

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

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS
COMERCIAIS”**

Autora: Dayana Keitty Carmo Gonçalves
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguiar
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte
Junho/2016

Dayana Keitty Carmo Gonçalves

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS
COMERCIAIS”**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilar

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2016

Dayana Keitty Carmo Gonçalves

**" SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTOS GEOPOLIMÉRICOS
COMERCIAIS "**

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

Belo Horizonte, 08 de junho de 2016

Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguiar
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

BANCA EXAMINADORA

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

Prof.^a Dr.^a Adriana Guerra Gumieri
Co-orientadora (UFMG/DEMC)

Prof(a). Dr(a). Cláudia Maria Guimarães de Souza

Prof(a). Dr(a). Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur

Dedico este trabalho aos meus alunos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

Ao Paulo Henrique, meu marido, por todo o apoio e ajuda, pelas tardes que estive comigo no laboratório e tantas vezes que me acompanhou nesse processo.

À minha família, em especial à minha mãe, irmã e avó por constantemente me incentivarem e sempre acreditarem em mim.

À Professora Dra. Maria Teresa, pela orientação, incentivo, paciência e principalmente pelo exemplo.

Aos pesquisadores Profa. Laura, Dra. Cláudia, Dr. Christian, Dr. Sebastian, Profa. Dra. Elaine Carbalho, Dra. Alexandra, por todo o apoio e colaboração na realização dos ensaios.

À Faculdade Alis de Bom Despacho, especialmente ao técnico Eli e à Angela pela constante vontade de colaborar com esse trabalho. Aos meus alunos, especialmente à Bruna e ao Hugo.

À DIATOM, Metacaulim do Brasil, SIBELCO e Wincret, pela doação dos materiais utilizados nesse trabalho.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e pela colaboração

À todos que tanto colaboraram comigo!

RESUMO

A engenharia civil, no contexto do desenvolvimento sustentável, se vê diante de inúmeros problemas no que se refere à emissão de CO₂ e consumo de energia que ocorrem durante o processo de produção do cimento Portland, à durabilidade dos compostos cimentícios e à geração de resíduos sólidos. Dentre as soluções estudadas, destaca-se o uso de cimentos geopoliméricos. Esses cimentos são obtidos a partir da ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina, que são fases presentes em muitas rochas naturais e em alguns resíduos agroindustriais. O constituinte básico do cimento geopolimérico endurecido é semelhante a certas zeólitas, com estrutura nano cristalina. A matéria prima mais utilizada para a produção desses cimentos é o metacaulim, que pode ser oriundo de várias fontes naturais e se forma pela calcinação do caulim. Em função de sua origem e condições de calcinação, a composição química do metacaulim é diversificada, e por consequência, a qualidade/estrutura do geopolímero produzido. Esse trabalho tem como objetivo sintetizar pastas geopoliméricas com três metacaulins de origens distintas e avaliar as fases presentes, a estrutura do arranjo atômico e o desempenho mecânico das pastas sintetizadas. Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica por varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN). Foi possível sintetizar seis pastas distintas. Os resultados das análises permitiram identificar que o desempenho dos precursores utilizados pode ser potencializado por uma calcinação em condições ideais, uma vez que foram identificadas fases cristalinas originárias do caulim nos três precursores. As análises realizadas nas pastas indicam que o processo de geopolimerização ocorreu nas seis pastas. Além disso, foi evidenciado pelas análises, os diferentes comportamentos e características das pastas.

Palavras-chave: Cimento geopolimérico, geopolímero, aluminossilicatos, ativação alcalina.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVO	20
2.1. Objetivo geral.....	20
2.2. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Ativação alcalina	21
3.2. Geopolímeros	24
3.2.1. Precursores.....	30
3.2.2. Ativadores	34
3.2.3. Propriedades.....	36
3.2.4. Aplicações.....	43
3.3. Cimentos geopoliméricos	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1. Materiais	48
4.2. Métodos	50
4.2.1. Soluções ativadoras.....	51
4.2.2. Caracterização física e química dos precursores	51
4.2.3. Produção de pastas geopoliméricas	52
4.2.4. Caracterização das pastas.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57

