10 apresentaram menor porosidade aberta e maior densidade volumétrica em comparação com a A-ref, indicando novamente a presença do efeito fíler (LIU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2023). Esses resultados corroboram a discussão anterior de que o refinamento dos poros pelas fontes de sílica não aumentou a resistência à compressão dos geopolímeros. O uso de 10% de SMes ou SMic acentuou a redução da porosidade aberta e o aumento da densidade em comparação à CCA e SA. Esse resultado aparentemente contradiz o comportamento mecânico dessas amostras. Entretanto, os numerosos agregados não consumidos de SMes e SMic poderiam reduzir artificialmente a porosidade da matriz geopolimérica. Esses agregados poderiam preencher uma fração dos poros abertos, aumentando a densidade volumétrica global do geopolímero endurecido. No entanto, esses agregados não são distribuídos de maneira uniforme e, portanto, não contribuem para a resistência à compressão.

Os teores de 1% e 2% de AIS tiveram pouca influência na porosidade em comparação à A-ref. Por outro lado, o geopolímero A-AIS-10 é mais poroso e menos denso do que A-ref. Esses resultados poderiam indicar que o AIS se dissolve mais facilmente do que as sílicas sol-gel, em vez de formar agregados durante a geopolimerização. Além disso, Andrade *et al.* (2023) mostraram que a ativação alcalina do AIS pode formar estruturas mais porosas do que o MC, o que explicaria o aumento da porosidade total dos geopolímeros. Imagens de A-AIS-10 obtidas por meio de MEV corroboraram essa observação, conforme indicado adiante no subitem 5.3.4.

Os comportamentos da SMes e do AIS também foram estudados em geopolímeros do tipo D, preparados com uma solução alcalina mais diluída do que a utilizada no tipo A (ver subitem 5.2.2). Considerando que o tipo de sílica teve pouco impacto no comportamento dos geopolímeros do tipo A, apenas a sílica SMes foi estudada nas dosagens do tipo D. A CCA e a SA também foram utilizadas para fins de comparação.

A Figura 5.11 exibe a resistência à compressão dos geopolímeros do tipo D. A amostra D-ref apresentou resistência aos 28 dias equivalente a 73% da amostra A-ref (45,5 MPa contra 62,7 MPa). A diluição da solução alcalina do tipo D reduziu a concentração de Na^+ e a relação Pr/Sol dos geopolímeros em comparação ao grupo A. Isso aumentou a porosidade da matriz e, conseqüentemente, os geopolímeros do tipo D apresentaram menor resistência à compressão do que as amostras do tipo A.

A Figura 5.9 e a Figura 5.11 sugerem que a diluição das dosagens de geopolímero teve pouco efeito na reatividade dos materiais estudados. Em geral, o comportamento dos geopolímeros do tipo D, em comparação com a D-ref, foi similar ao observado nas dosagens do tipo A. A amostra D-ref apresentou a maior resistência à compressão aos 28 dias entre as amostras do grupo D. Os geopolímeros com 1% e 2% de SMes e CCA apresentaram resistência similar à de D-ref. O geopolímero D-SA-10 teve menor resistência do que D-CCA-10 e D-ref aos 3 e 7 dias, indicando que a SA retardou a geopolymerização nas dosagens do tipo D (ZHANG *et al.*, 2023). Conforme a seção 5.3.1, a SA apresenta maiores valores de superfície específica, volume de mesoporos e saturação de água do que a CCA. Essas propriedades tiveram pouca influência na geopolymerização das dosagens do tipo A. Em misturas diluídas (tipo D), o excesso de água poderia favorecer a aglomeração da SA. Contudo, aos 28 dias, as resistências de D-SA-10 e D-CCA-10 foram similares.

A sílica SMes, por sua vez, mostrou agregação de partículas similar à observada nas dosagens do tipo A. O geopolímero D-SMes-10 obteve resistência à compressão negligenciável aos 3 dias, enquanto o seu análogo A-SMes-10 teve resistência em torno de apenas 10 MPa nessa idade. Como já discutido, os agregados mesoporosos de SMes não reagidos poderiam reter uma fração considerável da solução alcalina, retardando a geopolymerização. Esse efeito é mais deletério na dosagem D, pois a solução alcalina é menos concentrada, o que poderia dificultar ainda mais o endurecimento das amostras do tipo D. Ainda assim, a amostra D-SMes-10 apresentou um ganho notório de resistência até os 28 dias, atingindo 32,8 MPa. Esse valor foi inferior ao de D-CCA-10 e à D-SA-10, confirmando a tendência observada nas dosagens do tipo A.

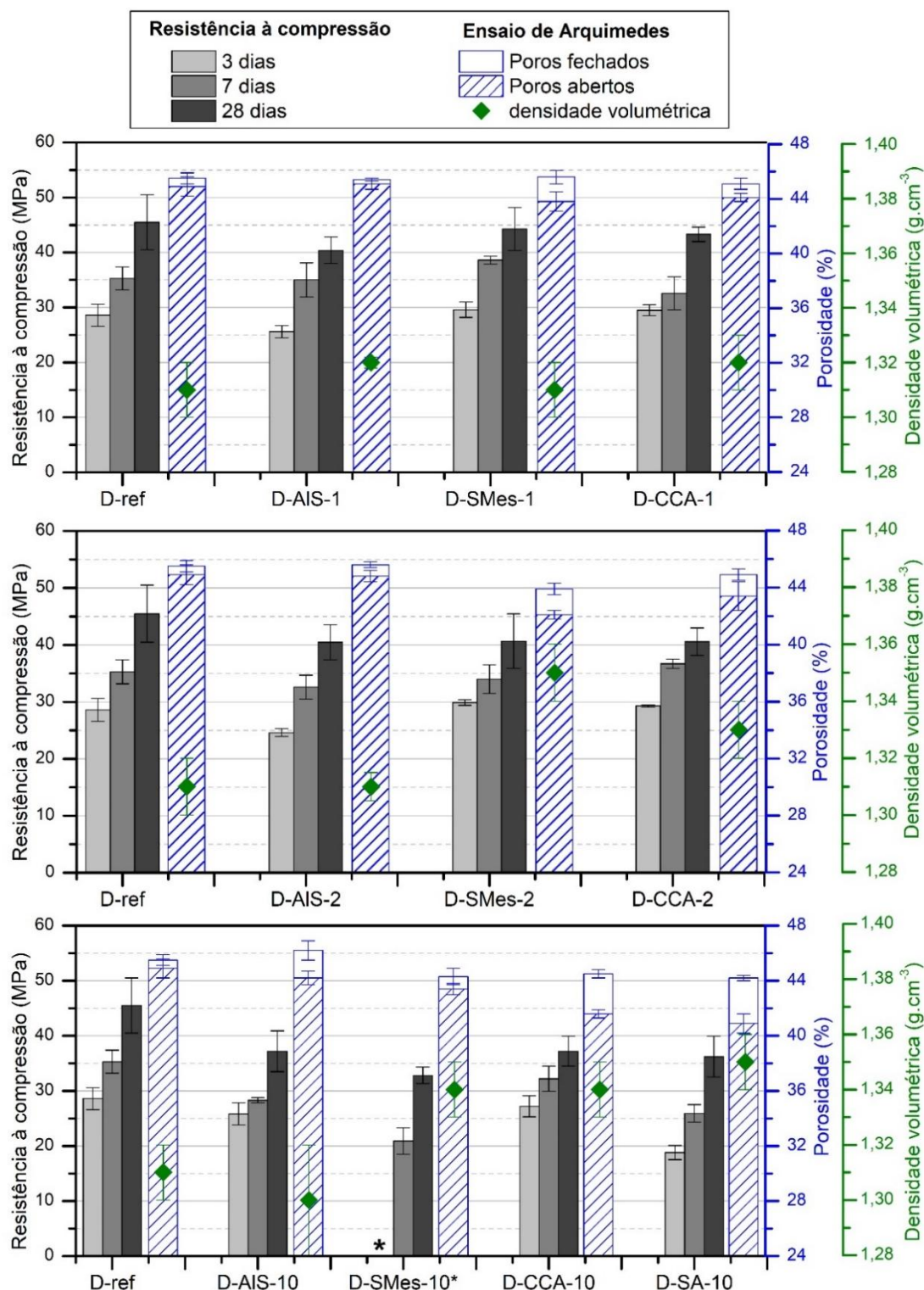


Figura 5.11 – Resistência à compressão dos geopolímeros tipo D com 0% (D-ref), 1%, 2% e 10% de sílicas sol-gel (SMes e SMic), cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente. As porosidades abertas e fechadas e a densidade volumétrica desses geopolímeros aos 28 dias, determinadas no ensaio de Arquimedes. *Nota: Resistência aos 3 dias do D-SMes-10 não foi mensurável.

O efeito do AIS nos geopolímeros do tipo D foi similar ao observado na dosagem A. O geopolímero D-AIS-10 apresentou resistência aos 3 dias significativamente maior do que D-SMes-10, sugerindo novamente que o AIS sofre menos aglomeração do que a sílica sol-gel. Aos 28 dias, as duas amostras apresentaram valores de resistência quase iguais, repetindo o comportamento observado na dosagem A. As demais amostras contendo AIS tiveram valores de resistência à compressão semelhantes às amostras com SMes e CCA.

A Figura 5.11 também apresenta as porosidades e a densidade volumétrica dos geopolímeros tipo D. A amostra D-ref possui porosidade total de 45,5%, contra 37% da amostra A-ref. Além disso, o volume dos poros abertos é percentualmente mais significativo em D-ref. Conforme discutido anteriormente, a diluição da solução alcalina favorece a formação de poros na matriz endurecida. Nesse contexto, os geopolímeros tipo D seriam mais vulneráveis a patologias (SHILAR *et al.*, 2023). O uso de 10% de CCA ou SA reduziu sobremaneira a porosidade aberta em comparação à D-ref, devido ao efeito fíler. O teor de 2% de SMes reduziu levemente a porosidade total em comparação com a CCA. A porosidade aberta de D-SMes-2 foi menor do que a de D-ref, indicando um possível refinamento de poros proporcionado pela SMes. Contudo, o geopolímero D-SMes-10 possui porosidade aberta maior do que D-CCA-10. Esse comportamento foi o oposto ao observado nas dosagens A, na qual houve redução dos poros abertos de A-SMes-10 possivelmente pelos agregados não reagidos de SMes. Considerando que as amostras tipo D foram intencionalmente mais porosas, é possível que esses agregados de SMes não foram suficientes para ocupar os poros abertos de D-SMes-10.

O AIS também apresentou um comportamento similar nas duas dosagens. A amostra D-AIS-10 possui maior porosidade e menor densidade volumétrica em comparação a D-ref, sugerindo novamente que a ativação alcalina do AIS forma estruturas ligantes mais porosas do que o MC (ANDRADE *et al.*, 2023).

5.3.3. Eflorescência acelerada dos geopolímeros

A Figura 5.12 mostra o ensaio acelerado de eflorescência nos geopolímeros dos tipos A e D. As dosagens do tipo D foram mais suscetíveis à degradação devido à maior porosidade aberta em comparação com as do tipo A. Considerando que todos os geopolímeros foram produzidos com o mesmo teor de sódio, as dosagens tipo D favorecem a difusão de Na^+ livre, acentuando a eflorescência visível. Dessa forma, as amostras do tipo A apresentaram eflorescência notável a partir de 42 dias (6 semanas) de exposição, enquanto os geopolímeros do tipo D apresentaram essa patologia de forma mais severa com apenas metade desse tempo de exposição.

Embora as fontes de sílica tenham reduzido a porosidade de alguns geopolímeros, elas não melhoraram a resistência à eflorescência em ambas as dosagens. Os geopolímeros D-CCA-10 e D-SA-10 apresentaram menor quantidade de cristais visíveis em comparação com D-ref, mas sofreram lascamento severo durante o ensaio. Esses materiais também tiveram pouco efeito na eflorescência visível das amostras do tipo A. Por outro lado, o uso de sílica sol-gel parece ter agravado a eflorescência em ambas as dosagens, especialmente nos teores de 2% e 10%. Isso indica que os agregados não consumidos de SMes e SMic podem reduzir a porosidade aberta dos geopolímeros, mas não evitam a difusão do Na^+ livre nos poros. Além disso, os geopolímeros contendo SMes e SMic tiveram níveis de eflorescência similares, sugerindo que a microestrutura das sílicas pouco influenciou na geopolimerização.

Por outro lado, o AIS mostrou-se mais eficiente nos geopolímeros do tipo A. Enquanto as amostras A-AIS-1 e A-AIS-2 apresentaram eflorescência similar à A-ref, apenas traços de cristais brancos foram observados na A-AIS-10 após 42 dias de exposição. Além disso, o AIS reduziu a eflorescência em comparação com o mesmo teor de SMes ou SMic, especialmente com 10% de substituição. Assim, a composição química do material sol-gel parece ser um fator chave para a estabilidade química dos geopolímeros obtidos. A sílica amorfa não consumida preenche os poros abertos, mas não retém quimicamente os cátions de Na^+ livres na microestrutura (HE *et al.*, 2016a). Por sua vez, Najafi Kani, Allahverdi e Provis (2012)

verificaram que o uso de cimento de aluminato de cálcio (70,2% Al_2O_3 e 28,3% de CaO) reduziu a eflorescência visível em geopolímeros à base de cinza vulcânica (pozolana do tipo pumicita). Segundo os autores, o aumento da quantidade de ligações Al-O favoreceu a retenção de Na^+ por balanceamento de cargas, reduzindo a suscetibilidade à eflorescência.

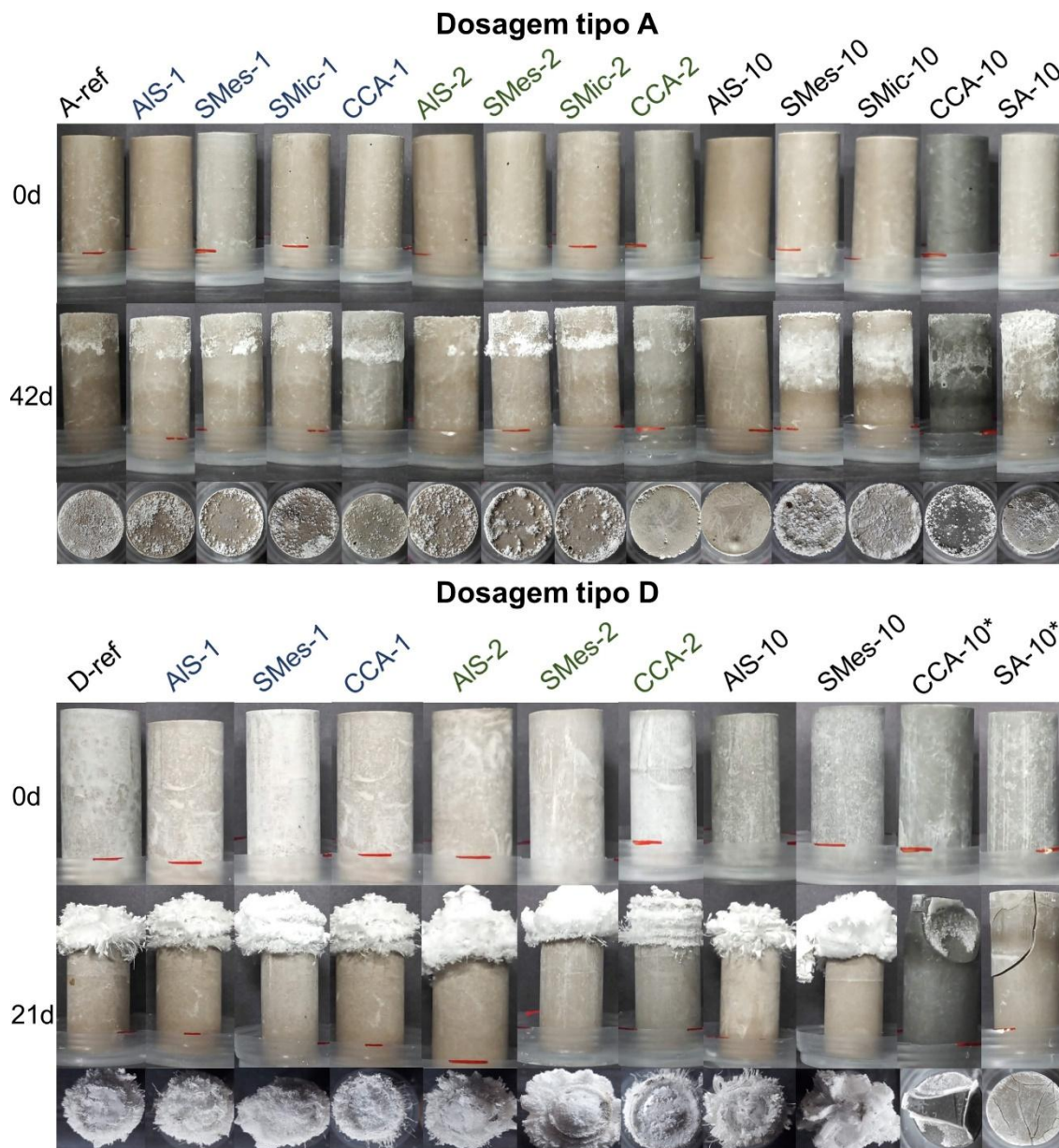


Figura 5.12 – Ensaio de eflorescência acelerada nos geopolímeros dos tipos A e D com 28 dias de cura, após 0, 21 ou 42 dias de exposição. *Nota: Alguns espécimes sofreram lascamento devido à formação dos cristais de eflorescência, o que impediu um crescimento intenso dos cristais, como foi observado nas amostras não fissuradas.

Portanto, as estruturas secundárias derivadas do AIS parecem contribuir tanto para a geopolimerização nas primeiras idades (até 3 dias) quanto para dificultar a eflorescência. No entanto, os geopolímeros contendo AIS apresentaram eflorescência similar à D-ref após 21 dias de exposição. Isso sugere que o uso de AIS não foi suficiente para reduzir essa patologia em dosagens excessivamente diluídas (como nos geopolímeros tipo D).

Para aprofundar essa discussão, o ensaio de eflorescência acelerada também foi realizado em algumas amostras do tipo A previamente submetidas ao ensaio de Arquimedes. A Figura 5.13 mostra o comportamento das amostras estudadas. A patologia dessas amostras após 10 dias foi mais intensa do que nos espécimes do tipo A não submetidos ao ensaio de Arquimedes (ver Figura 5.12). Isso possivelmente ocorreu porque as etapas de secagem e imersão em água danificaram a microestrutura dos geopolímeros. As amostras contendo SMes apresentaram cristais visíveis após apenas 1 dia, além de uma degradação mais intensa após 10 dias, em comparação às demais amostras. Dessa forma, o uso de SMes parece ter favorecido a eflorescência. A amostra A-ref não apresentou cristais brancos após 1 dia, porém sua superfície tornou-se mais rugosa do que as amostras com AIS. Os geopolímeros A-AIS-2 e A-AIS-10 apresentaram baixa rugosidade, mas com formação de cristais em pontos isolados. Após 10 dias, as amostras com AIS exibiram eflorescência similar à A-ref, sugerindo que o AIS pode formar uma estrutura mais leve e ainda retardar a eflorescência visível em geopolímeros à base de metacaulim.

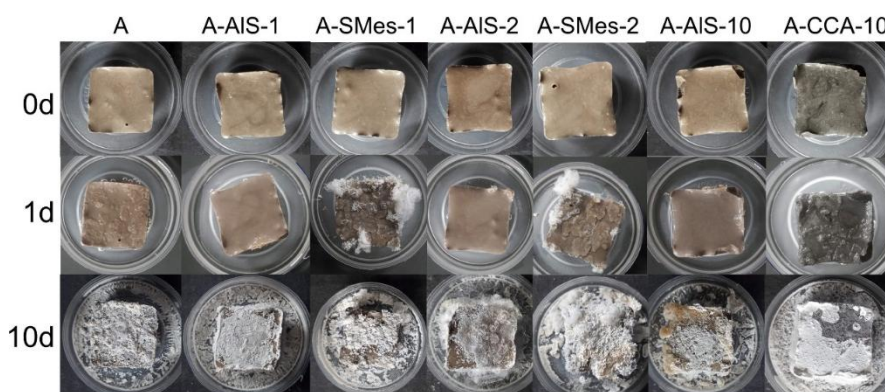


Figura 5.13 – Ensaio de eflorescência acelerada após 0, 1 e 10 dias de exposição em espécimes de geopolímeros tipo A previamente submetidos ao ensaio de Arquimedes.

5.3.4. Análise microestrutural dos geopolímeros

Este subitem descreve a análise microestrutural de quatro geopolímeros do tipo A: A-ref, A-AIS-10, A-SMes-10 e A-CCA-10. Essas amostras foram selecionadas com o objetivo de destacar o efeito do aluminossilicato e da sílica sol-gel em comparação a um subproduto comercial (CCA), usando o A-ref como referência. Conforme descrito nos itens anteriores, o efeito desses materiais foi mais notável com uma substituição de 10%. A sílica SMic e a sílica ativa não foram analisadas nesta seção, pois apresentaram comportamento semelhante ao da SMes e da CCA, respectivamente.

A Figura 5.14 mostra os padrões de DRX dos geopolímeros do tipo A. Picos de quartzo, muscovita e microclínio, provenientes do MC, foram detectados em todas as amostras. O halo difuso nas DRX aparentemente não se alterou em função da composição dos geopolímeros. Isso indica que a substituição em torno de 10% de metacaulim não tem efeito detectável nas DRX dos geopolímeros produzidos (COSTA *et al.*, 2021).

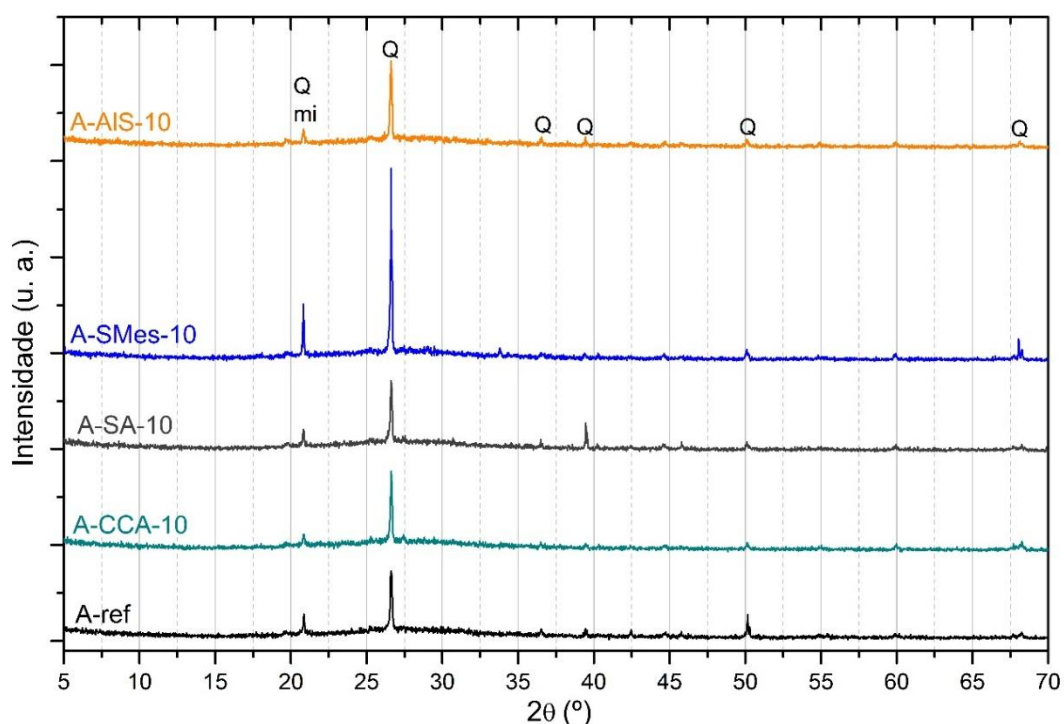


Figura 5.14 – Padrões de DRX dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica ativa (SA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS). *Nota: Q – quartzo; mi – microclínio (ver DRX do metacaulim, Figura 5.3).