5.1.	Caracterização físico-química dos precursores	57
5.2.	Caracterização das pastas	70
5.2.1.	Trabalhabilidade	70
5.2.2.	Caracterização química.....	72
5.2.3.	Difração de raios-x.....	73
5.2.4.	FTIR.....	75
5.2.5.	RMN.....	79
5.2.6.	Varição volumétrica, de massa e densidade	91
5.2.7.	Resistência a compressão	92
5.2.8.	Microestrutura	95
6.	CONCLUSÃO	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura unidimensional do cimento alcalinos (a) e estrutura em 3D dos geopolímeros (b)	22
Figura 3.2 - Unidade sialato	25
Figura 3.3 – Diagrama energia livre x cristalização	27
Figura 3.4 - Processo de geopolimerização	28
Figura 3.5 – MEV apresentando microestrutura massiva e monofásica (a) 1400 x e (b) detalhe ressaltado a compacidade da matriz (5000 x).....	37
Figura 3.6 – Difratoogramas de raios-x mostrando halo difuso de um geopolímero	38
Figura 3.7 – Espectro de geopolímero obtido a partir de metacaulim (a) ^{27}Al e (b) ^{29}Si ...	41
Figura 3.8 – Aplicações em função da relação Si:Al.....	45
Figura 4.1 - Representação esquemática das etapas do trabalho	50
Figura 5.1 – Distribuição granulométrica da amostra P	58
Figura 5.2 – Distribuição granulométrica da amostra S	59
Figura 5.3 – Distribuição granulométrica da amostra B	59
Figura 5.4 – Espectro obtido por DRX para o precursor P.....	61
Figura 5.5 – Espectro obtido por DRX para o precursor S.....	62
Figura 5.6 – Espectro obtido por DRX para o precursor B.....	62
Figura 5.7 – Espectro de FTIR no precursor P	63
Figura 5.8 – Espectro de FTIR no precursor S	64
Figura 5.9 – Espectro de FTIR no precursor S	64
Figura 5.10 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor P	65
Figura 5.11 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor S	66
Figura 5.12 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor B	67
Figura 5.13 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)	68

Figura 5.14 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor B por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)	69
Figura 5.15 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)	70
Figura 5.16 – Misturas homogeneizadas PG (A), SG (B), BG (C), PM (D), SM (E) e BM (F)	71
Figura 5.17 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor B e as pastas BG e BM (C=caulinita, H=hidroxisodalita e Q=quartzo)	74
Figura 5.18 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor S e as pastas SG e SM (C=caulinita, G=gismondina, U=sulfato de cálcio e Q=quartzo)	74
Figura 5.19 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor P e as pastas PG e PM (C=caulinita, Q=quartzo, O=óxido de cálcio, R=cristobalita, S=silicato de cálcio, U=sulfato de cálcio, H=herscherlita e M=Mulita).....	75
Figura 5.20 – Espectro de FTIR do precursor B e das pastas BM e BG	76
Figura 5.21 – Espectro de FTIR do precursor P e das pastas PM e PG	76
Figura 5.22 – Espectro de FTIR do precursor S e das pastas SM e SG	77
Figura 5.23 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor P e das pastas PM e PG	80
Figura 5.24 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor S e das pastas SM e SG	81
Figura 5.25 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor B e das pastas BM e BG	82
Figura 5.26 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P e das pastas PM e PG por técnica de pulso simples	84
Figura 5.27 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P e das pastas PM e PG por técnica de polarização cruzada	85

Figura 5.28 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S e das pastas SM e SG por técnica de pulso simples	87
Figura 5.29 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S e das pastas SM e SG por técnica de polarização cruzada	88
Figura 5.30 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor B e das pastas BM e BG por técnica de pulso simples	89
Figura 5.31 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor B e das pastas BM e BG por técnica de polarização cruzada	90
Figura 5.32 – Perda de peso em função do tempo	91
Figura 5.33 – Resistência a compressão em idades iniciais	93
Figura 5.34 – Resistência a compressão em função do tempo	94
Figura 5.35 – Pastas PG e PM ampliação de 1.000x	96
Figura 5.36 – Pastas SG e SM ampliação de 1.000x	96
Figura 5.37 – Pastas BG e BM ampliação de 1.000x	97
Figura 5.38 – Pastas PG e PM ampliação de 5.000x	98
Figura 5.39 – Pastas SG e SM ampliação de 5.000x	98
Figura 5.40 – Pastas BG e BM ampliação de 5.000x	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Famílias de geopolímeros	26
Tabela 3.2 – Algumas proporções molares encontradas na literatura	30
Tabela 3.3 – Classes de precursores de geopolímeros	31
Tabela 4.1 – Materiais e fornecedores	49
Tabela 4.2 – Especificações do silicato de potássio	49
Tabela 4.3 – Especificações do hidróxido de potássio	49
Tabela 4.4 – Corpos de prova	53
Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica	58
Tabela 5.2 – Composição química dos precursores	60
Tabela 5.3 – Composição química das pastas geopoliméricas	73
Tabela 5.4 – Perda de densidade.....	92

LISTA DE NOTAÇÕES, ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials

B – Precursor fornecido pela Metacaulim do Brasil – Metacaulim HP Ultra

BG – Mistura de Metacaulim HP Ultra e ativador fornecido pela Wincret Designer Concrete Products Ltda

BM – Mistura de Metacaulim HP Ultra e silicato e hidróxido de potássio

CEFET MG - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

COPASA MG - Companhia de Saneamento de Minas Gerais

DRX - Difração de Raios-X

EDS – Energy Dispersive Spectrometry – Analisador dispersivo em energia

FRX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

FTIR - Infravermelho por Transformada de Fourier

G - Solução ativadora fornecida pela Wincret Designer Concrete Products Ltda

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

M – Solução ativadora mista de hidróxido e silicato de potássio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira Registrada

NP – Norma Portuguesa

P – Precursor fornecida pela Wincret Designer Concrete Products Ltda

PG – Mistura de precursor e ativador fornecidos pela Wincret Designer Concrete Products Ltda

PM – Mistura de precursor fornecido pela Wincret Designer Concrete Products Ltda e solução ativadora mista de hidróxido e silicato de potássio

PVC – Cloreto de Polivinila

RMN-MAS - Ressonância magnética nuclear com rotação de ângulo mágico

S – Precursor fornecido pela SIBELCO South América – Metacaulim MetaFort P

SG – Mistura de Metafort P e ativador fornecido pela Wincret Designer Concrete Products Ltda

SM - Mistura de Metafort P e silicato e hidróxido de potássio

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

1. INTRODUÇÃO

O setor nacional da construção civil consumiu 64,9 milhões de toneladas de cimento Portland em 2015 (SNIC, 2016). Leite (2001) ressalta que desde a obtenção da matéria prima para fabricação do cimento Portland até a utilização e demolição das edificações, há uma significativa geração de resíduos e demanda por energia e matéria prima não renovável. Nesse sentido, Davidovits (2013) afirma que para a produção de uma tonelada de cimento Portland, 0,95 toneladas de dióxido de carbono são dispersas na atmosfera. Além disso, segundo Torgal *et al.* (2005), concretos produzidos com cimento Portland possuem baixa durabilidade quando comparados a certos concretos antigos. Dessa forma, tem-se buscado soluções para a produção de cimentos que minimizem o impacto ambiental associado à construção civil.

A busca por materiais mais amigáveis ao meio ambiente e mais duráveis intensificou as investigações sobre aglomerantes obtidos por meio de ativação alcalina (FENG, *et al.*, 2012). Palomo *et al.* (1999) e Fernández-Jiménez *et al.* (2005) citam rochas naturais como o granito e a ardósia, resíduos como o metacaulim e as cinzas volantes e alguns resíduos agrícolas, como materiais que podem ser ativados alcalinamente. Provis e Van Deventer (2014) mencionam que apesar de não serem os únicos, os principais ativadores alcalinos são os hidróxidos e silicatos de sódio ou potássio.

Na literatura os materiais ativados alcalinamente são classificados em duas famílias (PALOMO *et al.*, 1999, TORGAL *et al.*, 2005, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005 e DAVIDOVITS, 2013). A primeira possui como principal constituinte da ativação o gel C-S-H, que é obtido pela reação de materiais ricos em silício (Si) e cálcio (Ca) com soluções de baixa ou moderada concentração alcalina (TORGAL *et al.*, 2005). Davidovits (1991) afirma que a segunda família engloba a obtenção de materiais com estrutura similar à da zeólita do tipo analcima por meio da condensação de

aluminossilicatos com íons de metais alcalinos. Torgal *et al.* (2005) nomeiam o primeiro grupo como cimentos álcali-ativados e o segundo como geopolímeros. Para além dessa classificação, Davidovits (2013), diferencia os geopolímeros e cimentos geopoliméricos. Segundo o autor, os geopolímeros são obtidos a temperaturas levemente superiores à ambiente e inferiores a 100°C, enquanto os cimentos geopoliméricos se caracterizam por um endurecimento à temperatura ambiente.