A Figura 5.15 apresenta os espectros de FTIR dos geopolímeros do tipo A. Uma das principais evidências de geopolimerização é a incorporação de Al nas ligações Si-O-Si(Al), o que diminui o número de onda da banda de 1036 cm^{-1} no espectro do MC para a faixa de 996 cm^{-1} a 983 cm^{-1} nos geopolímeros (COSTA *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2017). O geopolímero contendo SMes apresentou o mesmo comportamento que a amostra com CCA. As bandas dos geopolímeros A-CCA-10 e A-SMes-10 exibiram números de onda levemente maiores que A-ref, indicando que ambas as amostras possuem maior concentração de ligações Si-O-Si (LIU *et al.*, 2020). Isso pode ser explicado pela incorporação da sílica amorfa oriunda da CCA ou SMes nas cadeias geopoliméricas (COSTA *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2017).

Entretanto, a presença de partículas de CCA ou SMes não reativas também pode acentuar a concentração de ligações Si-O-Si, contribuindo para o aumento do número de onda dessa banda. Essa hipótese parece mais provável para a amostra A-SMes-10, considerando os agregados visíveis de SMes não reagidos. Por sua vez, a amostra A-AIS-10 apresenta essa banda com número de onda similar ao A-ref (988 cm^{-1} e 983 cm^{-1} , respectivamente). Isso sugere que o AIS é dissolvido mais facilmente do que a sílica sol-gel, formando menos agregados não reagidos. Ademais, as estruturas ligantes oriundas do AIS parecem ter concentração de ligações Si-O-Si(Al) similar ao produto principal do MC.

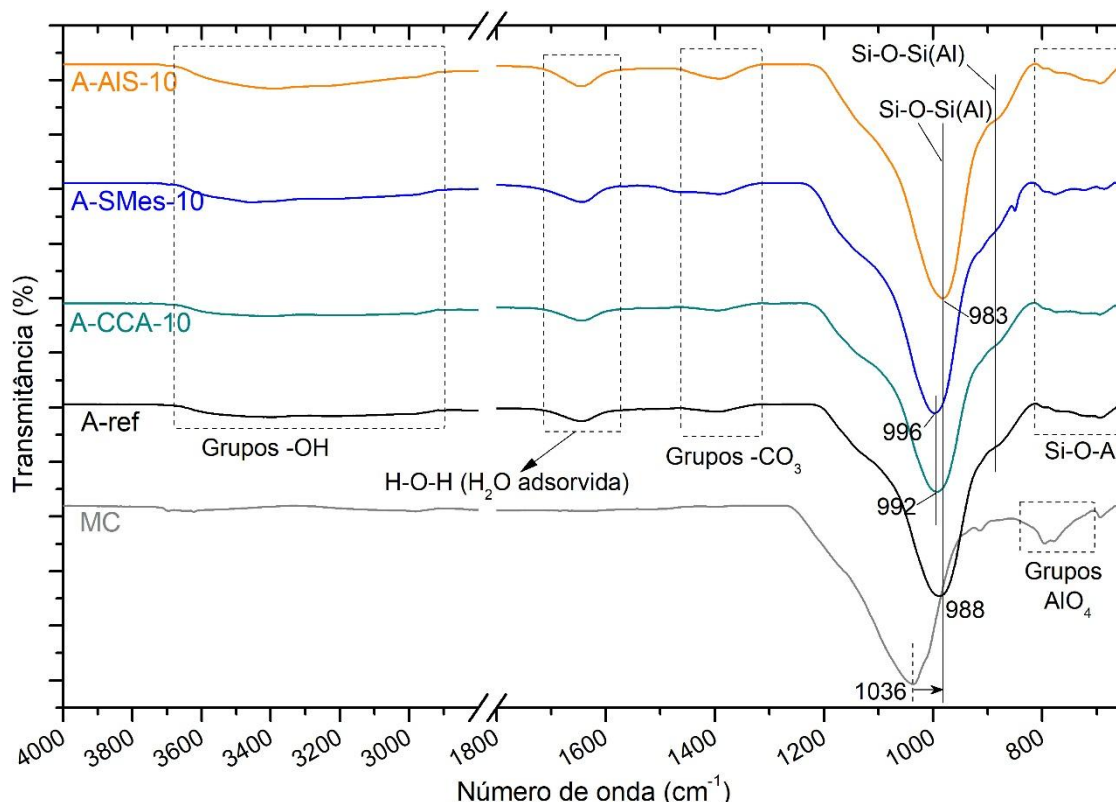


Figura 5.15 – Espectros de FTIR dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS). O espectro do metacaulim (MC) é mostrado para fins de comparação.

As outras bandas não sofreram mudanças significativas em função da composição dos geopolímeros. O sinal na faixa entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} resulta de ligações Si-O-Al formadas por grupos tetraédricos SiO_4 e AlO_4 nas cadeias geopoliméricas (WALKLEY *et al.*, 2016b). A banda em torno de 1400 cm^{-1} é atribuída à formação de carbonato de sódio devido à eflorescência dos geopolímeros (GEVAUDAN *et al.*, 2020). As bandas em 1650 cm^{-1} e em torno de 3400 cm^{-1} indicam a presença de água fisicamente adsorvida e grupos hidroxilas entre as cadeias geopoliméricas (WAN *et al.*, 2017).

A Figura 5.16 apresenta imagens de MEV por elétrons secundários que comparam a microestrutura dos geopolímeros A-ref, A-CCA-10, A-SMes-10 e A-AIS-10. Pelo menos quatro regiões de cada amostra foram analisadas para avaliar a densificação da matriz. A Figura 5.17 mostra as distribuições de tamanho dos poros nessas imagens, estimadas utilizando o programa *ImageJ*.

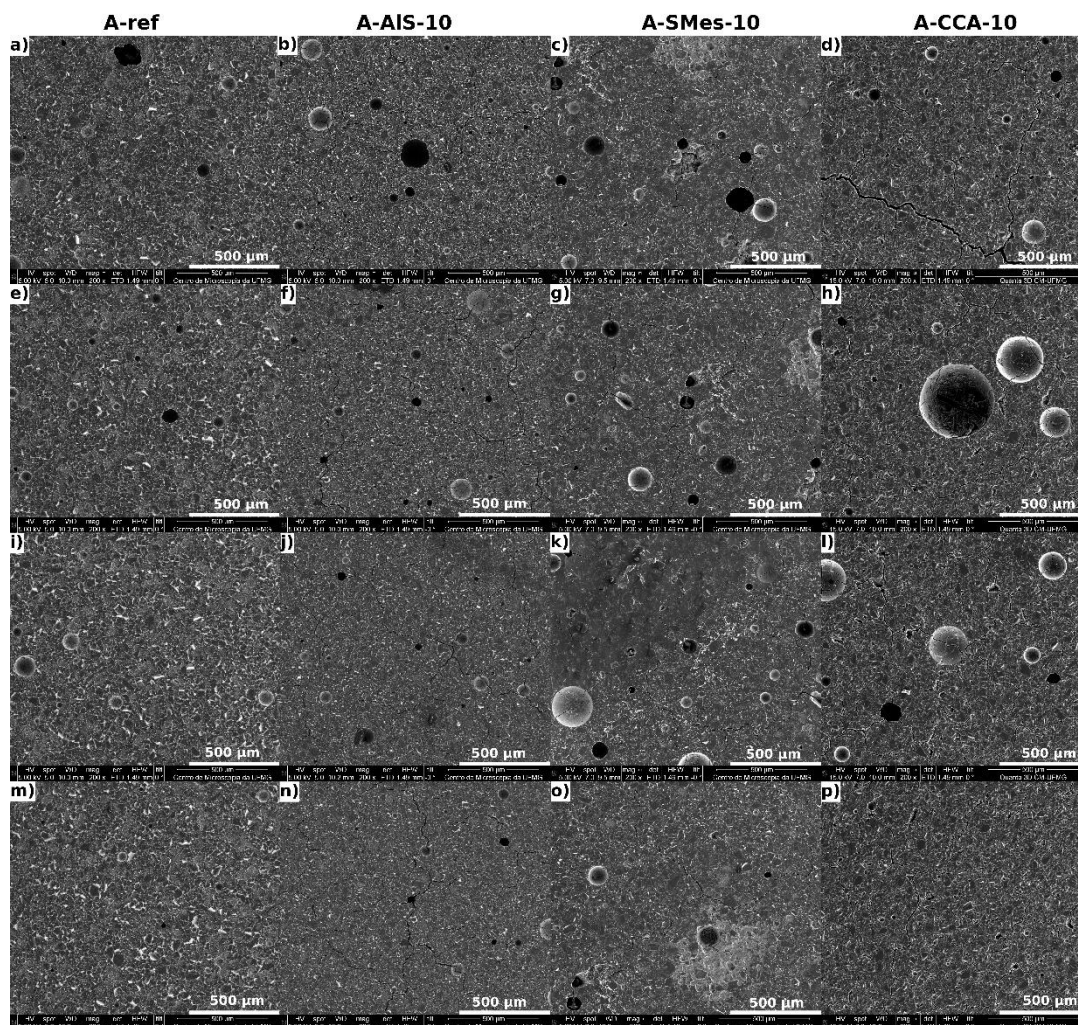


Figura 5.16 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros tipo A: (a, e, f, m) referência (A-ref); (b, f, j, n) com 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (c, g, k, o) com 10% de sílica sol-gel (SMes); (d, h, l, p) com 10% de cinza de casca de arroz (CCA).

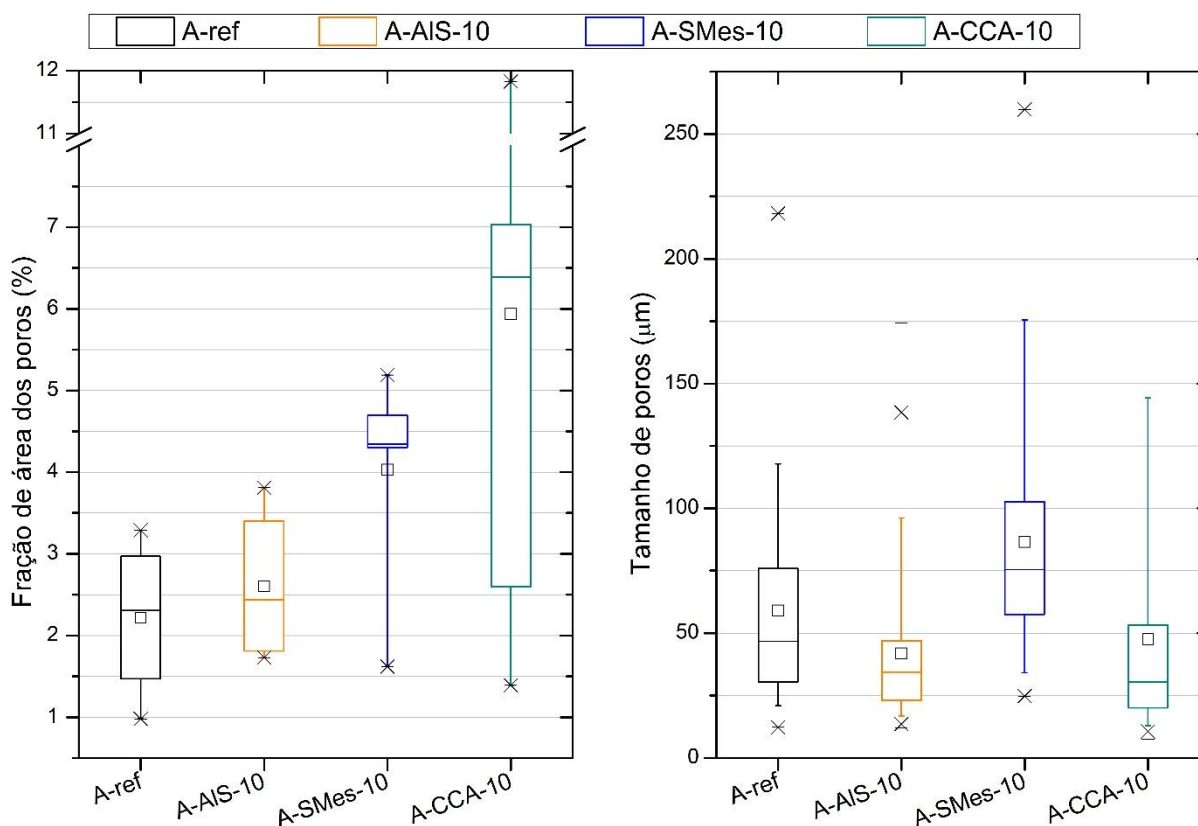


Figura 5.17 – Estimativa da fração de área de poros e da distribuição do tamanho dos poros nas imagens da Figura 5.16 dos geopolímeros tipo A com 0% (A-ref) e 10% de cinza de casca de arroz (CCA), sílica sol-gel (SMes) e aluminossilicato sol-gel (AIS).

A Figura 5.16 e a Figura 5.17 sugerem que os poros em A-SMes-10 são mais numerosos e, ainda, mais largos do que em A-ref e A-AIS-10. Esse comportamento diverge dos resultados obtidos no ensaio de Arquimedes, pois as análises de MEV fornecem informações complementares ao método hidrostático. Conforme sugerido anteriormente, os agregados de SMes não consumidos poderiam ocupar uma fração dos poros visíveis, resultando em uma densificação artificial que não contribui para a estabilidade química e resistência à compressão de A-SMes-10. Esses agregados podem ter sido lixiviados durante o polimento do fragmento analisado por MEV, resultando nos poros maiores detectados em A-SMes-10.

Além disso, as partículas mesoporosas de SMes poderiam reter uma fração da solução alcalina, reduzindo a quantidade de álcalis disponíveis para a geopolimerização do MC. Isso sugere que os agregados de SMes resultam em uma

estrutura ligante mais fraca do que a de A-ref. Por outro lado, A-AIS-10 apresenta maior porosidade e quantidade de poros do que A-ref, o que corrobora com os resultados do ensaio de Arquimedes. Ainda assim, a Figura 5.17 indica que o AIS proporciona um refinamento de poros na matriz. O mesmo efeito é observado em A-CCA-10. Essa amostra apresentou alguns poros na ordem de 500 μm , provavelmente devido a falhas no adensamento dos corpos de prova durante sua preparação. Contudo, a mediana da distribuição do tamanho dos poros em A-CCA-10 é menor do que em A-ref, sugerindo que as micropartículas de CCA podem ter reduzido o tamanho dos poros dispersos na matriz geopolimérica.

A Figura 5.18 exibe imagens de MEV por elétrons retroespalhados, juntamente com mapas de EDS, do geopolímero A-ref. Nessas imagens, são visíveis partículas com formato de placas, ricas em Si, mas, simultaneamente, pobres em Al e Na. Essas partículas foram identificadas como quartzo, em acordo com as análises de DRX do MC e dos geopolímeros. Analogamente, as regiões ricas em Al e pobres em Na sugerem a presença de partículas parcialmente reagidas de metacaulinita ou caulinita oriundas do MC. A concentração de Fe em regiões muito restritas pode indicar a presença de óxido de ferro, conforme as análises de composição química (FRX). Da mesma forma, as concentrações de Ti e K podem estar associadas a partículas de anatásio e de muscovita ou microclínio, que foram detectadas na DRX do MC. Por fim, as regiões com intensidade moderada de Na, Al e Si indicam a formação das estruturas ligantes pela geopolimerização.

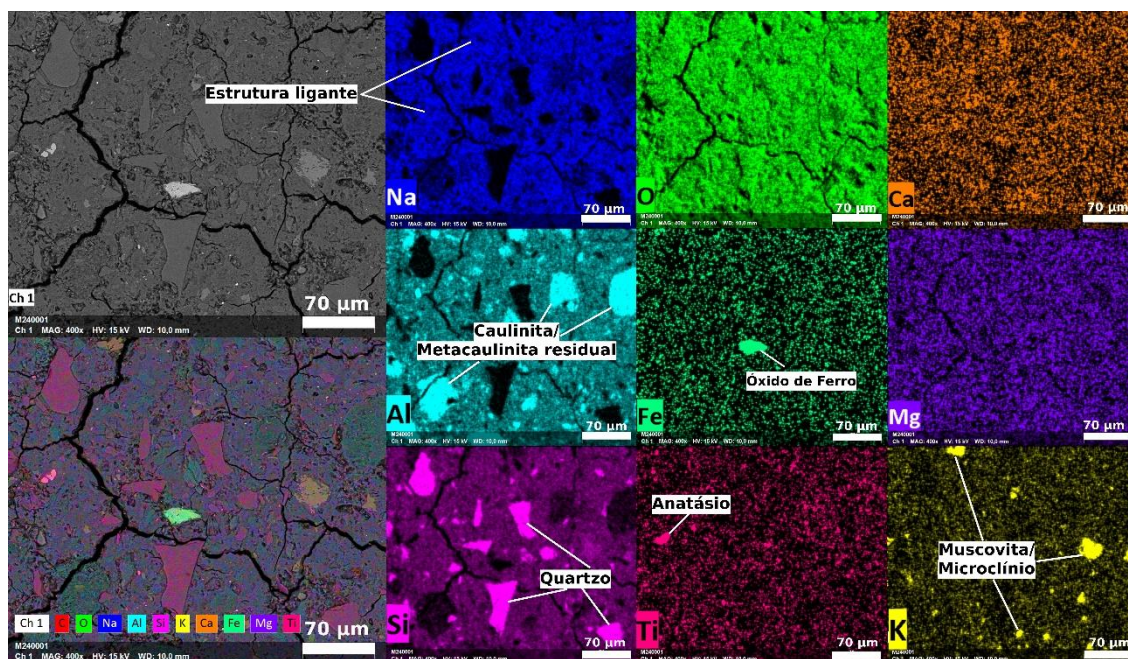


Figura 5.18 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A de referência (A-ref).

A Figura 5.19 mostra as imagens de MEV por elétrons retroespalhados com mapas de EDS da amostra A-SMes-10. Essas análises sugerem que A-SMes-10 possui maior concentração de caulinita ou metacaulinita do que A-ref, o que pode indicar que o excesso de SMes prejudicou a geopolimerização do MC. Além disso, o mapa de A-SMes-10 revela estruturas pobres em Al e Si, mas com alta intensidade de Na. Estruturas com morfologia similar foram detectadas em alguns poros, conforme destacado na imagem. Esses sinais são consistentes com a formação de carbonato de sódio (HE *et al.*, 2016a), sugerindo que A-SMes-10 foi particularmente suscetível à eflorescência (ver Figura 5.12).

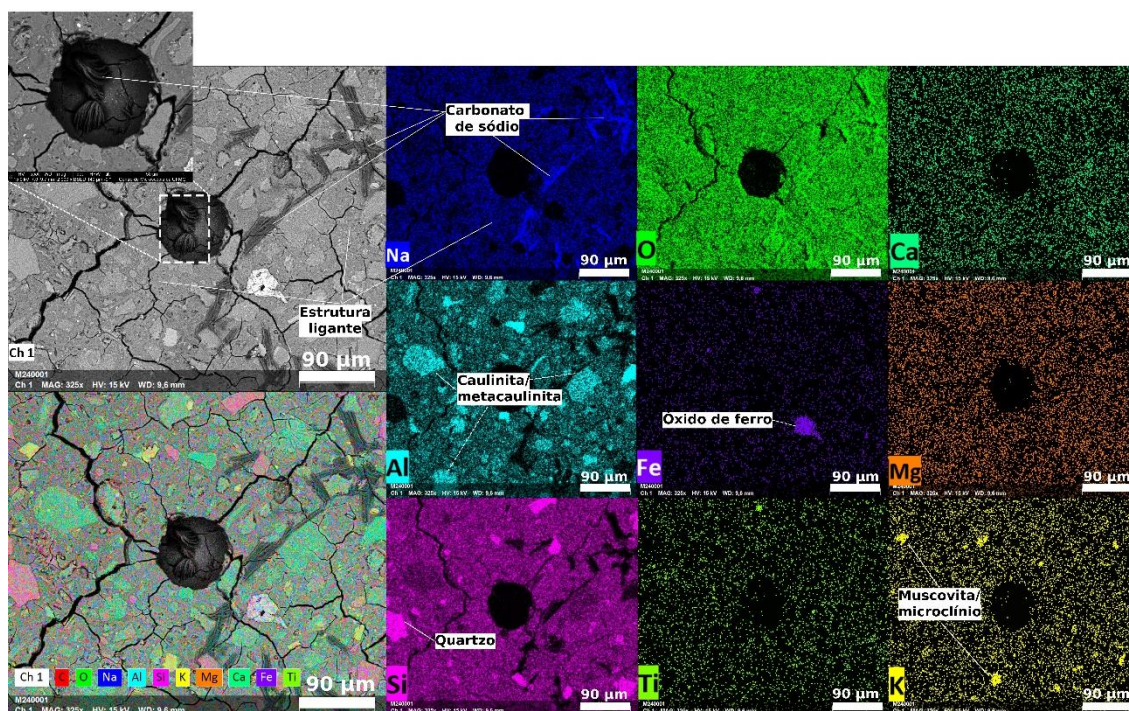


Figura 5.19 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de sílica sol-gel SMes (A-SMes-10).

A Figura 5.20 contém as imagens de MEV por elétrons retroespalhados com mapas de EDS do geopolímero A-CCA-10. Partículas macroporosas ricas em Si e pobres em Na podem ser atribuídas a partículas não reagidas de CCA, que contribuem para o refinamento dos poros, conforme já discutido.

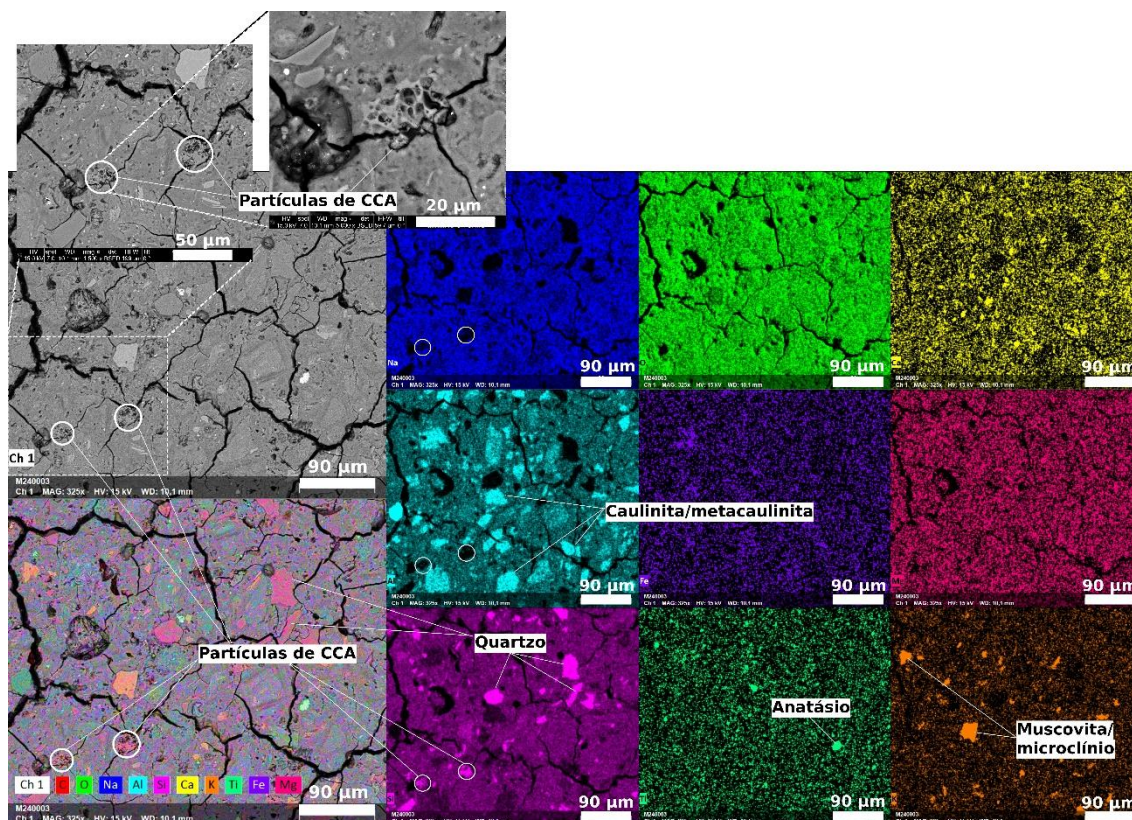


Figura 5.20 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de cinza de casca de arroz (A-CCA-10).

A Figura 5.21 mostra as imagens de MEV por elétrons retroespalhados com mapas de EDS do geopolímero A-AIS-10. Novamente, foram detectadas partículas de quartzo, caulinita ou metacaulinita e muscovita ou microclínio oriundas do MC. Além disso, foram identificadas estruturas ligantes mais porosas que não foram encontradas em A-ref, conforme destacado. Essas regiões apresentam o mesmo contraste de composição química que a matriz geopolimérica, sugerindo que podem ter sido formadas pela ativação alcalina do AIS. Considerando a hipótese de geopolimerização intraparticular (ANDRADE *et al.*, 2023), o consumo das partículas microporosas de AIS poderia explicar a maior porosidade dessas estruturas ligantes secundárias.

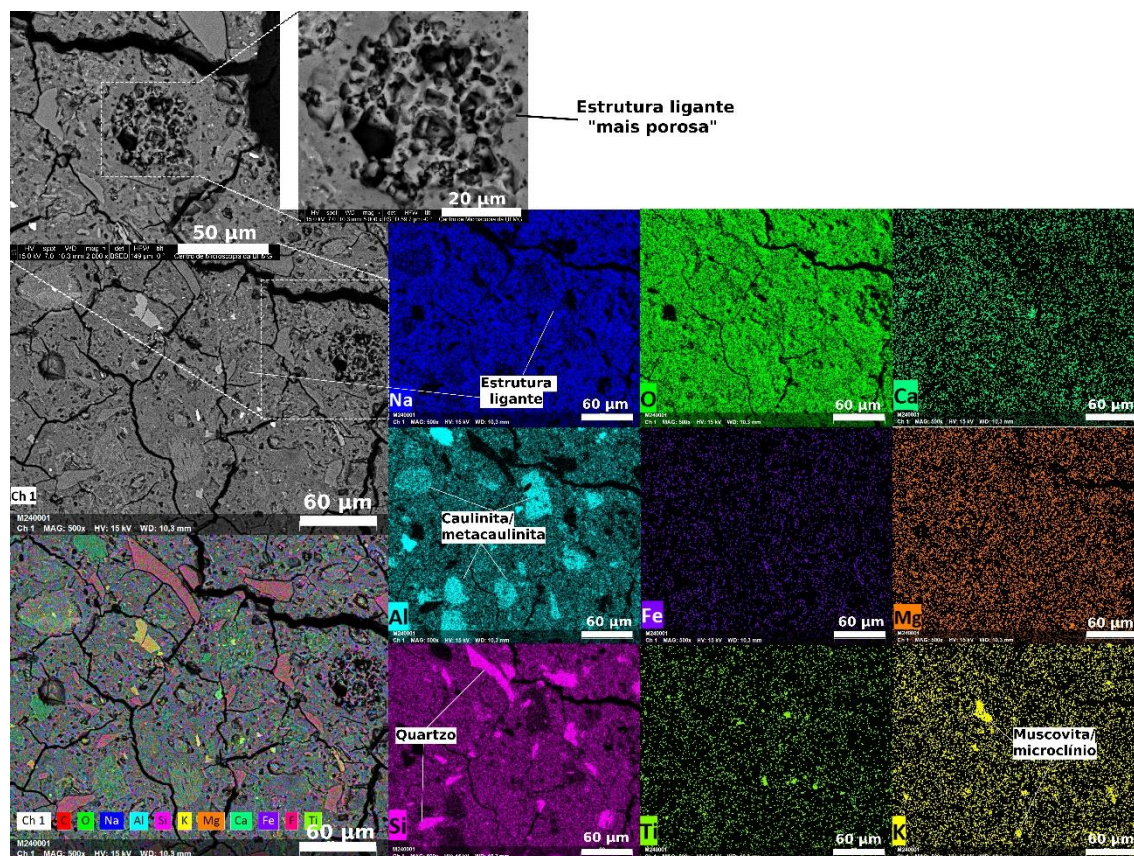


Figura 5.21 – Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS no geopolímero tipo A com 10% de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-10).

Portanto, o uso de AIS tende a refinar o tamanho dos poros e a formar estruturas ligantes secundárias na matriz geopolimérica, especialmente com 10%. Esses resultados podem explicar a redução significativa da eflorescência na amostra A-AIS-10 em comparação com A-ref. Contudo, o efeito do AIS foi menos proeminente na dosagem D, que apresentou maior porosidade e maior suscetibilidade à eflorescência em relação à dosagem A. O AIS mostrou-se muito mais reativo do que as sílicas sol-gel. A SMes e a SMic apresentaram forte tendência de agregação e não contribuíram para o controle da eflorescência dos geopolímeros, ao contrário das CCA e SA.

Isso sugere que a elevada porosidade das sílicas sol-gel intensifica a retenção de solução alcalina, prejudicando e atrasando a geopolimerização (vide endurecimento em função dos dias de cura). Nesse contexto, as diferenças estruturais entre SMes e SMic aparentemente pouco influenciaram as propriedades finais dos geopolímeros obtidos. Assim, a incorporação de Al e a relação molar Si/Al parecem ser os

parâmetros mais importantes para a reatividade química dos materiais sol-gel durante a geopolimerização.

5.4. Conclusões

Neste estudo, foram analisados dois tipos de sílica (SMes e SMic) e um aluminossilicato (AIS) sintetizados via processamento sol-gel, em duas dosagens de geopolímeros à base de metacaulim (MC). Foram estudados teores de substituição de 1%, 2% e 10%. Dois subprodutos comerciais de sílica empregados como material de construção – cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) – foram utilizados para fins de comparação.

Todos os materiais são predominantemente amorfos na DRX. O teor de fase amorfa do MC e da CCA foi de 70% e 94%, respectivamente. A DRX da SA apresentou picos pouco significativos de carbeto de silício, enquanto as DRX dos três materiais sol-gel não detectaram picos cristalinos. Os materiais sintéticos apresentaram distribuição de tamanho de partículas similar, com tamanho médio e mediano inferior ao dos materiais comerciais.

Por outro lado, os três materiais sol-gel apresentam estruturas diferentes de acordo com a adsorção gasosa. A rota sol-gel utilizando isopropanol em meio neutro resultou em sílica mesoporosa (SMes), enquanto a rota ácida na síntese de SMic favoreceu a formação de uma sílica microporosa. A isoterma de adsorção do AIS foi semelhante à do SMic, indicando a prevalência de microporos, provavelmente devido à redução do pH para em torno de 3,0, a partir da dissolução do nitrato de alumínio nona-hidratado. No entanto, a área superficial específica do AIS foi menor que a do SMic. As isotermas do MC e da SA sugeriram maior quantidade de macroporos, possivelmente formados por empilhamento e agregação de partículas, respectivamente. A CCA apresentou baixo volume de adsorção de gases em comparação aos demais materiais.

Esses resultados podem ser correlacionados com o ensaio de saturação em água. A SA apresentou o dobro de massa saturada em comparação às duas sílicas sol-gel e à CCA. Isso pode ser explicado pelo considerável volume de macroporos formados pela agregação das partículas de SA, que favorecem a absorção de água. Por outro lado, as sílicas sintéticas adsorvem menor volume de água do que a SA devido ao

menor tamanho de seus poros. O AIS seguiu a mesma tendência de saturação de água que as sílicas sintéticas. Reciprocamente, a liberação da água adsorvida pode ser mais difícil nos poros internos dos materiais sol-gel.

Nesse contexto, a saturação de água também foi relacionada com a reatividade dos materiais sol-gel durante a geopolimerização. Duas dosagens de geopolímeros foram preparadas utilizando esses materiais. A dosagem tipo D foi mais diluída do que a tipo A. As amostras de referência A-ref e D-ref apresentaram maior resistência mecânica aos 28 dias em comparação às demais amostras das respectivas dosagens. Isso sugere que os parâmetros de dosagem favoreceram a geopolimerização do metacaulim puro.

No grupo A, as sílicas sol-gel mostraram forte tendência de agregação e de adsorção da solução alcalina, o que retardou a geopolimerização. Por isso, a resistência mecânica aos 3 dias dos geopolímeros tendeu a diminuir em função do teor de sílica sol-gel. Esse efeito foi acentuado com 10% de SMic ou SMes (amostras A-SMic-10 e A-SMes-10), nas quais a resistência aos 3 dias foi de apenas cerca de 10 MPa. Em geral, as diferenças estruturais das duas sílicas sintéticas tiveram pouco impacto na geopolimerização.

Os geopolímeros contendo CCA usualmente apresentaram maior resistência à compressão do que as amostras com os mesmos teores de sílica sol-gel. As amostras com 10% de CCA e SA (A-CCA-10 e A-SA-10) apresentaram resistência na ordem de 32 MPa aos 3 dias. Isso sugere que a elevada porosidade interna das sílicas sol-gel favorece a formação de agregados não reagidos, além de reter um volume considerável de solução alcalina durante a geopolimerização, prejudicando o endurecimento.

Os ensaios de Arquimedes indicaram que os agregados de SMic e SMes podem preencher poros maiores, reduzindo a porosidade dos geopolímeros do tipo A. No entanto, esses agregados não contribuem para a resistência mecânica e ainda podem prejudicar a estabilidade química dos geopolímeros. Nesse contexto, a eflorescência acelerada tendeu a aumentar com o teor de SMes ou SMic,

especialmente com 10%. Além disso, as análises de MEV sugerem que a amostra A-SMes-10 possui uma matriz geopolimérica mais porosa e com maior concentração de MC não reagido em comparação com A-ref.

Por outro lado, as amostras A-CCA-10 e A-SA-10 também foram menos porosas que A-ref, mas apresentaram eflorescência visível significativamente menor do que as amostras contendo sílica sol-gel. Com base nas micrografias, a mediana dos poros em A-CCA-10 foi inferior à de A-ref e consideravelmente menor do que a de A-SMes-10. Isso corrobora a ideia de que as partículas de CCA parecem favorecer o refinamento dos poros, enquanto as sílicas sol-gel formam grandes agregados não reagidos que prejudicam a geopolimerização.

O aluminossilicato sol-gel apresentou um comportamento diferente das sílicas sol-gel, apesar das similaridades observadas na adsorção gasosa e na saturação de água. Agregados visíveis de AIS não foram detectados nos geopolímeros, ao contrário das sílicas SMes e SMic. A amostra com 10% de AIS (A-AIS-10) mostrou resistência aos 3 dias em torno de 35 MPa, mais de três vezes superior aos valores de A-SMes-10 e A-SMic-10. No entanto, aos 28 dias, todos os geopolímeros com AIS apresentaram resistência semelhante às amostras com os mesmos teores de sílica sol-gel. Essas amostras também apresentaram menor densidade volumétrica e maior porosidade do que A-ref, sugerindo que as partículas de AIS podem originar estruturas ligantes secundárias, que seriam mais porosas do que o produto principal da geopolimerização do MC.

A formação de regiões mais porosas dentro da matriz geopolimérica de A-AIS-10 foi detectada usando MEV. Essas estruturas mais porosas podem explicar o baixo ganho de resistência mecânica de A-AIS-10 após 3 dias de cura. Por outro lado, o geopolímero A-AIS-10 apresentou apenas traços de eflorescência após 42 dias de exposição, indicando que o uso de AIS tende a reduzir a eflorescência visível na dosagem A. Assim, as estruturas secundárias oriundas do AIS parecem contribuir para a retenção de Na^+ livre na matriz endurecida, reduzindo a eflorescência acelerada. Esses resultados também indicam que a composição química do AIS (relação molar Si/Al de 1) foi essencial para favorecer sua reatividade durante a

geopolimerização. Por outro lado, as estruturas ligantes oriundas do AIS tendem a ser mais leves e porosas que as derivadas do MC, o que limitou o ganho de resistência dos geopolímeros contendo AIS.

Os geopolímeros do tipo D foram mais porosos e apresentaram maior eflorescência visível em menor tempo de exposição do que as amostras do tipo A oriundas do mesmo precursor. Nessas condições, o uso de 10% de SMes também retardou o endurecimento e agravou a eflorescência em comparação com D-ref. Aos 3 dias, os geopolímeros D-CCA-10 e D-SA-10 apresentaram resistência similar a D-ref, enquanto D-SMes-10 resultou em um valor muito baixo (não mensurável). Aos 28 dias, esses três geopolímeros apresentaram resistência na mesma ordem de grandeza, mas ainda inferior a D-ref, confirmando a tendência observada na dosagem A. O uso de AIS e CCA teve pouco impacto na eflorescência acelerada dos geopolímeros do tipo D, sugerindo que esses materiais foram menos eficazes em dosagens excessivamente porosas.

Esses resultados indicam que materiais sintetizados via processamento sol-gel podem ser utilizados para ajustar e melhorar o desempenho de geopolímeros. O aluminossilicato sintético foi mais eficaz do que as sílicas puras, especialmente na redução da eflorescência visível. Assim, estudos futuros poderiam investigar mais profundamente a geopolimerização do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel, bem como avaliar o efeito da composição química (relação Si/Al) dos precursores sintéticos nos geopolímeros obtidos.

CAPÍTULO 6. Efeito do teor de ativador alcalino na geopolimerização de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizado via processamento sol-gel

RESUMO

Aluminossilicatos sintetizados via processamento sol-gel permitem o estudo da formação e da estrutura de geopolímeros, mas sua geopolimerização pode diferir significativamente do metacaulim convencional. Este capítulo avalia o efeito de duas dosagens de solução alcalina na geopolimerização de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel (AIS). Geopolímeros à base de um metacaulim comercial puro (MC) foram preparados em ambas as dosagens para fins de comparação. Amostras à base de MC com 10%, 20% e 50% de AIS também foram analisadas. Os resultados indicaram que um maior teor de sódio é essencial para a ativação alcalina adequada do AIS. As análises de MEV, FTIR e DRX mostraram que o AIS foi pouco consumido na dosagem com menor teor de solução alcalina, resultando em uma amostra com resistência mecânica negligenciável e eflorescência severa. No entanto, teores de 10% e 20% de AIS promoveram o refinamento dos poros e reduziram a eflorescência visual dos geopolímeros à base de MC. Na dosagem com maior teor de solução alcalina, o geopolímero à base de AIS demorou quase 48 horas para endurecer, mas obteve menor densidade volumétrica e resistência à compressão similar aos 28 dias em comparação com a amostra de referência. Esse geopolímero sintético apresentou uma concentração significativa de AIS não reagido, o que intensificou sua eflorescência. Ainda assim, análises de MEV sugeriram a formação de estruturas ligantes menos densas a partir do AIS, indicando a possibilidade de obtenção de geopolímeros mais leves usando precursores sol-gel.

6.1. Introdução

Materiais álcali-ativados têm sido estudados para diferentes aplicações, inclusive como aglomerantes para cimentos ou outros materiais de construção (DHEYAALDIN *et al.*, 2023; PROVIS, 2018; PROVIS; PALOMO; SHI, 2015; SHILAR *et al.*, 2023; SINGH; MIDDENDORF, 2020). O termo geopolímero foi cunhado primeiramente por Davidovits (DAVIDOVITS, 2017) e se refere a materiais álcali-ativados à base de cinza volante, metacaulim ou outros tipos de argila calcinada (DAVIDOVITS, 1991; PALOMO *et al.*, 2014). Esses materiais englobam uma ampla faixa de composições que podem ser desejáveis para outras aplicações, como membranas para a remoção de corantes e metais pesados em efluentes industriais, substratos para fotocatalise e materiais autolimpantes, estruturas para armazenamento de resíduos radioativos, entre outras (ASIM *et al.*, 2019; NOVAIS *et al.*, 2018; RASAKI *et al.*, 2019). Ao mesmo tempo, vários estudos têm proposto que teores significativos de rejeitos de minério de ferro ou lama vermelha poderiam ser aproveitados na produção de geopolímeros (DUAN *et al.*, 2016a, 2016b; FIGUEIREDO *et al.*, 2021a, 2021b; HU *et al.*, 2019; KRISHNA *et al.*, 2021; LEMOUGNA *et al.*, 2013; YEDDULA; KARTHIYAINI, 2020a, 2020b). No entanto, muitas formulações de geopolímeros têm sido vulneráveis à eflorescência (LONGHI *et al.*, 2020, 2022; ZHANG; HE; ZHANG, 2023; ZHANG *et al.*, 2018). Dessa forma, alguns estudos têm investigado estratégias para melhorar a estabilidade química desses materiais álcali-ativados (LONGHI *et al.*, 2021; NAJAFI KANI; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012; SUN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018).

Neste contexto, as relações entre diferentes composições de geopolímeros e suas propriedades estruturais podem ser investigadas (DAVIDOVITS, 2011; WALKLEY *et al.*, 2016a). Diferentes composições de geopolímeros podem ser estudadas usando precursores sintéticos sem o efeito de impurezas ou fases cristalinas presentes nos precursores convencionais (ANDRADE *et al.*, 2023; GEVAUDAN *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2013; SATO; SHIOTA; TAKAOKA, 2020; WALKLEY *et al.*, 2016a). O processamento sol-gel é um dos principais métodos para a síntese dos aluminossilicatos em estudos sobre geopolímeros (CATAURO *et al.*, 2016, 2017; WALKLEY *et al.*, 2016b; ZHENG *et al.*, 2009). Tipicamente, os precursores

estudados possuem composição química similar à metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) (ANDRADE *et al.*, 2023; CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020). Walkley *et al.* (2016b) sintetizaram dois aluminossilicatos com diferentes relações molares Si/Al usando o processamento sol-gel com impedimento estérico orgânico. Os autores indicaram que o precursor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ foi mais reativo e originou um geopolímero mais homogêneo do que o material $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$.

Entretanto, a maioria desses estudos focou nas propriedades estruturais dos geopolímeros obtidos, enquanto suas propriedades macroscópicas, como resistência à compressão, porosidade e resistência à eflorescência, têm sido negligenciadas. Em um estudo prévio, Andrade *et al.* (2023) avaliaram o endurecimento, a porosidade e a resistência à compressão de um geopolímero à base de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel. Nesse trabalho, o aluminossilicato sol-gel reagiu mais lentamente que o metacaulim comercial, porém resultou em um geopolímero mais leve e com resistência à compressão aos 28 dias similar à do geopolímero de referência. Dessa forma, o estudo sugeriu que a ativação alcalina do aluminossilicato sol-gel poderia se desenvolver a partir de seus poros internos ('reações intraparticulares'), retardando o endurecimento macroscópico do material. No entanto, ainda há algumas lacunas relacionadas ao efeito do teor e concentração de ativador alcalino na dissolução do precursor sol-gel e nas propriedades estruturais dos geopolímeros obtidos.

Nesse contexto, estudos ainda são necessários para avaliar diferentes parâmetros de dosagem, como a relação molar Na/Al e a relação precursor/solução alcalina, a fim de se obter um melhor entendimento sobre a geopolimerização dos precursores sol-gel. Assim, o objetivo deste estudo foi sintetizar um aluminossilicato de composição $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ via processamento sol-gel e avaliar a resistência mecânica, a eflorescência e a densificação microestrutural dos geopolímeros obtidos com diferentes teores de ativador alcalino.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Metacaulim e aluminossilicato sintético

Este estudo analisou a geopolimerização de um aluminossilicato sintético em comparação com um metacaulim comercial em duas dosagens com diferentes teores de solução alcalina. Conforme descrito no CAPÍTULO 4, o aluminossilicato (AIS) foi sintetizado por meio de processamento sol-gel, visando a composição química de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (relação molar Si/Al de 1,0) (CATAURO *et al.*, 2017; ANDRADE *et al.*, 2023; ZHENG *et al.*, 2009). Em um estudo prévio, Andrade *et al.* (2023) utilizaram isopropóxido de alumínio (AIP) como fonte de Al. Neste estudo, o AIP foi substituído pelo nitrato de alumínio nona-hidratado (ANN, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 375,13 g/mol; 98,2%; Neon). Uma comparação entre os usos desses dois reagentes de Al está descrita no subitem 3.4.1 da revisão bibliográfica. Andrade (2019) indicou que a solubilidade do ANN foi consideravelmente mais rápida do que o AIP. Nesse estudo, o precursor sol-gel obtido usando ANN foi mais homogêneo atômica e molecularmente do que o aluminossilicato produzido com AIP. Na literatura, alguns artigos que adotaram AIP como fonte de Al relataram a preparação de soluções sol-gel com maior volume de solvente e tempo de dissolução do AIP na ordem de 24 horas (CHEN; GU, 2009; GAO *et al.*, 2019; LEIVO *et al.*, 2006, 2008). Isso poderia aumentar consideravelmente os tempos de síntese, gelificação e secagem em comparação aos da rota de síntese com ANN. Devido a esses fatores, o ANN foi escolhido para o presente estudo. Além disso, tetraetilortossilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; 208,33 g/mol; 98%; Sigma-Aldrich), etanol (EtOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 46,07 g/mol; 99,8%; Sciavicco) e água deionizada foram utilizados nas sínteses.

O metacaulim comercial HP Ultra foi fornecido pela Metacaulim do Brasil e denominado MC. A Tabela 6.1 apresenta a composição química dos materiais, determinada por fluorescência de raios X (FRX). O AIS possui uma relação molar Si/Al de 1,01, enquanto a razão Si/Al do MC é modificada por fases cristalinas e teores minoritários de K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 . De acordo com as análises de adsorção de N_2 , o AIS possui uma estrutura microporosa com superfície específica de $215,9 \pm 10,8 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto o MC apresenta meso e macroporos com área

superficial específica de $19,4 \pm 1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. As propriedades estruturais do MC e do AIS foram analisadas detalhadamente no CAPÍTULO 5.

Tabela 6.1 – Composição química por fluorescência de raios X do metacaulim (MC) e do aluminossilicato AIS sintetizado por meio do processamento sol-gel.

Material	Componentes (% em massa)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Outros	LOI	Total
MC	59,5	35,0	0,1	1,3	2,1	1,4	0,1	0,3	0,2	1,9	100
AIS	53,0	46,3						0,7			100

6.2.2. Preparação dos geopolímeros

a) Composição das misturas

A Figura 6.1 mostra a composição dos geopolímeros à base de AIS e de MC produzidos em duas dosagens com diferentes teores de solução alcalina. Ambas as dosagens foram preparadas utilizando uma solução alcalina de composição química $1,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (GAO *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2020). Inicialmente, a dosagem A foi projetada com a relação precursor/solução alcalina (Pr/Sol) de 0,96, em massa, conforme descrito no CAPÍTULO 4. Os geopolímeros tipo A à base de MC puro e de AIS puro foram denominados A-ref e A-AIS-100, respectivamente. Amostras à base de MC com 10%, 20% e 50% de AIS também foram estudadas, sendo chamadas de A-AIS-10, A-AIS-20 e A-AIS-50, respectivamente. Contudo, houve uma redução na relação molar Na/Al dos geopolímeros tipo A em função do acréscimo de AIS, devido às diferenças de composição química entre os precursores. Nessas condições, o geopolímero A-ref apresentou uma relação molar Na/Al de 0,87, enquanto o A-AIS-100 apresentou uma relação Na/Al de apenas 0,66. Essa redução no teor de ativador alcalino afeta significativamente a taxa de geopolimerização dos precursores (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; RIAHI *et al.*, 2020).

Nomenclatura

A-AIS-10

Tipo de dosagem →

↓

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
sol-gel (AIS)

Teor de AIS →

ou

E-ref

Tipo de dosagem →

↓

Referência (à base de metacaulim puro)

Dosagem A → **Dosagem E**
 Acréscimo de solução alcalina ($1.5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)

Dosagem A				Dosagem E			
100,0 g precursor (Pr.)				100,0 g precursor (Pr.)			
104,0 g solução alcalina (Sol.)				137,0 g solução alcalina (Sol.)			
Relação Pr./Sol. = 0,96				Relação Pr./Sol. = 0,73			
Amostras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na/Al	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Amostras	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na/Al	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$
A-ref	4,18	0,87	0,21	E-ref	4,59	1,14	0,25
A-AIS-10	4,02	0,84	0,21	E-AIS-10	4,43	1,11	0,25
A-AIS-20	3,89	0,82	0,21	---	---	---	---
A-AIS-50	3,51	0,75	0,21	---	---	---	---
A-AIS-100	2,99	0,66	0,22	E-AIS-100	3,31	0,87	0,26

Figura 6.1 – Dosagem e composição dos geopolímeros dos tipos A e E à base de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de metacaulim (MC).

Diante disso, outro geopolímero à base de AIS foi preparado utilizando uma maior quantidade de solução alcalina para atingir a mesma relação Na/Al de A-ref (0,87). Esse geopolímero foi denominado E-AIS-100 e teve uma relação Pr/Sol de 0,73. Para fins de comparação, amostras do tipo E à base de MC puro (denominada E-ref) e de MC com 10% de AIS também foram obtidas com a relação Pr/Sol de 0,73.

b) Preparação das soluções alcalinas

A solução alcalina de composição $1,5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ foi a mesma utilizada no CAPÍTULO 5. Em resumo, essa solução foi obtida utilizando silicato de sódio comercial (razão molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2,23; 52,1% de H_2O ; Sulfal), hidróxido de sódio em microesferas (NaOH; 99,0%; Sciavicco) e água deionizada (ver Tabela 4.1).

c) Moldagem dos geopolímeros

A preparação dos geopolímeros dos tipos A e E foi apresentada no CAPÍTULO 4. O MC e o AIS foram secos em estufa a 90°C antes do uso. Os precursores binários (compostos pelos dois materiais) foram previamente homogeneizados em um recipiente de vidro sob rotação transversal a 70 rpm por 2 horas. Em seguida, a solução alcalina foi adicionada gradualmente ao precursor, sob agitação mecânica por 6 minutos. As pastas foram vertidas em moldes cilíndricos de acrílico com 12,5 mm de diâmetro interno e 25 mm de altura. As amostras foram mantidas em uma câmara com umidificador de ar por pelo menos 24 horas (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019). Em seguida, os espécimes foram desmoldados, envolvidos com filme plástico e mantidos em temperatura ambiente por 3, 7 ou 28 dias de cura.

6.2.3. Caracterização dos geopolímeros

Os métodos de caracterização dos geopolímeros foram os mesmos empregados na 1ª etapa deste manuscrito (ver CAPÍTULO 5). A resistência à compressão foi medida aos 3, 7 e 28 dias de cura em corpos de prova cilíndricos de 12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura. A densidade verdadeira (ρ_r) dos geopolímeros foi estimada por meio de um procedimento adaptado da norma ASTM D854-14 (2014), conforme descrito no CAPÍTULO 4. A Tabela 6.2 apresenta os valores de ρ_r dos geopolímeros de acordo com esse método. Observou-se uma redução de ρ_r com o acréscimo de AIS. A densidade real dos geopolímeros à base de MC (A-ref e E-ref) foi em torno de 2,41 g/cm³, enquanto as amostras à base de AIS (AIS-100 e E-AIS-100) apresentaram ρ_r de 2,25 g/cm³. A Figura 6.2 mostra a correlação entre as densidades reais dos geopolímeros tipo A e o teor de AIS. Nota-se que há uma linha de tendência polinomial com coeficiente de correlação (R^2) de 0,99. Isso sugere uma considerável redução da densidade do geopolímero em função do acréscimo de AIS até 50% do precursor. Para teores acima de 50% de AIS, não houve variação significativa da densidade real dos geopolímeros. Esses resultados indicam que o uso de AIS leva à formação de estruturas ligantes mais leves, conforme será discutido posteriormente.

Tabela 6.2 – Densidade real (ρ_r) estimada dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100).

	Tipo A					Tipo E	
Amostras	A-ref	AIS-10	AIS-20	AIS-50	AIS-100	E-ref	E-AIS-100
ρ_r (g/cm ³)	2,41	2,36	2,33	2,27	2,25	2,41	2,25

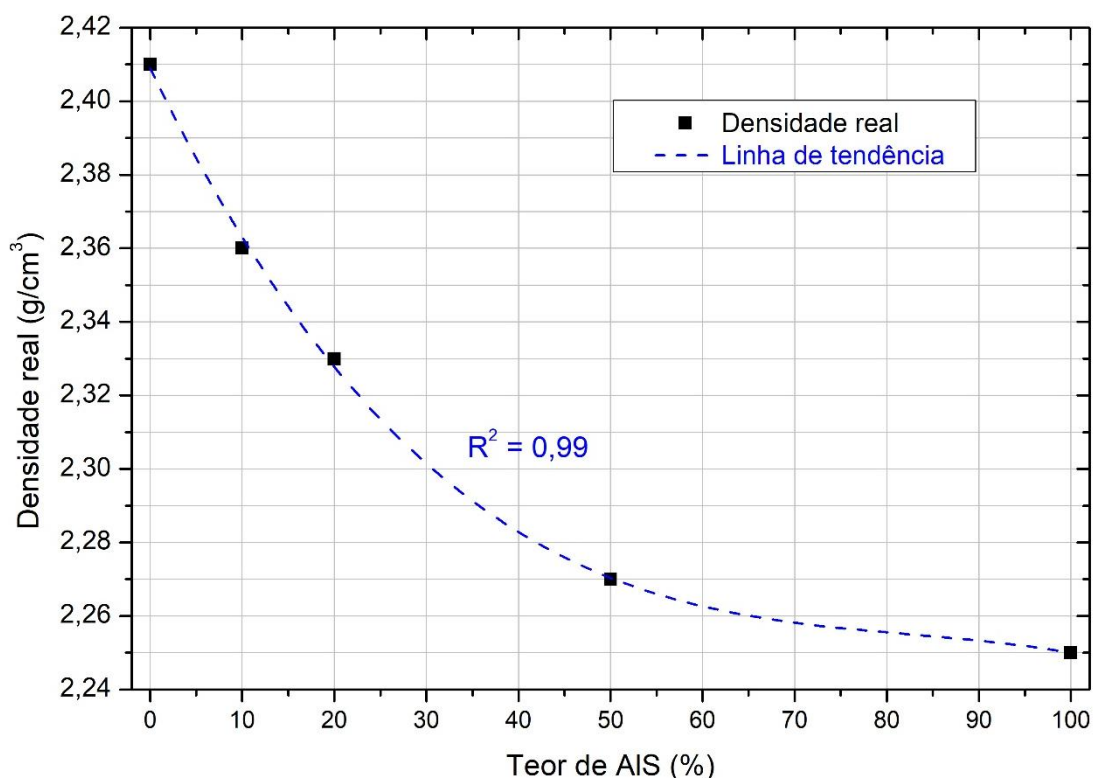


Figura 6.2 – Linha de tendência entre a densidade real dos geopolímeros tipo A à base de metacaulim e o teor de aluminossilicato sol-gel (AIS).

Além disso, a porosidade e a densidade volumétrica dos geopolímeros foram determinadas conforme o método de Arquimedes. O ensaio de eflorescência acelerada consistiu em colocar amostras cilíndricas (12,5 mm x 25 mm) em um filme de água deionizada de 5 mm durante 80 dias. Análises de DRX, FTIR e MEV com mapas de EDS foram utilizadas para avaliar a estrutura dos geopolímeros à base de AIS e de MC, sob as mesmas condições descritas no CAPÍTULO 4 e utilizadas no CAPÍTULO 5.

6.3. Resultados

6.3.1. Resistência à compressão e porosidade dos geopolímeros

A Figura 6.3 mostra a resistência à compressão e a porosidade pelo princípio de Arquimedes dos geopolímeros dos tipos A e E. Neste capítulo, o ensaio de resistência à compressão foi realizado em corpos de prova cilíndricos (12,5 mm de diâmetro e 25 mm de altura), enquanto espécimes cúbicos (arestas de 20 mm) foram rompidos na 1ª etapa deste projeto experimental (ver CAPÍTULO 4). Essa mudança visou reduzir a quantidade de material sol-gel necessária para as avaliações de resistência mecânica e eflorescência. Entretanto, a geometria e as dimensões dos espécimes são parâmetros essenciais que afetam a carga de ruptura em um ensaio de compressão, conforme mostrado na Figura 4.13 (CAPRARO *et al.*, 2019; DEL VISO; CARMONA; RUIZ, 2008; YI; YANG; CHOI, 2006).

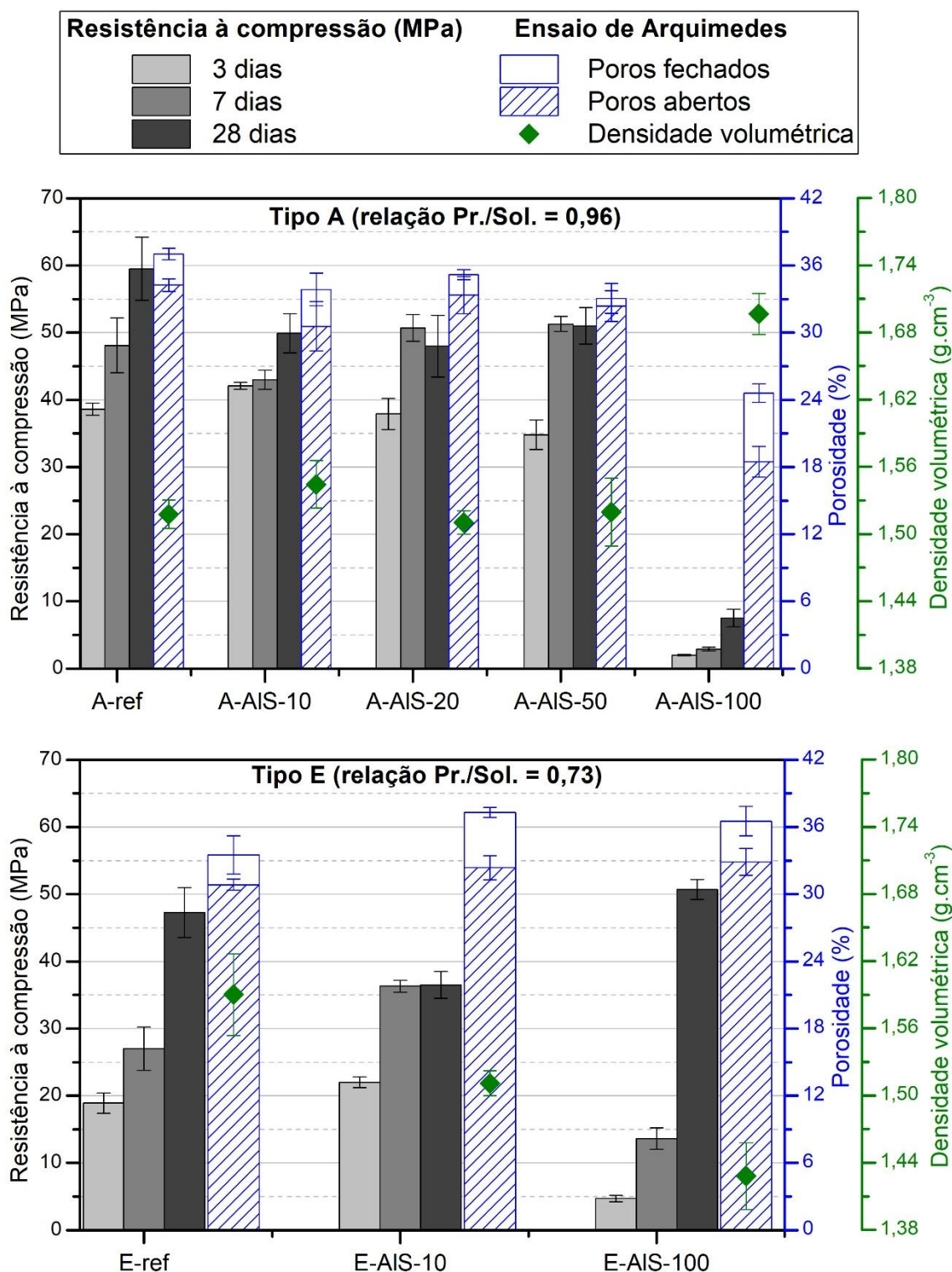


Figura 6.3 – Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias em temperatura ambiente dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100).

Nesse contexto, as resistências à compressão de A-ref e A-AIS-10 obtidas neste capítulo foram ligeiramente diferentes dos resultados indicados no CAPÍTULO 5.

Entre as amostras de referência, a resistência à compressão aos 28 dias de A-ref (≈ 60 MPa) foi cerca de 33% maior que a de E-ref (≈ 45 MPa). Por outro lado, a porosidade total de E-ref é ligeiramente menor do que a de A-ref, conforme o ensaio de Arquimedes. Considerando que a relação Na/Al de E-ref foi de 1,14, o excesso de Na^+ livre poderia inicialmente favorecer a geopolimerização do MC, mas tende a degradar a microestrutura endurecida do geopolímero ao longo do tempo, prejudicando sua resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2017). Essa tendência pode ser corroborada pelos resultados obtidos por Andrade (2019), que estudou a geopolimerização de um precursor $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, cuja rota de síntese foi a mesma do presente estudo. A autora adotou uma dosagem com relação molar Na/Al de 1,36, denominada de dosagem F neste manuscrito. A amostra de referência à base de metacaulim (denominada aqui de F-ref) apresentou resistência aos 28 dias em torno de apenas 17 MPa, indicando que o excesso de sódio prejudicou a geopolimerização do metacaulim.

O comportamento do AIS foi consideravelmente diferente do MC. Inicialmente, o tempo de endurecimento dos geopolímeros sintéticos aumentou em função do teor de ativador alcalino. O geopolímero A-AIS-100 foi desmoldado dentro de 24 horas, enquanto o E-AIS-100 demorou quase 48 horas para endurecer. Ambas as amostras apresentaram resistência muito baixa aos 3 dias, sugerindo que a taxa de reação do AIS pode ser mais lenta do que a do MC (ANDRADE *et al.*, 2023). Contudo, aos 28 dias, a amostra A-AIS-100 teve resistência mecânica menor que 10 MPa, enquanto o geopolímero E-AIS-100 apresentou um ganho notório, atingindo 51 MPa. Esse valor foi similar ao de E-ref e cerca de quatro vezes maior que o de A-AIS-100. A densidade volumétrica do geopolímero E-AIS-100 foi menor que a de E-ref, seguindo a mesma tendência dos valores de densidade real (ver Tabela 6.2). Esses resultados indicam que a dosagem E foi mais propícia para a geopolimerização do AIS, originando estruturas ligantes mais leves, mas com resistência mecânica similar às oriundas do MC (ANDRADE *et al.*, 2023).

A ausência de fases mais densas que os aluminossilicatos, como quartzo, anatásio e óxidos de ferro, também pode explicar a menor densidade volumétrica das amostras à base de AIS. Por outro lado, o geopolímero A-AIS-100 apresentou menor

porosidade e elevada densidade volumétrica em comparação com as demais amostras. Isso pode ser atribuído ao empacotamento das partículas de AIS parcialmente reagidas, o que poderia reduzir a macroporosidade do A-AIS-100, mas sem contribuir significativamente para suas propriedades mecânicas e estruturais, conforme será detalhado adiante.

Duas conclusões podem ser obtidas a partir desses resultados. Em primeiro lugar, Andrade *et al.* (2023) indicaram que a geopolimerização do AIS parece se iniciar nos seus poros internos ('reações intraparticulares'). Isso sugere que a ativação alcalina do AIS demandaria uma maior quantidade de solução alcalina do que a necessária para o MC. Nessa perspectiva, o teor de Na na dosagem A seria insuficiente para a formação adequada de estruturas ligantes entre as partículas de AIS. Por sua vez, o teor de Na em E-AIS-100 seria suficiente para promover a geopolimerização do precursor sol-gel, resultando em um composto leve e mais resistente aos 28 dias.

Em segundo lugar, o acréscimo de solução alcalina na dosagem E (redução da relação Pr/Sol) poderia diluir excessivamente as misturas, retardando seu endurecimento (GAO *et al.*, 2014). Esse atraso no endurecimento foi mais pronunciado no geopolímero E-AIS-100, o que poderia ser novamente associado à geopolimerização 'intraparticular' do AIS (ANDRADE *et al.*, 2023). Essas análises também são consistentes com os resultados obtidos por Andrade (2019). A autora preparou um geopolímero sintético (denominado aqui de F-AIS-100), que demorou três dias para endurecer, mas apresentou resistência à compressão aos 28 dias em torno de 35 MPa. Esse valor foi quase o dobro da respectiva amostra de referência (F-ref), mas consideravelmente inferior ao de E-AIS-100. Dessa forma, a dosagem E parece ser mais adequada para o AIS, enquanto a dosagem A foi mais viável para o MC.

A Figura 6.3 também apresenta a resistência à compressão dos geopolímeros tipo A com 10, 20 e 50% de AIS. Os geopolímeros A-AIS-10, A-AIS-20 e A-AIS-50 apresentaram resistências à compressão comparáveis às de A-ref aos 3 e 7 dias. No entanto, as três amostras tiveram resistência inferior à de A-ref aos 28 dias. Por outro lado, na dosagem E, o geopolímero E-AIS-10 mostrou maior resistência que a

de E-ref até 7 dias de cura. Entretanto, não houve aumento na resistência de E-AIS-10 entre 7 e 28 dias, enquanto a resistência de E-ref quase dobrou nesse período. Assim, a adição de AIS parece acelerar o ganho de resistência à compressão dos geopolímeros à base de MC nos primeiros dias de cura.

Além disso, observa-se uma leve tendência de redução da densidade volumétrica e aumento da porosidade dos geopolímeros em função do teor de AIS. Isso pode explicar o modesto ganho de resistência mecânica dos geopolímeros contendo AIS após 3 dias de cura. A resistência à eflorescência e a microestrutura dos geopolímeros à base de MC com AIS serão discutidas nas próximas seções.

6.3.2. Eflorescência acelerada dos geopolímeros

A Figura 6.4 mostra a eflorescência visual dos geopolímeros tipos A e E após 80 dias de exposição. Os geopolímeros do tipo E apresentaram eflorescência muito mais intensa do que os do tipo A e sofreram lascamento severo durante o ensaio, indicando que o acréscimo de sódio tornou a dosagem E mais suscetível a essa patologia (JUENG SUWATTANANON *et al.*, 2019; LONGHI *et al.*, 2020). Apesar de o AIS ser mais reativo na dosagem E, a adição de 10% desse material não melhorou a resistência à eflorescência em comparação à E-ref. Na dosagem A, a eflorescência visível dos geopolímeros diminuiu com o acréscimo de AIS, especialmente nas concentrações de 10% e 20%, o que está em concordância com os resultados do CAPÍTULO 5. Isso sugere que as estruturas derivadas do AIS poderiam ajudar na retenção dos cátions de Na^+ livres na matriz geopolimérica, principalmente em dosagens preparadas com quantidades moderadas de ativador alcalino, como na dosagem A.



Figura 6.4 – Eflorescência acelerada dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100). *Nota: Alguns espécimes sofreram lascamento devido à formação dos cristais de eflorescência.

Por outro lado, a amostra A-AIS-50 apresentou eflorescência semelhante à A-ref, sugerindo que o excesso de AIS pode prejudicar a microestrutura dos geopolímeros. Assim, o uso de aluminossilicatos sintetizados via sol-gel em proporções moderadas poderia ser uma estratégia para mitigar a eflorescência em geopolímeros à base de metacaulim para fins estruturais. O geopolímero A-AIS-100 foi severamente degradado durante o ensaio de eflorescência, confirmando novamente a baixa ativação alcalina do AIS na dosagem A. O geopolímero E-AIS-100 também apresentou intensa eflorescência após 80 dias de exposição, porém com intensidade semelhante à de E-ref, confirmando que o aumento do ativador alcalino foi crucial para a ativação do precursor sol-gel. Esses resultados sugerem que a relação Na/Al ótima para a geopolimerização do AIS estaria entre 0,87 (A-AIS-100) e 1,14 (E-AIS-100). Essa condição poderia melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à eflorescência do geopolímero em relação ao E-AIS-100. Nessa perspectiva, estudos futuros sobre as melhores condições para a geopolimerização

do AIS poderiam ser interessantes. A seção 6.3.3 detalha a microestrutura dos geopolímeros à base de AIS puro em função do tipo de dosagem.

6.3.3. Análise microestrutural dos geopolímeros

A Figura 6.5a exibe os padrões de DRX dos geopolímeros dos tipos A e E à base de MC e AIS. Os geopolímeros A-ref e E-ref apresentam o halo difuso típico dos geopolímeros (BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Os picos visíveis correspondem ao quartzo e ao microclínio oriundos do MC, conforme descrito no CAPÍTULO 5 (ver Figura 5.3). Por outro lado, não há fases cristalinas nos geopolímeros à base de AIS (ANDRADE *et al.*, 2023; ZHENG *et al.*, 2009). A Figura 6.5b destaca os backgrounds das DRX, que foram plotados usando o programa GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013). A DRX do E-AIS-100 contém o halo difuso na mesma posição dos geopolímeros de referência. No entanto, a amostra A-AIS-100 apresenta um halo difuso menos definido e deslocado para a esquerda (menor valor de 2θ).

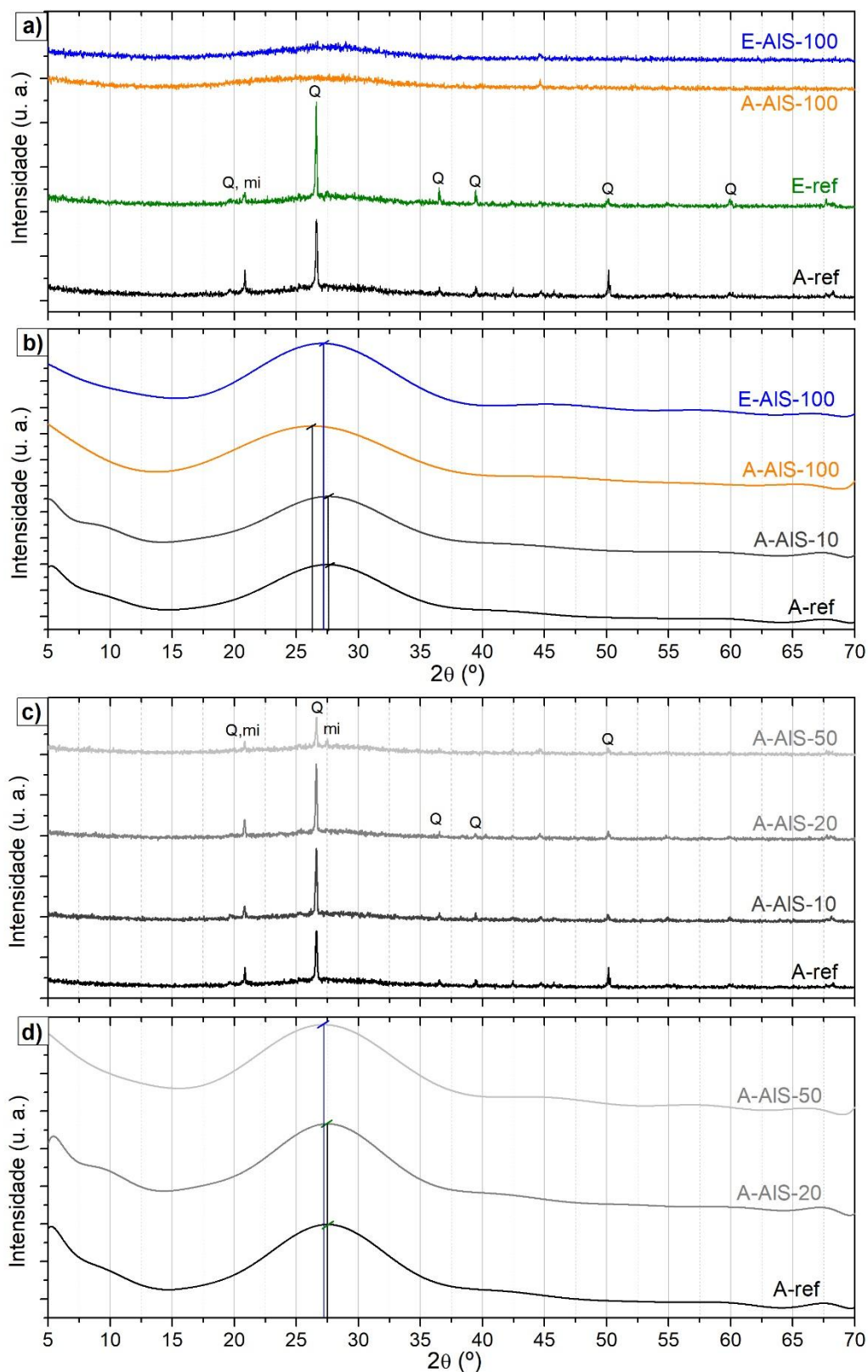


Figura 6.5 – (a) Padrões de DRX dos geopolímeros à base de metacaulim (A-ref e E-ref) e de aluminossilicato sol-gel (A-AIS-100 e E-AIS-100); (b) *background* das DRX apresentadas em (a); (c) Padrões de DRX dos geopolímeros do tipo A à base de metacaulim com 0%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel; (d) *background* das DRX mostradas em (c). Nota: Q – quartzo; mi – microclínio (ver DRX do metacaulim, Figura 5.3).

Walkley *et al.* (2016b) estudaram a geopolimerização de dois aluminossilicatos obtidos via processamento sol-gel. Segundo os autores, o geopolímero à base do precursor menos reativo apresentou DRX com um halo difuso menos pronunciado e deslocado para a esquerda em comparação ao outro geopolímero. Assim, o deslocamento do halo difuso do A-AIS-100 poderia ser atribuído à menor taxa de ativação alcalina na dosagem A, o que está de acordo com os tempos de endurecimento e as baixas resistências mecânicas observadas.

A Figura 6.5c-d mostra as DRX e os backgrounds dos geopolímeros do tipo A com 20% e 50% de AIS. O geopolímero A-AIS-20 apresentou DRX semelhante à A-ref, um comportamento comumente observado em geopolímeros à base de metacaulim contendo diferentes subprodutos (COSTA *et al.*, 2021). Por outro lado, o halo difuso da amostra A-AIS-50 sofreu um leve deslocamento para a esquerda, sugerindo que o elevado teor de AIS poderia afetar a geopolimerização do MC. Isso parece corroborar com o ensaio de efluorescência, no qual A-AIS-50 apresentou patologia mais intensa do que A-AIS-20.

A Figura 6.6 exhibe os espectros de FTIR dos geopolímeros dos tipos A e E. Os espectros do MC e do AIS também são apresentados para fins de comparação. Entre os espectros dos precursores, há diferenças importantes associadas às bandas de aluminossilicatos, conforme discutido no CAPÍTULO 5. Em resumo, a posição da banda principal de aluminossilicato varia entre 1036 cm^{-1} (MC) e 1027 cm^{-1} (AIS). Além disso, o espectro do MC contém uma banda intensa em 796 cm^{-1} , indicando a presença de sua fase reativa (metacaulinita), enquanto a banda em 915 cm^{-1} corresponde à caulinita residual (DANNER; NORDEN; JUSTNES, 2018; LIU *et al.*, 2017).

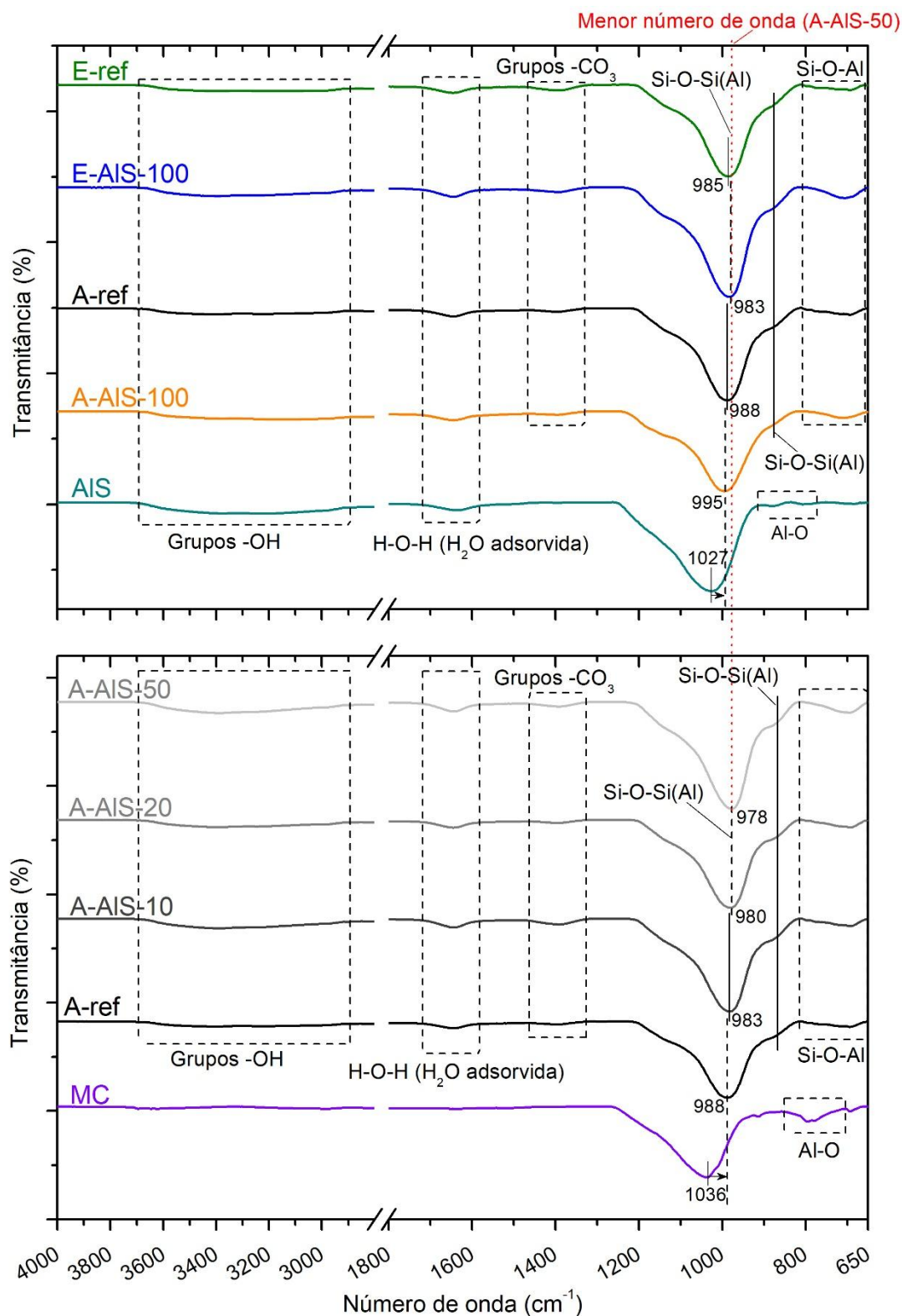


Figura 6.6 – Espectros de FTIR dos geopolímeros dos tipos A e E à base de metacaulim (MC) puro (A-ref e E-ref), à base de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e à base de AIS puro (A-AIS-100 e E-AIS-100). Os espectros do MC e do AIS são mostrados para fins de comparação.

Por outro lado, o AIS apresenta bandas pouco intensas em 880 cm^{-1} e 805 cm^{-1} , sugerindo que suas estruturas atômicas são distintas da metacaulinita (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020). Esses resultados indicam que as partículas de AIS possuem uma estrutura atômica distinta da metacaulinita, apesar da similaridade em suas composições químicas (CATAURO *et al.*, 2017; GEVAUDAN *et al.*, 2020). As bandas em torno de 3300 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} sinalizam a presença significativa de grupos hidroxilas (-OH) e de água fisicamente adsorvida na estrutura atômica do AIS (ZHENG *et al.*, 2009).

Todos os geopolímeros contêm bandas localizadas em torno de 1400 cm^{-1} , indicando a formação de carbonatos de sódio devido à eflorescência (GEVAUDAN *et al.*, 2020). As bandas em torno de 1650 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, à água fisicamente adsorvida e à água quimicamente combinada nas cadeias geopoliméricas (BELMOKHTAR *et al.*, 2017). Observa-se uma mudança na morfologia das bandas localizadas entre 800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} quando se comparam os espectros dos geopolímeros com o do MC. Além disso, a banda principal no espectro do MC (1036 cm^{-1}) é deslocada para um menor número de onda em A-ref (988 cm^{-1}). Essas transformações são atribuídas à formação e ao rearranjo das ligações Si-O-Si(Al) durante a geopolimerização (COSTA *et al.*, 2021; WAN *et al.*, 2017). O acréscimo de AIS reduziu ainda mais o número de onda da banda principal, que variou entre 988 cm^{-1} (A-ref) e 978 cm^{-1} (A-AIS-50). Isso pode sugerir um aumento da geopolimerização na dosagem A devido à adição de AIS.

Contudo, o espectro de A-AIS-100 apresenta um comportamento inverso, com o maior número de onda (995 cm^{-1}) entre os geopolímeros. Esse comportamento indica novamente que a dosagem A desfavorece a ativação alcalina do AIS puro, corroborando com as análises de DRX. Por outro lado, há um deslocamento significativo dessa banda no espectro de E-AIS-100 (983 cm^{-1}), assumindo uma posição similar à de E-ref (985 cm^{-1}). Esse comportamento está em conformidade com os ensaios de resistência à compressão, que indicaram valores semelhantes de resistência aos 28 dias entre E-ref e E-AIS-100.

A Figura 6.7 e a Figura 6.8 apresentam imagens de MEV obtidas por elétrons secundários dos geopolímeros dos tipos A e E. A Figura 6.9 mostra a distribuição do tamanho de poros estimada a partir dessas imagens usando o programa *ImageJ*. As imagens sugerem que o acréscimo de AIS em até 50% tende a aumentar a quantidade de poros em comparação com A-ref. No entanto, há um refinamento no tamanho desses poros nos geopolímeros contendo AIS. Esses resultados complementam o ensaio de Arquimedes e podem explicar a menor eflorescência das amostras A-AIS-10 e A-AIS-20 em comparação com A-ref. De acordo com a literatura, diversos subprodutos, nanosílicas ou até cimentos de aluminato de cálcio podem promover o refinamento de poros de geopolímeros à base de MC ou cinza volante, reduzindo sua eflorescência visual (LONGHI *et al.*, 2021; NAJAFI KANI; ALLAHVERDI; PROVIS, 2012; WANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2014).

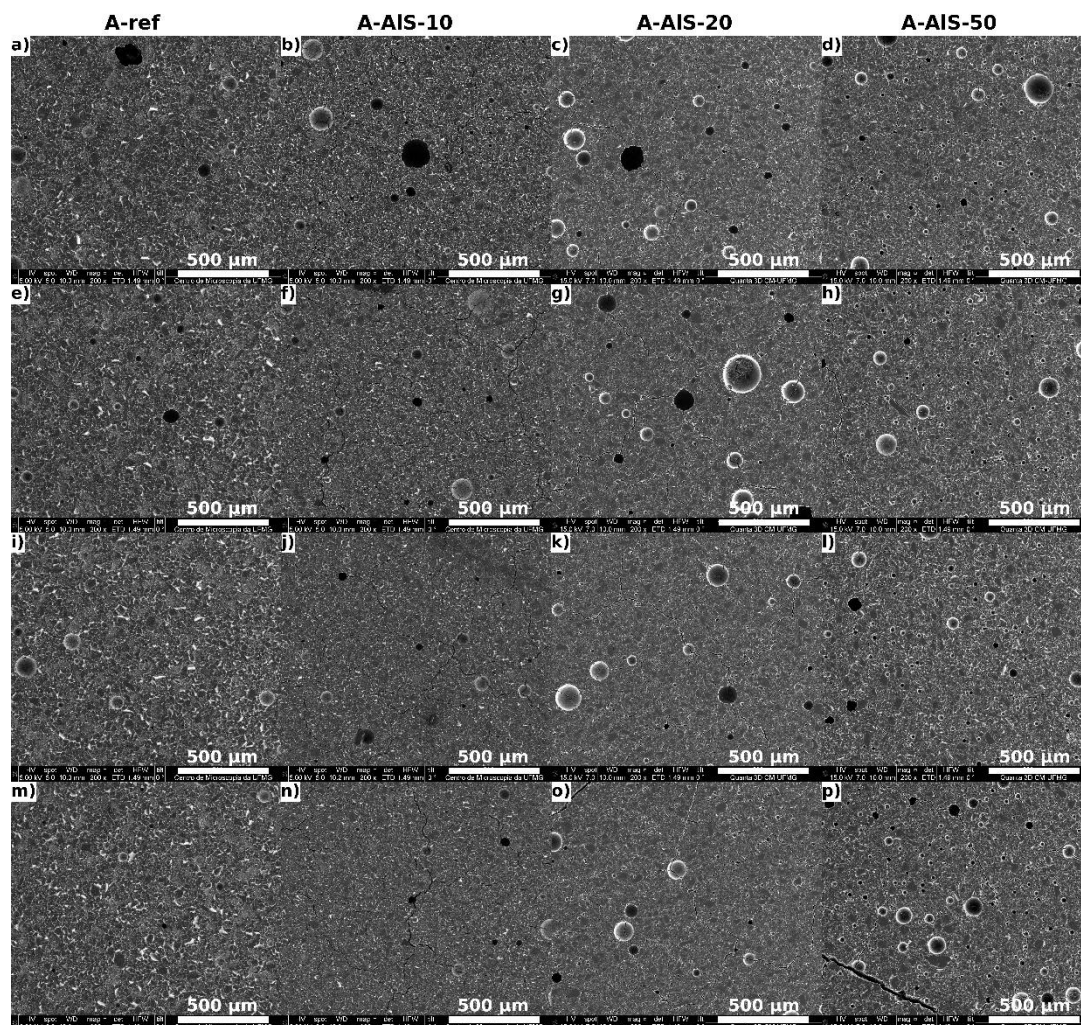


Figura 6.7 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros do tipo A: (a, e, f, m) à base de metacaulim puro (A-ref); (b, f, j, n) com 10% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (c, g, k, o) com 20% de AIS; (d, h, l, p) com 50% de AIS.

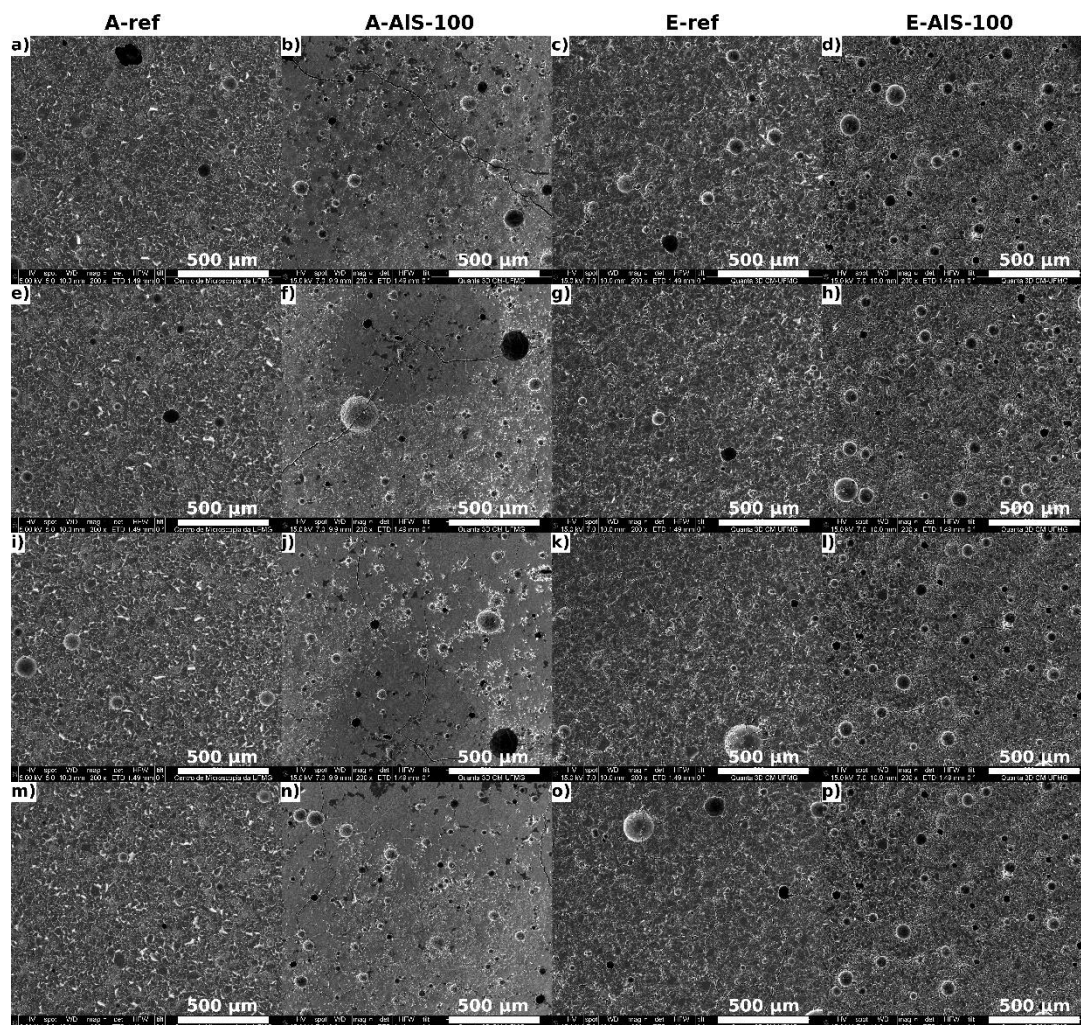


Figura 6.8 – Imagens de MEV por elétrons secundários da microestrutura dos geopolímeros: (a, e, f, m) do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref); (b, f, j, n) do tipo E à base de MC puro; (c, g, k, o) do tipo A à base de aluminossilicato sol-gel (AIS) puro; (d, h, l, p) do tipo E à base de AIS puro.

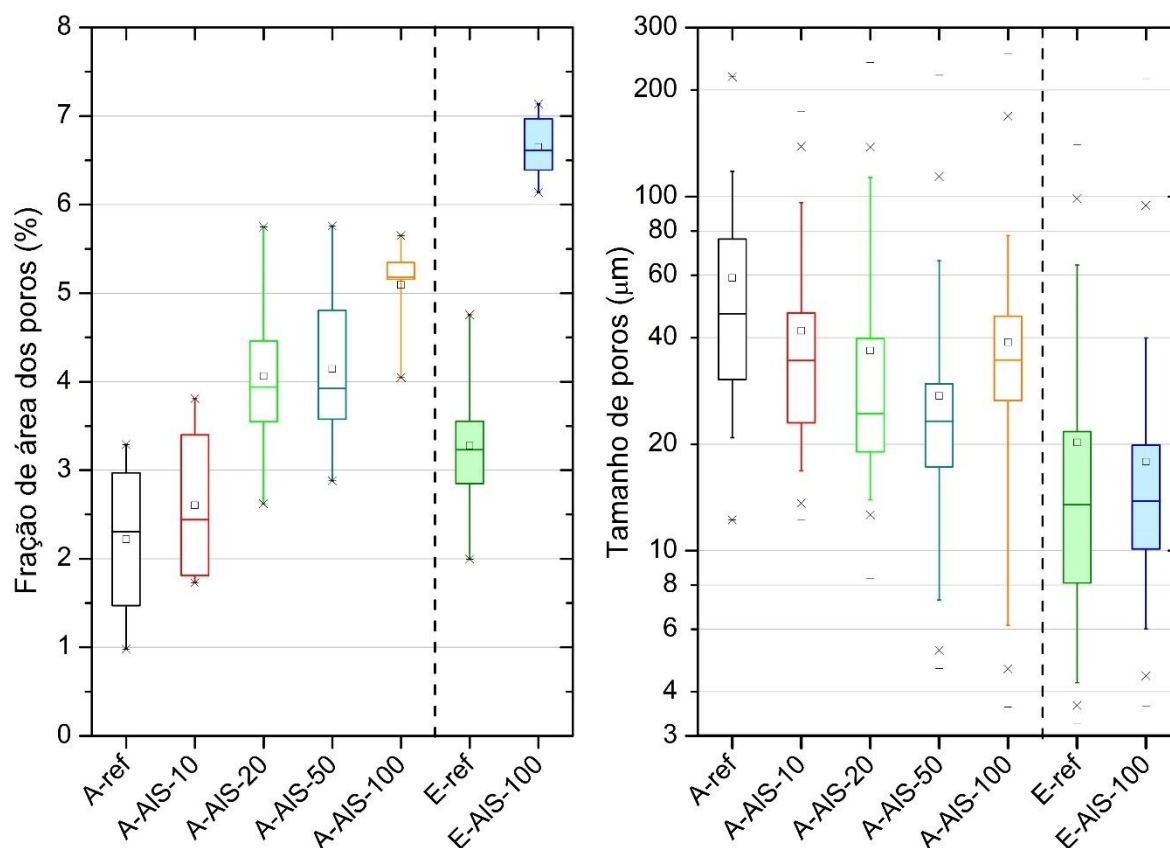


Figura 6.9 – Estimativa por amostragem da fração de área de poros e da distribuição do tamanho dos poros detectados nas imagens das Figuras 6.7 e 6.8 dos geopolímeros do tipo A à base de metacaulim (MC) puro (A-ref), de MC com 10%, 20% e 50% de aluminossilicato sol-gel (AIS) e de AIS puro (A-AIS-100), além dos geopolímeros do tipo E à base de MC puro (E-ref) e de AIS puro (E-AIS-100).

Nesse contexto, o refinamento de poros dos geopolímeros à base de MC com AIS pode ser atribuído ao efeito fíler ou à formação de estruturas ligantes secundárias. A Figura 6.10 mostra imagens de MEV por elétrons retroespalhados dos geopolímeros A-ref, A-AIS-20 e A-AIS-50. Mapas de EDS em imagens com maior ampliação de A-AIS-20 e A-AIS-50 também são exibidos. As micrografias (a), (e) e (i) indicam um aumento na concentração de aluminossilicatos não reagidos em função do teor de AIS. Conforme os mapas de EDS, essas partículas são pobres em Na, sugerindo que foram apenas parcialmente consumidas pela ativação alcalina. Partículas com formato de placas ricas em Si podem ser atribuídas ao quartzo oriundo do MC, enquanto as estruturas ligantes correspondem às áreas com distribuição homogênea de Al, Si e Na.

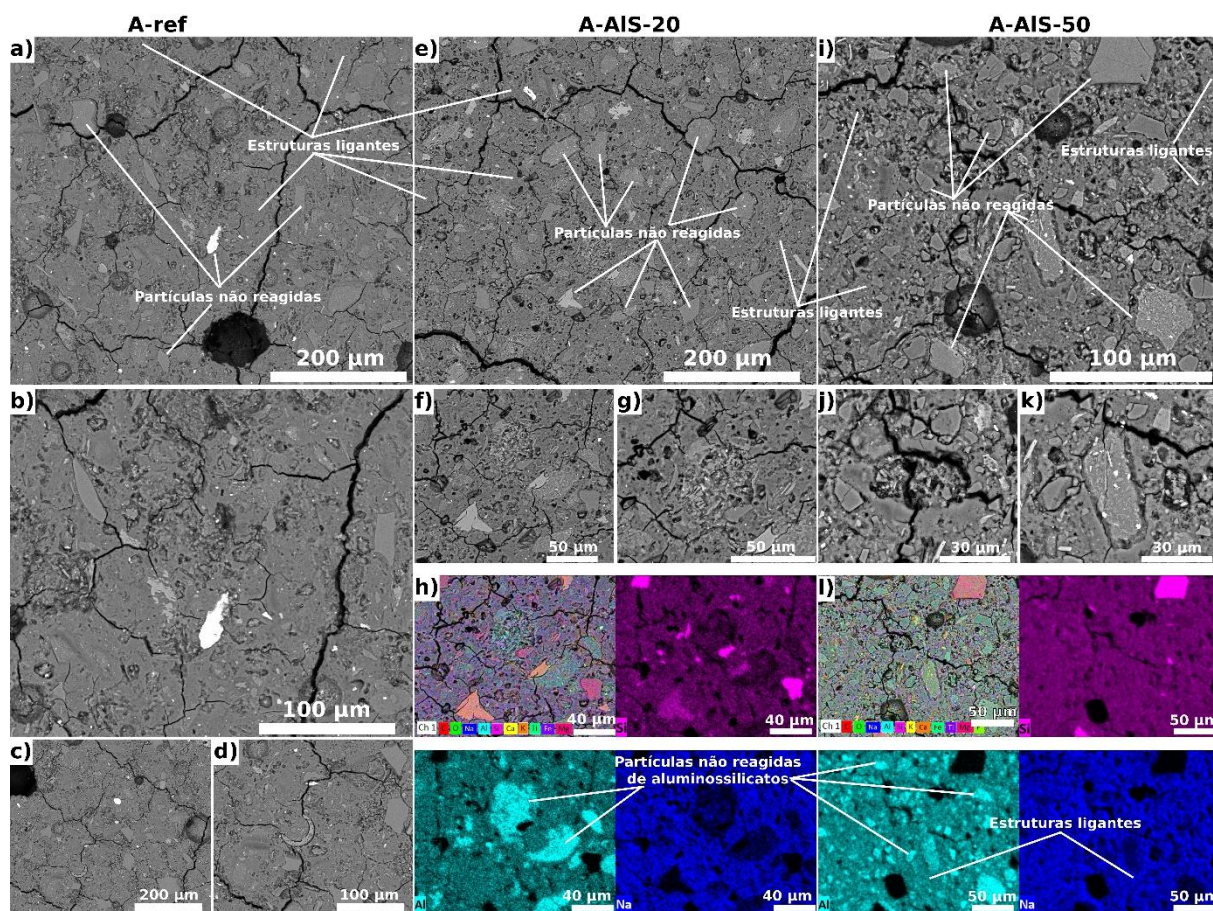


Figura 6.10 – (a, b, c, d) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados do geopolímero do tipo A à base de metacaulim puro (A-ref); (e, f, g, h) imagens de MEV e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de MC com 20% de aluminossilicato sol-gel (AIS); (i, j, k, l) idem para o geopolímero do tipo A à base de MC com 50% de AIS.

A micrografia 6.10(i) sugere a formação de estruturas ligantes mais porosas ao redor das partículas de AIS não consumidas no geopolímero A-AIS-50. Esses resultados indicam que a ativação alcalina do AIS pode formar estruturas ligantes secundárias que são mais leves e porosas do que a matriz à base de MC (ANDRADE *et al.*, 2023). Ao mesmo tempo, essas estruturas podem ajudar na retenção dos álcalis livres e na mitigação da eflorescência, especialmente para a amostra A-AIS-20, conforme já demonstrado.

A Figura 6.11 mostra imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS comparando a ativação alcalina do MC e do AIS na dosagem A. Imagens de alta ampliação de A-ref (c, d) foram obtidas usando elétrons secundários. A concentração de aluminossilicatos não dissolvidos aumenta consideravelmente na

amostra A-AIS-100, conforme evidenciado pela micrografia 6.10(e) e o mapa 6.10(f). Essas micrografias mostram que a microestrutura de A-AIS-100 é essencialmente composta pelo empacotamento de partículas parcialmente reagidas de AIS, o que está de acordo com seus valores de resistência mecânica, porosidade e densidade volumétrica (ver Figura 6.3). Além disso, foram detectadas estruturas aciculares ricas em Na em diferentes regiões de A-AIS-100, que podem ser associadas aos carbonatos de sódio formados pela eflorescência (HE *et al.*, 2016a). Esses achados confirmam que a dosagem A foi insuficiente para a ativação alcalina do AIS.

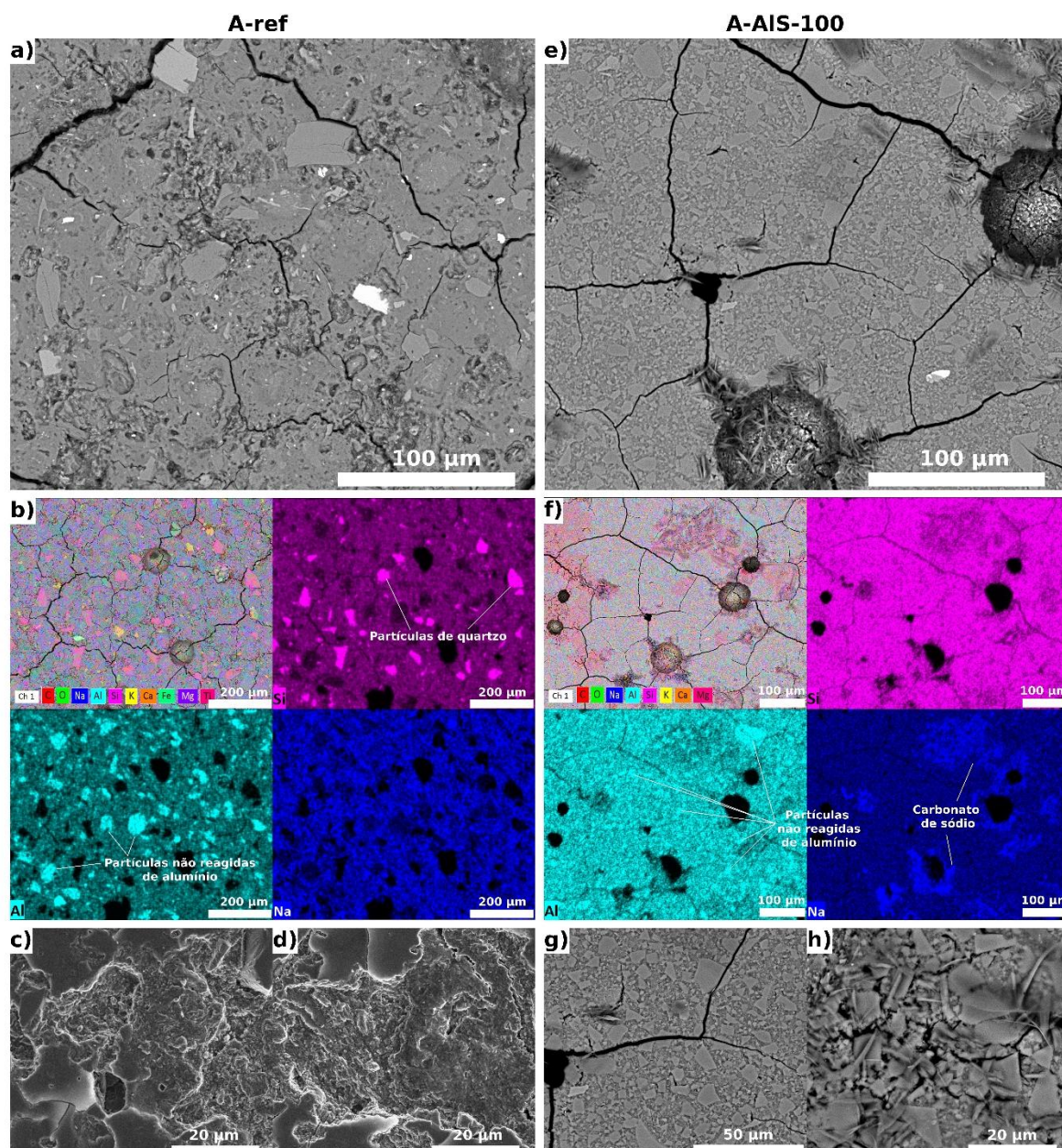


Figura 6.11 – (a, b) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de metacaulim puro (A-ref); (c, d) imagens de MEV por elétrons secundários mostrando a densificação de A-ref; (e, f) imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo A à base de aluminossilicato sol-gel puro (A-AIS-100); (g, h) imagens de MEV por elétrons retroespalhados com maior magnificação de A-AIS-100.

A Figura 6.12 apresenta imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS dos geopolímeros E-ref e E-AIS-100. Com base nessa figura e nos resultados anteriores, algumas conclusões podem ser obtidas. Primeiro, os valores de resistência à compressão (Figura 6.3) indicaram que a geopolimerização do E-AIS-100 foi consideravelmente maior que a do A-AIS-100. As imagens de MEV de

alta ampliação do E-AIS-100 (g, h) destacam a formação de estruturas ligantes entre as partículas de AIS, o que não foi observado nas micrografias do A-AIS-100 (Figura 6.11h). Assim, o aumento na quantidade de solução alcalina acelerou a geopolimerização do precursor sol-gel, corroborando com as discussões prévias. Em segundo lugar, as estruturas ligantes à base de AIS parecem menos densificadas do que a matriz geopolimérica de E-ref. Esse comportamento está de acordo com os ensaios de Arquimedes e resistência à compressão, nos quais o E-AIS-100 apresentou resistência aos 28 dias similar à de E-ref, mas com uma densidade volumétrica consideravelmente menor. Isso sugere que aluminossilicatos sol-gel poderiam ser empregados para a obtenção de geopolímeros mais leves e com propriedades mecânicas satisfatórias.

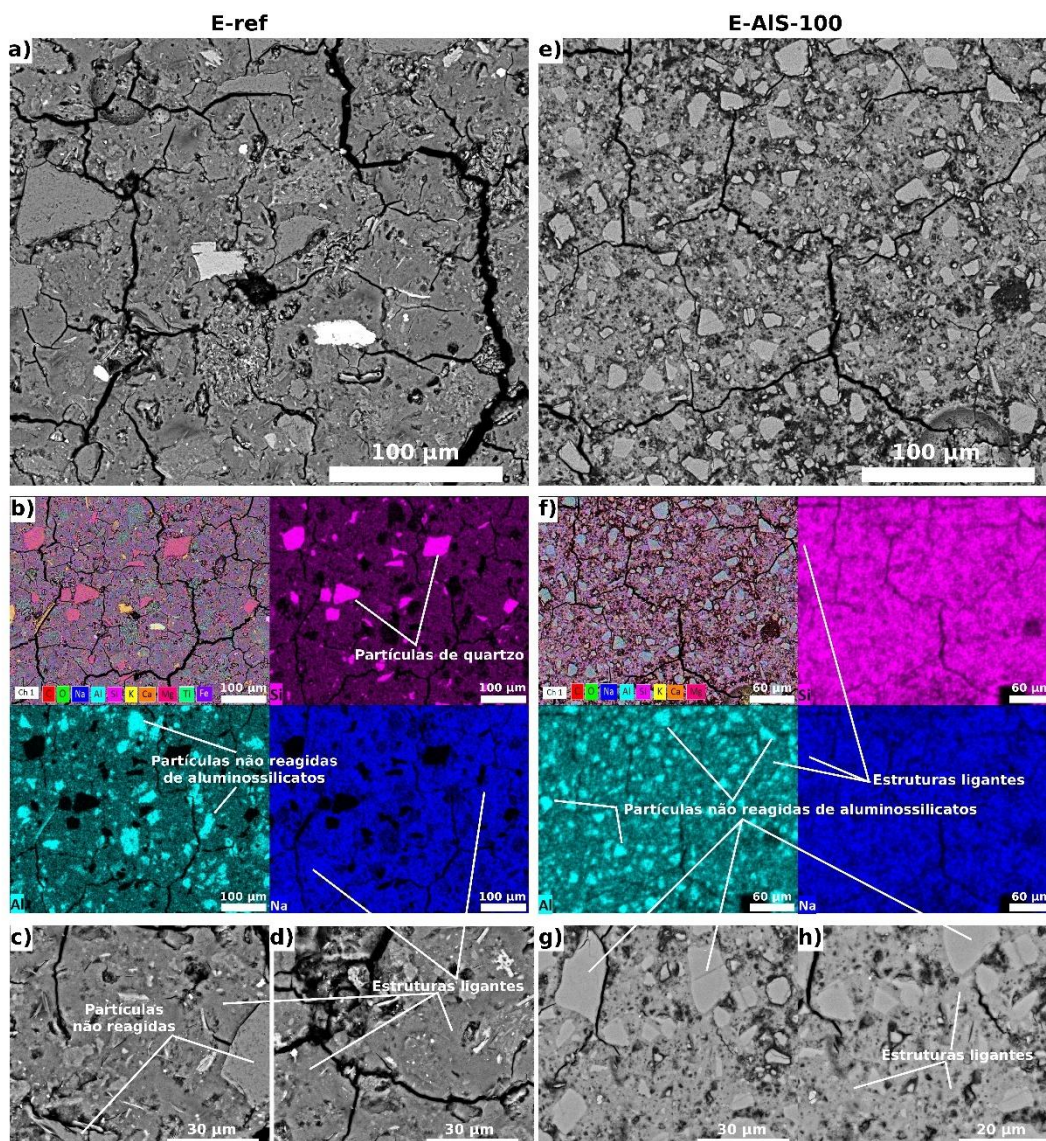


Figura 6.12 – (a, b) Imagens de MEV por elétrons retroespalhados e mapas de EDS do geopolímero do tipo E à base de metacaulim puro (E-ref); (c, d) imagens de MEV por elétrons retroespalhados mostrando a densificação de E-ref; (e, f, g, h) idem para o geopolímero do tipo E à base de aluminossilicato sol-gel puro (E-AIS-100).

Em terceiro lugar, as imagens de MEV do E-AIS-100 também destacam a formação de ‘camadas álcali-ativadas’ em torno das partículas de AIS residuais. Esse resultado sugere que o consumo de AIS poderia se iniciar em seus poros internos (ANDRADE *et al.*, 2023). A Figura 6.13 descreve uma possível explicação para as diferenças de reatividade entre os dois precursores. A superfície externa das partículas de metacaulinita podem ser rapidamente dissolvidas pela solução alcalina, formando a estrutura ligante. No caso das partículas de AIS, essa solução poderia ser adsorvida pelos seus poros internos e reentrâncias, de maneira que a dissolução

do AIS começaria por meio de ‘reações intraparticulares’. Dessa forma, a estrutura ligante demandaria mais tempo para envolver as partículas residuais e densificar a microestrutura, o que explicaria o atraso no endurecimento de E-AIS-100 (48 horas) e a sua baixa resistência mecânica aos 3 dias. Ao longo do tempo, o volume dessa estrutura ligantes se tornaria predominante na matriz geopolimérica, resultando no ganho significativo de resistência aos 28 dias dessa amostra. Contudo, essa camada álcali-ativada parece impedir a completa dissolução das partículas de AIS nas idades mais avançadas. Por consequência, a presença considerável de AIS não reagido poderia implicar excesso de Na^+ livre na microestrutura de E-AIS-100, o que foi evidenciado no ensaio de efluorescência acelerada (Figura 6.4).

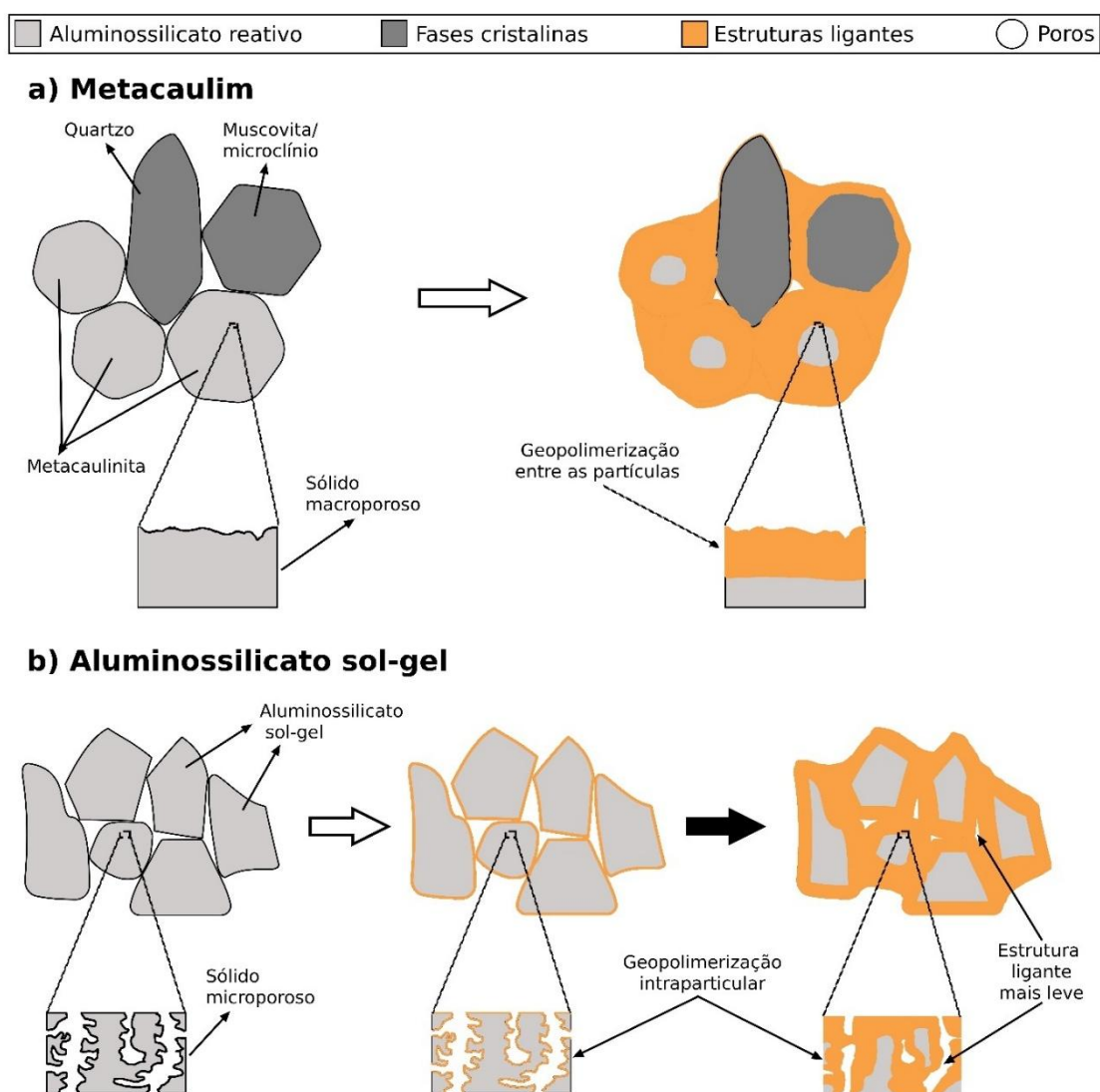


Figura 6.13 – Representação esquemática comparando os processos de ativação alcalina do aluminossilicato sol-gel e do metacaulim.

Portanto, a reatividade do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel foi diretamente afetada pela concentração de ativador alcalino. A dosagem A foi adequada para a geopolimerização do MC puro, enquanto a adição de 10% e 20% de AIS promoveu o refinamento dos poros e reduziu consideravelmente a eflorescência visual dos geopolímeros. No entanto, essa dosagem foi insuficiente para a ativação alcalina do AIS puro. A amostra A-AIS-100 mostrou baixa formação de estruturas ligantes e foi altamente suscetível à eflorescência. O aumento no teor de Na na dosagem E estimulou o consumo de AIS. O geopolímero E-AIS-100 demorou cerca de dois dias para endurecer, mas apresentou uma estrutura mais leve e com resistência mecânica similar à de E-ref aos 28 dias. As imagens de MEV confirmaram que a dosagem E foi mais propícia para a geopolimerização do AIS e indicaram a formação de uma ‘camada álcali-ativada’ em torno das partículas residuais. Esse comportamento parece indicar que o consumo do AIS se inicia em seus poros internos, conforme proposto por Andrade *et al.* (2023).

Contudo, a presença de AIS não reagido pode resultar em excesso de Na^+ livre na matriz geopolimérica, favorecendo a eflorescência do E-AIS-100. Dessa forma, estudos futuros poderiam investigar qual teor de ativador alcalino seria adequado para intensificar o consumo do AIS e a densificação da estrutura geopolimérica obtida.

6.4. Conclusões

Neste estudo, a geopolimerização de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintetizado via processamento sol-gel (AIS) foi avaliada em duas dosagens com diferentes teores de solução alcalina. Como comparação, geopolímeros de referência à base de metacaulim puro (MC) foram preparados em ambas as dosagens. Além disso, foram estudadas amostras à base de MC com 10%, 20% e 50% de AIS.

Na dosagem com menor teor de solução alcalina (dosagem A), o geopolímero de referência (A-ref) apresentou o maior valor de resistência à compressão aos 28 dias (≈ 60 MPa). A adição de 10% e 20% de AIS contribuiu para a resistência mecânica até 7 dias e reduziu consideravelmente a eflorescência visual dos geopolímeros em comparação com A-ref. No entanto, não houve ganho de resistência entre 7 e 28 dias nas amostras contendo AIS. As análises de MEV dos geopolímeros com 20% e 50% de AIS indicaram o refinamento de poros na microestrutura e detectaram a formação de estruturas ligantes mais porosas ao redor das partículas sol-gel residuais. A concentração de precursores residuais aumentou em função do teor de AIS, especialmente na amostra com 50% de precursor sol-gel. Dessa forma, a adição de AIS pode resultar em estruturas secundárias ou partículas parcialmente reagidas que reduzem a mobilidade de cátions Na^+ livres na matriz, diminuindo a eflorescência visível dos geopolímeros.

Por outro lado, o geopolímero tipo A à base de AIS puro (A-AIS-100) apresentou resistência aos 28 dias inferior a 10 MPa e sofreu lascamento severo durante o ensaio de eflorescência acelerada. As análises de MEV mostraram que a microestrutura do A-AIS-100 foi basicamente constituída por empilhamentos de partículas de AIS pouco reagidas. Além disso, as análises de DRX e FTIR do A-AIS-100 mostraram sinais menos acentuados de geopolimerização em comparação com as demais amostras. Assim, o teor de Na na dosagem A foi insuficiente para a ativação alcalina do aluminossilicato sol-gel.

O consumo de AIS aumentou consideravelmente na dosagem com maior quantidade de solução alcalina (dosagem E). O geopolímero E-AIS-100 demorou cerca de

2 dias para endurecer, com resistência à compressão aos 3 dias de apenas 5 MPa. Contudo, essa amostra apresentou um ganho significativo de resistência aos 28 dias (≈ 51 MPa), atingindo um valor ligeiramente superior ao da amostra de referência E-ref (≈ 45 MPa). Apesar dessa similaridade, o geopolímero E-AIS-100 apresentou menor densidade volumétrica que a de E-ref. Esses resultados indicam que os precursores sintéticos poderiam ser usados para obter estruturas ligantes mais leves, sem prejuízos das propriedades mecânicas.

Dessa forma, a dosagem E prejudicou a geopolimerização do MC, mas favoreceu a ativação alcalina do AIS. Segundo as análises de MEV, o geopolímero E-AIS-100 apresentou uma microestrutura mais densa e com menor concentração de precursor residual do que o A-AIS-100. O endurecimento tardio de E-AIS-100 e a formação de uma 'camada álcali-ativada' ao redor das partículas de AIS podem indicar que a ativação alcalina se inicia nos poros internos, conforme indicado em um estudo prévio. No entanto, essa camada pode dificultar o consumo completo das partículas sol-gel, resultando em excesso de Na^+ livre na matriz do E-AIS-100, conforme evidenciado pelo ensaio de eflorescência acelerada.

Esses resultados sugerem que pode haver um teor ótimo de Na para a geopolimerização do AIS entre as dosagens A e E. Assim, estudos futuros parecem necessários para determinar as condições adequadas para a formação de geopolímeros à base de aluminossilicatos sintetizados via processamento sol-gel.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES GERAIS

Este estudo consistiu em duas partes. Na primeira, geopolímeros à base de metacaulim (MC) foram preparados com 1%, 2% e 10% de substituição por dois tipos de sílica e um aluminossilicato (AIS, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) sintetizados por meio do processamento sol-gel. Dois subprodutos ricos em sílica – cinza de casca de arroz (CCA) e sílica ativa (SA) – foram utilizados para comparação. Além disso, foram preparadas duas dosagens de geopolímeros (denominadas tipos A e D) para cada precursor. A formulação do tipo A foi baseada na literatura, enquanto a dosagem do tipo D foi obtida pela diluição da solução alcalina em água deionizada. Na segunda parte, geopolímeros à base de AIS puro foram produzidos utilizando duas dosagens (designadas como tipos A e E). A formulação do tipo A foi a mesma adotada na primeira etapa, enquanto a do tipo E foi preparada aumentando-se a quantidade da solução alcalina nas misturas. Geopolímeros à base de MC foram estudados para comparação. Além disso, foram analisadas amostras do tipo A à base de MC com 10%, 20% e 50% de AIS.

O efeito das sílicas sol-gel pouco influenciou as propriedades dos geopolímeros à base de MC. Tanto a sílica microporosa (SMic) quanto a sílica mesoporosa (SMes) mostraram a mesma tendência de agregação de partículas, prejudicando a geopolymerização. A formação desses agregados de sílica não reagida preencheu os macroporos dos geopolímeros e reduzindo a porosidade. No entanto, esses agregados não contribuíram para a densificação microestrutural dos geopolímeros, conforme evidenciado pelas imagens de MEV. A resistência à compressão das amostras diminuiu com o aumento do teor de sílica sol-gel. Para 10% de substituição, ambas as sílicas retardaram o endurecimento, e os geopolímeros A-SMes-10 e A-SMic-10 apresentaram resistência à compressão aos 3 dias em torno de apenas 10 MPa. Além disso, os geopolímeros do tipo A com sílica sol-gel apresentaram eflorescência significativamente maior do que a da amostra à base de MC puro (A-ref). Esses resultados indicaram que as variações nas rotas de síntese sol-gel alteraram as propriedades estruturais das sílicas, mas não modificaram sua tendência de agregação de partículas.

As sílicas sol-gel apresentaram um comportamento distinto das CCA e SA. Os volumes de gás adsorvido das SMic e SMes foram consideravelmente maiores do que os dos subprodutos, devido à sua elevada porosidade interna. Além disso, as áreas superficiais específicas das sílicas sol-gel foram uma ordem de grandeza superiores aos valores das CCA e SA. Contudo, no ensaio de saturação de água, a massa saturada da SA foi mais que o dobro dos outros materiais, enquanto a saturação das sílicas sol-gel foi ligeiramente superior à da CCA. Esse comportamento pode ser atribuído à agregação das partículas esféricas de SA, formando macroporos não detectados na adsorção gasosa, mas que influenciam na demanda de água. Por outro lado, a elevada superfície específica das sílicas sol-gel poderia acentuar essa agregação, reduzindo o volume vazio entre as partículas.

Esses resultados foram associados à reatividade dos materiais nos geopolímeros. A CCA apresentou baixa adsorção gasosa e saturação de água, não mostrando sinais de agregação de partículas nos geopolímeros. De acordo com as medidas de porosidade e as análises de MEV, o uso de 10% de CCA reduziu a porosidade do geopolímero e promoveu o refinamento de poros pelo efeito fíler. Por sua vez, a maior saturação de água dos agregados de SA pode favorecer a difusão da solução alcalina nos seus macroporos, facilitando o consumo das partículas durante a geopolimerização. Dessa forma, os geopolímeros com 10% de SA mostraram pequenos agregados não reagidos, mas tiveram comportamento similar ao das amostras com CCA.

No caso das sílicas SMic e SMes, a menor saturação de água pode indicar uma forte tendência de retenção da solução alcalina nos seus poros internos, dificultando a difusão dos cátions alcalinos e o consumo das partículas de sílica. O excesso de sílica sol-gel nas amostras A-SMes-10 e A-SMic-10 pode ter retido ainda mais solução alcalina, prejudicando a geopolimerização do MC e retardando o endurecimento dos geopolímeros.

O AIS apresentou um comportamento distinto das sílicas sol-gel, apesar das semelhanças na adsorção gasosa e na saturação de água. A isoterma de adsorção/dessorção do AIS foi semelhante à da sílica SMic e a massa saturada de

água do AIS foi comparável à das duas sílicas sintéticas. No entanto, as partículas de AIS não apresentaram tendência à agregação nos geopolímeros. O geopolímero do tipo A com 10% de AIS (A-AIS-10) apresentou resistência à compressão aos 3 dias similar às amostras A-ref e às com 10% de CCA e SA, sendo três vezes superior à dos A-SMic-10 e A-SMes-10. Além disso, o A-AIS-10 exibiu apenas traços de eflorescência após 42 dias de exposição, indicando que o uso de AIS reduziu consideravelmente essa patologia na formulação do tipo A em comparação com os outros materiais.

Por outro lado, o A-AIS-10 apresentou um baixo ganho de resistência à compressão após os 3 dias de cura, atingindo aos 28 dias um valor similar ao dos geopolímeros com sílica sol-gel e inferior ao das outras amostras. Esse comportamento pode ser explicado pelos resultados das medidas de porosidade, que sugeriram um aumento na porosidade total dos geopolímeros em função do teor de AIS. A análise de MEV na amostra A-AIS-10 detectou a formação de estruturas ligantes mais porosas, possivelmente derivadas do material sol-gel. Assim, a ativação alcalina com AIS é mais intensa que com inserção das sílicas sol-gel, provavelmente devido à incorporação de Al na sua composição química. A maior porosidade das estruturas derivadas do AIS pode limitar o ganho de resistência dos geopolímeros, mas também parece inibir a mobilidade dos cátions Na^+ livres na matriz, reduzindo a eflorescência em comparação com as outras amostras.

Os efeitos dos materiais sol-gel e dos subprodutos também foram analisados na dosagem do tipo D, preparada com uma solução alcalina diluída em água deionizada. Essa condição aumentou a porosidade aberta dos geopolímeros, resultando em menores resistências à compressão e maior intensidade de eflorescência acelerada em comparação com as amostras do tipo A. A tendência de agregação da SMes também foi observada na formulação do tipo D, o que resultou na diminuição da resistência à compressão e no aumento da eflorescência com o acréscimo de sílica sol-gel. A amostra do tipo D com 10% de SMes (D-SMes-10) apresentou resistência desprezível aos 3 dias, enquanto a amostra com 10% de AIS (D-AIS-10) teve um valor similar aos dos geopolímeros de referência (D-ref) e das amostras com 10% de CCA e SA. No entanto, as amostras D-SMes-10 e D-AIS-10

apresentaram valores de resistência aos 28 dias similares, que foram inferiores aos das outras amostras, repetindo a tendência observada na dosagem do tipo A. Por outro lado, a eflorescência do D-AIS-10 foi similar à do D-ref, indicando que o AIS foi menos eficaz na formulação mais porosa do geopolímero. Assim, o controle da concentração da solução alcalina e da porosidade dos geopolímeros parece ser um fator importante para a reatividade do aluminossilicato sol-gel.

Com base nos resultados dos dois parágrafos anteriores, a ativação alcalina do AIS foi estudada detalhadamente em geopolímeros do tipo A à base de MC com 10%, 20% e 50% de substituição. A resistência à compressão e a porosidade foram pouco afetadas pelo teor de AIS. No entanto, os geopolímeros com 10% e 20% de AIS apresentaram menor eflorescência em comparação com o A-ref e a amostra contendo 50% de AIS, sugerindo que o teor ideal de AIS está entre 10% e 20% de substituição. A porosidade na matriz geopolimérica também foi avaliada nas imagens de MEV usando o programa ImageJ. As análises indicaram uma tendência de aumento da porosidade, mas com diminuição do tamanho dos poros em função do acréscimo de AIS. Isso corrobora a discussão anterior de que o AIS origina estruturas ligantes mais porosas, que se dispersam na matriz à base de MC. Além disso, as imagens de MEV com mapas de EDS mostraram um aumento da concentração de partículas não reagidas no geopolímero tipo A com 50% de AIS. Essas partículas em excesso também poderiam contribuir para o refinamento de poros por meio do efeito fíler, mas parecem ser pouco eficazes para controlar a eflorescência do geopolímero em comparação com as amostras contendo 10% e 20% de AIS.

A geopolimerização do AIS puro foi investigada e comparada com a do MC. Considerando a diferença entre as composições químicas desses precursores, a relação Na/Al dos geopolímeros à base de AIS foi menor que a das amostras à base de MC na mesma dosagem. O geopolímero do tipo A à base de AIS puro (A-AIS-100) demorou 24 horas para endurecer, mas apresentou resistência à compressão aos 28 dias inferior a 10 MPa e sofreu lascamento severo durante o teste de eflorescência acelerada. Conforme os resultados obtidos pelo princípio de Arquimedes, a densidade volumétrica dessa amostra foi significativamente maior

que a dos demais geopolímeros, sugerindo que sua microestrutura era basicamente composta por um empilhamento de partículas pouco reagidas. Isso foi corroborado pelas análises de MEV com EDS, que mostraram uma matriz porosa com elevada concentração de partículas residuais.

Diante disso, foi elaborada a dosagem denominada tipo E foi elaborada, de modo que o geopolímero à base de AIS puro (E-AIS-100) apresentasse a mesma relação Na/Al da amostra A-ref (0,87). Um geopolímero do tipo E à base de MC puro (E-ref) também foi estudado. Inicialmente, a amostra E-AIS-100 demorou quase 48 dias para endurecer e ser desmoldada. Esse atraso pode ser atribuído à diluição da mistura pelo acréscimo de solução alcalina, combinada com o mecanismo de geopolimerização intraparticular do precursor sol-gel, conforme proposto por Andrade *et al.* (2023). Considerando que o consumo das partículas de AIS se inicia no interior dos seus microporos, a diluição da mistura pode ter retardado o tempo de endurecimento. Apesar disso, a taxa de ativação alcalina do AIS aumentou consideravelmente na formulação do tipo E, resultando em um ganho notório de resistência aos 28 dias do E-AIS-100, que atingiu cerca de 50 MPa, valor similar ao do E-ref. Isso indica um comportamento diferente da dosagem A, na qual a resistência aos 28 dias de A-ref foi seis vezes maior que a de A-AIS-100. Por outro lado, a amostra E-ref apresentou menor resistência à compressão e eflorescência mais severa em comparação com A-ref, o que pode ser atribuído ao excesso de ativador alcalino na mistura. Dessa forma, o teor de solução alcalina exerceu forte influência na reatividade dos dois precursores, sendo a formulação A adequada para o MC, enquanto a dosagem E foi a única viável para o AIS.

As análises de FTIR e DRX do E-AIS-100 mostraram as mudanças estruturais típicas da geopolimerização, enquanto as imagens de MEV com mapas de EDS evidenciaram a formação de estruturas ligantes não detectadas na amostra A-AIS-100. Ainda assim, as micrografias do geopolímero E-AIS-100 revelaram uma matriz menos densificada e com maior concentração de partículas não reagidas em comparação com as amostras A-ref e E-ref. Isso pode indicar um excesso de ativador alcalino não reagido em E-AIS-100, corroborado pelo nível de eflorescência similar ao de E-ref. Por outro lado, o geopolímero E-AIS-100 apresentou densidade

volumétrica consideravelmente menor do que o E-ref ($1,43 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ contra $1,59 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$), apesar de exibirem valores similares de resistência à compressão aos 28 dias. Esses resultados indicam que geopolímeros leves com boas propriedades mecânicas podem ser obtidos utilizando precursores sol-gel puros. No entanto, dosagens adequadas ainda precisam ser examinadas para favorecer o consumo do aluminossilicato sol-gel sem comprometer a resistência à eflorescência dos geopolímeros produzidos.

Portanto, aluminossilicatos sol-gel podem ser estudados tanto como substituição parcial de precursores convencionais quanto como precursores puros para a preparação de geopolímeros. Os resultados obtidos neste estudo sugerem que o uso de um aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel pode mitigar a eflorescência de geopolímeros à base de metacaulim. Além disso, geopolímeros à base de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ puro podem apresentar resistência mecânica similar, mas com menor densidade volumétrica em comparação com as amostras convencionais. Em ambos os casos, os parâmetros de dosagem dos geopolímeros exerceram forte influência sobre a reatividade e a eficiência do material sol-gel. Nesse contexto, estudos futuros serão necessários para compreender melhor os mecanismos de geopolymerização do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sintético, bem como para definir os parâmetros de dosagem adequados para as propriedades estruturais e a estabilidade química dos geopolímeros obtidos. Ademais, os parâmetros de síntese sol-gel e a variação da relação Si/Al do aluminossilicato também poderiam ser avaliados com o objetivo de aumentar sua reatividade química. O CAPÍTULO 8 lista algumas sugestões para estudos futuros.

CAPÍTULO 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conforme discutido nos capítulos anteriores, o uso do aluminossilicato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ sol-gel (AIS) mostrou-se mais viável do que o das duas sílicas sol-gel para mitigar a eflorescência de geopolímeros à base de metacaulim (MC). Além disso, geopolímeros à base de AIS puro podem apresentar resistência mecânica similar, mas com menor densidade volumétrica em comparação com as amostras à base de MC, dependendo das dosagens empregadas. Esses resultados sugerem que a incorporação de Al é um fator importante para a reatividade química dos materiais sol-gel. No entanto, quantidades significativas de AIS não reagido foram detectadas nos geopolímeros. Nesse contexto, ainda há algumas lacunas que precisam ser estudadas para uma melhor compreensão do uso de materiais sol-gel na preparação de geopolímeros.

A primeira lacuna consiste em estudar o uso de outros tipos de sílica sol-gel nos geopolímeros à base de MC. As duas rotas de síntese estudadas neste manuscrito resultaram em sílicas microporosa e mesoporosa que apresentaram a mesma tendência de agregação de partículas. Contudo, a literatura indica que a síntese em meios básicos, utilizando hidróxido de cálcio como catalisador, por exemplo, tende a originar partículas de sílica esféricas. Isso poderia diminuir a aglomeração da sílica sol-gel durante a geopolimerização, sendo uma alternativa às rotas de síntese adotadas neste estudo. Além disso, a adoção de um tratamento térmico em temperaturas acima de 500°C , em vez de lavagem com água deionizada, poderia reduzir o volume de micro ou mesoporos das partículas de sílica e, conseqüentemente, inibir sua agregação. Outra possibilidade seria a dispersão prévia das sílicas sol-gel na solução alcalina antes da adição ao precursor principal (como o metacaulim), de maneira similar ao que é comumente feito em argamassas e concretos contendo sílica ativa. Dessa forma, novos estudos poderiam ser direcionados em busca de sílicas sol-gel viáveis para a preparação de geopolímeros.

A segunda lacuna refere-se ao controle dos parâmetros de síntese sol-gel para aumentar a reatividade química do material $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ obtido. Andrade (2019) indicou que o uso de nitrato de alumínio nona-hidratado (ANN) como fonte de Al

resultou em precursores mais homogêneos do que o isopropóxido de alumínio (AIP). Contudo, a literatura sugere a possibilidade de dissolver o AIP em água deionizada durante 24 horas antes da adição do ANN, utilizando ambos os reagentes como fontes de Al para a síntese de precursores de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Embora essas rotas apresentem maior volume de solvente e tempo de síntese em comparação com as rotas do presente estudo, elas poderiam ser uma alternativa para aumentar a reatividade do AIS e diminuir a concentração de partículas não reagidas nos geopolímeros obtidos. Outra abordagem poderia ser a síntese de AIS em duas etapas com diferentes pH, visando melhorar a homogeneidade do material sol-gel.

A terceira lacuna refere-se ao efeito da composição química (relação molar Si/Al) dos aluminossilicatos sol-gel nas suas reatividades. Investigar essa questão poderia revelar qual teor de Al é mais adequado para promover o consumo do material sol-gel e melhorar as propriedades dos geopolímeros obtidos. A caracterização desses materiais em função da sua relação Si/Al poderia ajudar a entender como os parâmetros de síntese sol-gel interferem na homogeneidade atômica dos géis formados. Além disso, considerando as diferentes composições de aluminossilicatos que podem ser obtidas via processamento sol-gel, esses materiais poderiam ser utilizados para ajustar e ampliar a faixa de composições químicas dos precursores convencionais. Isso seria vantajoso devido à possibilidade de produção de geopolímeros para diversas aplicações, como membranas para adsorção, suportes para fotocatalise, insumos para blocos de alvenaria ou pisos na construção civil, por exemplo.

A quarta lacuna envolve a identificação das dosagens de geopolímeros adequadas para a utilização dos aluminossilicatos sol-gel. Diferentes subprodutos agroindustriais ou rejeitos de mineração têm sido estudados em geopolímeros, visando a necessidade de destinação adequada desses materiais, que são gerados em larga escala no Brasil. O uso de teores moderados de materiais sol-gel poderia ajustar a composição química desses subprodutos, contribuindo para a obtenção de geopolímeros com boa estabilidade química em condições reais de serviço. Essas pesquisas poderiam ser relevantes, pois permitiriam melhorar o desempenho dos geopolímeros preparados a partir do aproveitamento de subprodutos agroindustriais.

Dessa forma, análises detalhadas de variáveis como o tipo e teor de ativador alcalino, a relação molar Na/Al das misturas e a relação precursor/ativador alcalino, por exemplo, seriam essenciais para pesquisas que propõem a adição de materiais sol-gel em geopolímeros contendo subprodutos. Nessa perspectiva, outros parâmetros de durabilidade além da eflorescência poderiam ser analisados, tais como resistência a sulfatos ou ataques ácidos, retração e secagem e estabilidade térmica. Outra possibilidade seria avaliar a eflorescência de geopolímeros submetidos previamente a ciclos de molhagem e secagem, o que seria mais representativo em relação às condições reais de serviço de materiais de construção.

Outra lacuna importante seria aprofundar as análises sobre a microestrutura e as propriedades macroscópicas dos geopolímeros à base de aluminossilicatos sol-gel puros. A possibilidade de se obter geopolímeros mais leves e com boas propriedades mecânicas pode ser um fator decisivo para a viabilidade desse campo de pesquisa.

Por fim, os materiais sol-gel poderiam ser empregados para simular o comportamento de diferentes rejeitos da mineração de ferro na geopolimerização. O aproveitamento desses materiais na construção civil tem recebido atenção especial em diversas pesquisas no Brasil. Contudo, a composição química, o teor de fases cristalinas e a finura desses materiais variam consideravelmente em função do local de extração. Nesse contexto, aluminossilicatos amorfos com diferentes teores de Fe e de fases cristalinas (como quartzo e hematita), além de composições químicas bem definidas, poderiam ser obtidos utilizando o processamento sol-gel. Isso permitiria comparar esses precursores sintéticos com os rejeitos extraídos em diversas localidades, auxiliando na compreensão das principais variáveis que interferem na reatividade dos rejeitos de mineração nos geopolímeros.

Assim, pesquisas sobre a síntese de silicatos e aluminossilicatos via processamento sol-gel e o uso desses materiais na preparação de geopolímeros poderiam ser fundamentais para o desenvolvimento de novos tipos de materiais de construção. A utilização desses materiais poderia ser correlacionada com o importante aproveitamento de subprodutos agroindustriais e rejeitos de mineração na

preparação de geopolímeros. Nessa perspectiva, os materiais sol-gel poderiam não apenas melhorar o desempenho de geopolímeros contendo subprodutos, mas também ser utilizados para simular e compreender o comportamento de diferentes rejeitos durante a geopolimerização, além de possibilitar a obtenção de uma ampla gama de composições de geopolímeros para diversas aplicações.

PRODUÇÃO ACADÊMICA

a) Artigos publicados em periódicos

Leonardo M. Costa; Tarcizo da C. C. de Souza; Raquel K. F. G. de Oliveira; Natanael G. S. Almeida; Manuel Houmard. Effects of silicas and aluminosilicate synthesized by sol-gel process on the structural properties of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 267 (2025) 107743. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2025.107743>

Leonardo M. Costa; Natanael G. S. Almeida; Manuel Houmard; Paulo Roberto Cetlin; Guilherme J. B. Silva; Maria Teresa P. Aguilar. Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of metakaolin-based geopolymers. *Applied Clay Science*, 215 (2021) 106312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2021.106312>

Bruna D. de Andrade; Leonardo M. Costa; Maria Teresa P. Aguilar; Manuel Houmard. Uniform Composition of Sol-Gel Synthetic Aluminosilicate Precursor as a Key Factor for the Production of Geopolymers. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 35(8) (2023), 1-7. <https://doi.org/10.1061/jmcee7.mteng-15571>

Jordana S. Abreu; Leonardo M. Costa; Luiza de Lazari Ferreira; Raquel K. F. G. de Oliveira; Tarcizo da C. C. de Souza; Eduardo H. M. Nunes; Manuel Houmard. Hydrothermal Treatment as a Tool to Tailor the Mesoporous Structure of Sol-Gel Silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 610 (2023) 122323. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4356464>

b) Artigos em submissão

Leonardo M. Costa; Tarcizo da C. C. de Souza; Raquel K. F. G. de Oliveira; Eduardo H. M. Nunes; Natanael G. S. Almeida; Manuel Houmard. Effect of Alkali Activator Content on the Geopolymerization of an Aluminossilicate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Synthesized via Sol-Gel Processing

REFERÊNCIAS

- ABREU, J. S. et al. Hydrothermal Treatment as a Tool to Tailor the Mesoporous Structure of Sol-Gel Silica. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 610, p. 122323, 2023.
- AGLIULLIN, M. R. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 230, p. 118–127, 2016.
- AGLIULLIN, M. R. et al. Twostep sol–gel synthesis of mesoporous aluminosilicates: highly efficient catalysts for the preparation of 3,5dialkylpyridines. **Applied Petrochemical Research**, v. 8, p. 141–151, 2018.
- ALABADA, R. et al. Investigation of effective parameters in the production of alumina gel through the sol-gel method. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, 1 dez. 2023.
- ALCAMAND, H. A. et al. The effect of matrix composition and calcium content on the sulfate durability of metakaolin and metakaolin/slag alkali-activated mortars. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 5037–5044, 2018.
- AL-OTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.
- ALVARENGA, C. B. C. S. Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal. 2018. 67f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- ANDRADE, B. D. de et al. Uniform Composition of Sol-Gel Synthetic Aluminosilicate Precursor as a Key Factor for the Production of Geopolymers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1–7, 2023.
- ANDRADE, B. D. de. **Estudo da obtenção de geopolímero a partir de aluminossilicato sintetizado via sol-gel**. 2019. 65f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- ARAÚJO, G. T. et al. Preparation of Al_2O_3 and MgAl_2O_4 -based samples with tailored structures. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 580–587, 2018.
- ASIM, N. et al. Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 199, p. 540–548, 2019.
- ASKARIAN, M. et al. Mix composition and characterization of one-part geopolymers with different activators. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 526–537, 2019.
- ASTM INTERNATIONAL. **(2014) D854-14**. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer, 2014.

AUTEF, A. et al. Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis. **Powder Technology**, v. 250, p. 33–39, 2013.

BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. Effects of micro and nanoparticles of SiO₂ on the permeability of alkali activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 131, p. 205–213, 2017.

BELMOKHTAR, N. et al. Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from Metakaolin and an industrial sludge. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 621–629, 2017.

BOBKOVA, N. M. et al. Formation of mullite obtained by coprecipitation. **Glass and Ceramics**, v. 55, n. 5–6, p. 186–188, 1998.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

CAPONI, N. et al. Use of brazilian kaolin as a potential low-cost adsorbent for the removal of malachite green from colored effluents. **Materials Research**, v. 20, p. 14–22, 2017.

CARNEIRO, L. R. S. et al. Evaluation of the pozzolanicity of nanostructured sol-gel silica and silica fume by electrical conductivity measurement. **Construction and Building Materials**, v. 160, p. 252–257, 2018.

CARVALHO, A. R. DE et al. Proposition of geopolymers obtained through the acid activation of iron ore tailings with phosphoric acid. **Construction and Building Materials**, v. 403, 3 nov. 2023.

CATAURO, M. et al. Al₂O₃·2SiO₂ powders synthesized via sol–gel as pure raw material in geopolymer preparation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1919–1927, 2017.

CATAURO, M. et al. Pure Al₂O₃·2SiO₂ synthesized via a sol-gel technique as a raw material to replace metakaolin: Chemical and structural characterization and thermal behavior. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 16303–16309, 2016.

CHAKRABORTY, A. K. Aluminosilicate formation in various mixtures of tetra ethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum nitrate (ANN). **Thermochimica Acta**, v. 427, n. 1–2, p. 109–116, 2005.

CHEN, S. et al. Preparation of Al₂O₃·2SiO₂/geopolymer powder by hydrolytic sol-gel method and its activity characterization and research on the reaction mechanism. **Powder Technology**, v. 397, p. 117026, 2022.

CIVIDANES, L. S. et al. Review of mullite synthesis routes by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 111–125, 2010.

CORDEIRO, G. C. et al. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 5, p. 529–534, 2011.

COSTA, L. M. et al. Influence of the addition of amorphous and crystalline silica on the structural properties of metakaolin-based geopolymers. **Applied Clay Science**, v. 215, p. 106312, 2021.

COSTA, L. M. **Influência da pozolanicidade na ativação alcalina**. 2020. 120f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

COSTA, M. C. de F. **Efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento Portland e de concreto de pós reativos**. 2016. 125f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DANNER, T.; NORDEN, G.; JUSTNES, H. Characterisation of calcined raw clays suitable as supplementary cementitious materials. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 391–402, 2018.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: chemistry & applications**. 3rd edition. Saint-Quentin, France: Institut Géopolymère, 2011.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 8, n. 3, p. 335–350, 2017.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DEB, P. S.; SARKER, P. K.; BARBHUIYA, S. Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 675–683, 2015.

DEFÁVERI, K. DO C. E S. et al. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 375–385, 2019.

DENG, Y. et al. The relationship between the silica wet-gels relative optical transmittance at 500 nm and structural features of silica aerogels. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 10668–10672, 2017.

DHEYAALDIN, M. H. et al. The effects of nanomaterials on the characteristics of aluminosilicate-based geopolymer composites: A critical review. **Journal of Building Engineering**, v. 73, p. 106713, 2023.

DUAN, J.; LI, J.; LU, Z. One-step facile synthesis of bulk zeolite A through metakaolin-based geopolymer gels. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 6, p. 1519–1526, 2015.

DUAN, P. et al. Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13507–13518, 2016a.

DUAN, P. et al. Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymer paste blended with iron ore tailing under thermal cycle. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 76–88, 2016b.

DUAN, P.; YAN, C.; ZHOU, W. Compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer blended with silica fume under thermal cycle. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 108–119, 2017.

DUR, J. C. et al. The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction. **European Journal of Soil Science**, v. 55, n. 2, p. 265–270, 2004.

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

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. 1–3, p. 47–58, 2005.

FAPOHUNDA, C.; AKINBILE, B.; SHITTU, A. Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 6, n. 2, p. 675–692, 2017.

FERREIRA DA SILVA, M. G.; COSTA, B. F. O. Infrared and Mössbauer studies of iron in aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293–295, n. 1, p. 534–538, 2001.

FIGUEIREDO, R. A. M. et al. Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders. **Materials Letters**, v. 288, p. 129333, 2021a.

FIGUEIREDO, R. A. M. et al. Mechanical and chemical analysis of one-part geopolymers synthesised with iron ore tailings from Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2650–2657, 2021b.

FLETCHER, R. A. et al. The composition range of aluminosilicate geopolymers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 9, p. 1471–1477, 2005.

FONSECA, R. L. M. et al. Influence of the alcoholic solvent and gelation temperature on the structural and water vapor adsorption properties of silica adsorbents synthesized by sol-gel method without catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 342, n. July, p. 112114, 2022.

FRAMERY, E.; MUTIN, P. H. ²⁹Si MAS-NMR study of silica gels and xerogels: Influence of the catalyst. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 191–195, 2002.

GAO, K. et al. Effects SiO₂/Na₂O molar ratio on mechanical properties and the microstructure of nano-SiO₂ metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 503–510, 2014.

GAO, Y. et al. Preparation, characterization and mechanical properties of continuous mullite fibers derived from the diphasic sol-gel route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 92, n. 1, p. 75–83, 2019.

GE, X. et al. Characteristics of fly ash-based geopolymer concrete in the field for 4 years. **Construction and Building Materials**, v. 382, n. January, p. 131222, 2023.

GEVAUDAN, J. P. et al. PVA- and PEG-assisted sol-gel synthesis of aluminosilicate precursors for N-A-S-H geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 2, p. 859–877, 2020.

GHARZOUNI, A. et al. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 410, p. 127–134, 2015.

GLASBY, T. et al. **EFC geopolymer concrete aircraft pavements at Brisbane West Wellcamp Airport**. 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in Conjunction With the 69th RILEM Week. **Anais...**Melbourne, Australia: 2015. Disponível em: <https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/GP-AIRPORT.pdf>

GRANT NORTON, M.; PROVIS, J. L. 1000 at 1000: Geopolymer technology—the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 28, p. 13487–13489, 2020.

HE, P. et al. Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14416–14422, 2016a.

HE, Y. et al. Characterization of chemosynthetic $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ geopolymers. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10908–10912, 2016b.

HE, Y. et al. Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 66–72, 2013.

HE, Y. et al. The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 161, p. 187–192, 2012.

HERTEL, T.; PONTIKES, Y. Geopolymers, inorganic polymers, alkali-activated materials and hybrid binders from bauxite residue (red mud) – Putting things in perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120610, 2020.

HOUMARD, 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, Y. et al. Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 398–407, 2019.

HWANG, C. L.; HUYNH, T. P. Effect of alkali-activator and rice husk ash content on strength development of fly ash and residual rice husk ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 1–9, 2015.

ILIĆ, S. et al. Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, p. 259–264, 2014.

ILIĆ, S. et al. Structural and morphological characterization of iron-doped sol-gel derived mullite powders. **Ceramics International**, v. 46, n. 9, p. 13107–13113, 2020.

JAYMES, I. et al. Synthesis of a mullite precursor from aluminum nitrate and tetraethoxysilane via aqueous homogeneous precipitation: an ^{27}Al and ^{29}Si liquid- and solid-state NMR spectroscopic study. **Journal American Ceramic Society**, v. 78, n. 10, p. 2648–2654, 1995.

JUENG SUWATTANANON, K. et al. Correlation between initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 406–417, 2019.

KLJAJEVIĆ, L. M. et al. Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 6700–6708, 2017.

KRISHNA, R. S. et al. Mine tailings-based geopolymers: Properties, applications and industrial prospects. **Ceramics International**, v. 47, n. 13, p. 17826–17843, 2021.

LACERDA, L. D. et al. Macroporous alumina structures tailored by freeze-casting using naphthalene–camphor as freezing vehicle. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 16010–16016, 2018.

LAHOTI, M.; TAN, K. H.; YANG, E. H. A critical review of geopolymer properties for structural fire-resistance applications. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 514–526, 2019.

LEIVO, J. et al. Evolution of aluminosilicate structure and mullite crystallization from homogeneous nanoparticulate sol-gel precursor with organic additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 9, p. 1749–1762, 2008.

LEIVO, J. et al. Sol-gel synthesis of a nanoparticulate aluminosilicate precursor for homogeneous mullite ceramics. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 5, p. 1279–1285, 2006.

LEMOUGNA, P. N. et al. The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 15, p. 5280–5286, 2013.

LI, R. et al. Effects of mechanical grinding on the physicochemical properties of silica aerogels. **Frontiers in Materials**, v. 10, n. July, p. 1–11, 2023.

LIU, X. et al. Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash. **Applied Clay Science**, v. 196, n. July, p. 105769, 2020.

LIU, Y. et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Applied Clay Science**, v. 143, n. July, p. 159–167, 2017.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Efflorescence and its effect on microstructure and mechanical properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 2, p. 2212–2229, 2022.

LONGHI, M. A. et al. Strategies for control and mitigation of efflorescence in metakaolin-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 144, n. July, 2021.

LONGHI, M. A. et al. Metakaolin-based geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation. **Composites Part B: Engineering**, v. 182, p. 107671, 2020.

LUUKKONEN, T. et al. One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, n. January, p. 21–34, 2018.

MADANI, H. et al. Geopolymer bricks made from less active waste materials. **Construction and Building Materials**, v. 247, 30 jun. 2020.

MALAY, O.; YILGOR, I.; MENCELOGLU, Y. Z. Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 351–361, 2013.

MALEKI, H.; DURÃES, L.; PORTUGAL, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 385, p. 55–74, 2014.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G. Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 11–16, 2016.

MEJÍA, J. M.; MEJÍA DE GUTIÉRREZ, R.; MONTES, C. Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 133–139, 2016.

MENG, F. et al. Facile hydrothermal synthesis of hierarchically structured γ -AlOOH for fast Congo red removal. **Materials Letters**, v. 129, n. 2014, p. 114–117, 2014.

MERMERDAŞ, K.; İPEK, S.; MAHMOOD, Z. Visual inspection and mechanical testing of fly ash-based fibrous geopolymer composites under freeze-thaw cycles. **Construction and Building Materials**, v. 283, p. 122756, 2021.

MOTA, T. L. R. et al. Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogels fabricated by sol–gel technique. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 92, n. 3, p. 681–694, 2019.

OLIVEIRA, T. C. de et al. The kinetic of mullite crystallization: Effect of water content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 52–54, p. 2980–2985, 2010.

NAJAFI KANI, E.; ALLAHVERDI, A.; PROVIS, J. L. Efflorescence control in geopolymer binders based on natural pozzolan. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 25–33, 2012.

NOVAIS, R. M. et al. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, n. January, p. 783–794, 2018.

PALHARES, H. G. et al. Clarifying the roles of hydrothermal treatment and silica addition to synthesize TiO₂-based nanocomposites with high photocatalytic performance. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 95, n. 1, p. 119–135, 2020.

PALOMO, A. et al. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales de Construcción**, v. 64, n. 315, p. e022, 2014.

PANDA, A. K. et al. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 363, n. 1–3, p. 98–104, 2010.

PAPA, E. et al. Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 76–84, 2018.

PEREIRA, M. A.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L. Synthetic aluminosilicates for geopolymer production. **Materials Research**, v. 22, n. 2, 2019.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40–48, 2018.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? **Materials and Structures**, v. 47, n. 1–2, p. 11–25, 2014.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? Reexamination of Existing Results. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 12, p. 3075–3085, 2005.

PROVIS, J. L.; PALOMO, A.; SHI, C. Advances in understanding alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 110–125, 2015.

RASAKI, S. A. et al. Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 42–58, 2019.

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition-A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 303–318, 2013.

RIAHI, S. et al. The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 240, n. July 2019, p. 122223, 2020.

SANAD, M. M. S. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline mullite powders at low annealing temperature using a new technique. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4249–4255, 2012.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; RIVERA, J.; FRÍAS, M. Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 6, p. 945–949, 1999.

SANTOS, D. M. M. dos et al. Freeze-cast composite scaffolds prepared from sol-gel derived 58S bioactive glass and polycaprolactone. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 9891–9900, 2019.

SATO, J.; SHIOTA, K.; TAKAOKA, M. Stabilization of lead with amorphous solids synthesized from aluminosilicate gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, n. August 2019, p. 121109, 2020.

SHILAR, F. A. et al. Preparation and validation of sustainable metakaolin based geopolymer concrete for structural application. **Construction and Building Materials**, v. 371, n. February, p. 130688, 2023.

SHINOHARA, Y.; KOHYAMA, N. Quantitative analysis of tridymite and cristobalite crystallized in rice husk ash by heating. **Industrial Health**, v. 42, n. 2, p. 277–285, 2004.

SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties. Resources, **Conservation and Recycling**, v. 55, n. 11, p. 923–932, 2011.

SINGH, N. B.; MIDDENDORF, B. Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117455, 2020.

SINKÓ, K.; MEZEI, R. Preparation effects on sol-gel aluminosilicate gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 231, p. 1–9, 1998.

SINKÓ, K.; MEZEI, R.; ZRÍNYI, M. Gelation of aluminosilicate systems under different chemical conditions. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 147–156, 2001.

SJÖBLOM, J.; FRIBERG, S. E.; AMRAN, A. Reaction between aluminum nitrate nonahydrate and tetraethoxysilane in ethanol. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 31–50, 1995.

SNELLINGS, R.; SALZE, A.; SCRIVENER, K. L. Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 89–98, 2014.

SONG, M. et al. Experimental study on utilization of quartz mill tailings as a filler to prepare geopolymer. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, n. 5, p. 311–322, 2016.

SOUZA, T. da C. C. et al. Influence of the Fe-based catalyst incorporation method on the carbon nanotube structure of hybrid composites synthesized by CCVD method using methane and without hydrogen reduction step. **Ceramics International**, v. 47, n. 5, p. 6928–6939, 2021.

SOUZA, T. da C. C. et al. Influence of the nanostructure of silica supports on the growth and morphology of MWCNTs synthesized by CCVD method. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 13297–13307, 2019.

SOUZA, T. da C. C. **Hybrid n-SiO₂/MWCNTs Development and its application in reactive powder concrete**. 2021. 220f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

STETSKO, Y. P. et al. Quantification of supplementary cementitious content in blended Portland cement using an iterative Rietveld–PONKCS technique. **Journal of Applied Crystallography**, v. 50, p. 498–507, 2017.

STYSKALIK, A. et al. Mildly acidic aluminosilicate catalysts for stable performance in ethanol dehydration. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 271, n. March, p. 118926, 2020.

SULE, R.; SIGALAS, I. Effect of temperature on mullite synthesis from attrition-milled pyrophyllite and α -alumina by spark plasma sintering. **Applied Clay Science**, v. 162, n. March, p. 288–296, 2018.

SUN, K. et al. Effect of nano-SiO₂ on the efflorescence of an alkali-activated metakaolin mortar. **Construction and Building Materials**, v. 253, p. 118952, 2020.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 110–122, 2018.

TIRONI, A. et al. Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. **Applied Clay Science**, v. 147, n. October, p. 11–18, 2017.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TOMITA, T.; KAWASAKI, S.; OKADA, K. A novel preparation method for foamed silica ceramics by sol-gel reaction and mechanical foaming. **Journal of Porous Materials**, v. 11, n. 2, p. 107–115, 2004.

WALKLEY, B. et al. Synthesis of stoichiometrically controlled reactive aluminosilicate and calcium-aluminosilicate powders. **Powder Technology**, v. 297, p. 17–33, 2016a.

WALKLEY, B. et al. Phase evolution of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O gels in synthetic aluminosilicate binders. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 13, p. 5521–5535, 2016b.

WAN, Q. et al. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, n. May, p. 45–52, 2017.

WANG, J. et al. Effect of nano-silica on the efflorescence of waste based alkali-activated inorganic binder. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 381–390, 2018.

WANG, Y. et al. Effects of Si/Al ratio on the efflorescence and properties of fly ash based geopolymer. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118852, 2020.

WELDES, H. H.; LANGE, K. R. Properties of soluble silicates. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, n. 4, p. 29–44, 1969.

WU, D. et al. In situ synthesis of melt-grown mullite ceramics using directed laser deposition. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 27, p. 12761–12775, 2020.

YE, N. et al. Transformations of Na, Al, Si and Fe species in red mud during synthesis of one-part geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 101, p. 123–130, 2017.

YEDDULA, B. S. R.; KARTHIYAINI, S. Experimental Investigations and Prediction of Thermal Behaviour of Ferrosialate-Based Geopolymer Mortars. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 45, n. 5, p. 3937–3958, 2020a.

YEDDULA, B. S. R.; KARTHIYAINI, S. Experimental investigations and GEP modelling of compressive strength of ferrosialate based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 236, p. 117602, 2020b.

YU, P. C. et al. Thermal reaction of cristobalite in nano-SiO₂/α-Al₂O₃ powder systems for mullite synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2431–2438, 2014.

ZENG, Q.; CAI, S.; LI, S. High-temperature low-friction behaviors of γ-Fe₂O₃@SiO₂ nanocomposite coatings obtained through sol–gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 85, n. 3, p. 558–566, 2018.

ZHANG, H. Y.; LIU, J. C.; WU, B. Mechanical properties and reaction mechanism of one-part geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 121973, 2021.

ZHANG, M. et al. A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 78, p. 21–32, 2017.

ZHANG, M.; HE, M.; ZHANG, J. Mitigation of efflorescence for multi-componential geopolymer: Influence of steel slag, flue gas desulfurization gypsum and pre-curing periods. **Journal of Cleaner Production**, v. 403, p. 136835, 2023.

ZHANG, Y. et al. Understanding the changes in engineering behaviors and microstructure of FA-GBFS based geopolymer paste with addition of silica fume. **Journal of Building Engineering**, v. 70, n. February, p. 106450, 2023.

ZHANG, Z. et al. Effects of halloysite in kaolin on the formation and properties of geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 709–715, 2012.

ZHANG, Z. et al. Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, n. June, p. 165–177, 2018.

ZHANG, Z. et al. Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. **Cement and Concrete Research**, v. 64, p. 30–41, 2014.

ZHENG, G. et al. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ nanoparticles with defined Al-Si ratio: Processing optimization and conversion. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 2, p. 312–318, 2012.

ZHENG, G. et al. Preparation of geopolymer precursors by sol-gel method and their characterization. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 15, p. 3991–3996, 2009.