Os cimentos geopoliméricos são materiais cimentícios de alto desempenho que atingem, em poucas horas, resistências equivalentes à resistência final do cimento Portland. Possuem significativa resistência ao fogo, a ciclos de gelo e degelo, não oferecem risco de reação álcali agregado e não são inflamáveis. Além disso, em concretos, a pasta de cimento geopolimérico apresenta baixa porosidade quando comparada à pasta de cimento Portland (PALOMO *et al.*, 2004, DUXSON *et al.*, 2007, DAVIDOVITS, 2013).

No que se refere à emissão de carbono, segundo Davidovits (2013) o emprego do cimento geopolimérico em substituição ao cimento Portland pode gerar uma redução de 75 a 90% nas emissões de CO₂. Quanto aos resíduos, eles podem participar do processo tanto como material precursor (escórias, cinzas, etc.), quanto por meio da imobilização de resíduos perigosos (tóxicos, radioativos e metais pesados) que são encapsulados ao serem adicionados ao cimento geopolimérico como “carga” (PEREIRA *et al.*, 2015, SEVERO *et al.*, 2013a, BIGNO, 2008 e TORRAL, 2007).

Os cimentos geopoliméricos são obtidos de materiais ricos em alumina e sílica, cuja proporção adequada é fundamental para a obtenção de produtos de bom desempenho (DAVIDOVITS e SAWYER, 1985). Portanto, a utilização em larga

escala desse material cimentício exige o uso de um produto comercial com correta dosagem dos elementos constituintes.

O Pyrament, primeiro cimento geopolimérico, foi patenteado na década de 80. Foi desenvolvido por Davidovits e Sawyer, sendo descrito como um polímero mineral de alta resistência inicial, assegurando a qualidade do material. Hoje ainda são escassos os cimentos geopoliméricos disponíveis no mercado, bem como também os estudos que esclareçam as propriedades dos mesmos. No mercado nacional é encontrado o cimento GP, comercializado pela Wincret Designer Concrete Products LTDA. Existem apenas informações do fabricante sobre o desempenho desse aglomerante.

Além da opção do cimento geopolimérico, já comercializado com essa alcunha, é possível por meio da utilização de produtos, também disponíveis comercialmente, a produção cimento geopolimérico. Entre as possibilidades para material precursor o metacaulim se destaca, sendo comercializado por diversas empresas, como a SIBELCO South América e a Metacaulim do Brasil LTDA. Para solução ativadora é possível encontrar o silicato de potássio e o hidróxido de potássio, comercializados por diversas empresas como, por exemplo, a Diatom Mineração LTDA e a Neon Comercial LTDA respectivamente.

De forma a contribuir para o melhor entendimento das propriedades e características do cimento geopolimérico e criar expertise no assunto, esse trabalho visa caracterizar esse tipo de cimento produzido com materiais comercializados no Brasil. Para síntese das pastas, foram testadas as relações precursor/ativador sugeridas pelo fabricante do cimento geopolimérico e pela literatura.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar cimentos geopoliméricos produzidos com materiais precursores nacionais, empregando ativadores comerciais e alternativos, quanto à estrutura e ao desempenho.

2.2. Objetivos específicos

São objetivos específicos deste trabalho:

1. selecionar matérias primas disponíveis comercialmente;
2. caracterizar física e quimicamente os precursores;
3. sintetizar pastas geopoliméricas utilizando diferentes precursores e ativadores;
4. caracterizar, química, mecânica e micro estruturalmente, as pastas produzidas

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desse trabalho apresentará informações importantes sobre o processo de ativação alcalina, geopolímeros e cimentos geopoliméricos, ressaltando as características dos materiais. O objetivo desta é possibilitar uma interpretação sobre os assuntos abordados.

3.1. Ativação alcalina

Os cimentos antigos foram a inspiração para Purdon e Glukhovsky que, na década de 40, redescobriram os aglomerantes de base alcalina, chamando-os de “solo-cimentos”. Granizo (1998) afirma que as propriedades ligantes dos “solo-cimentos” são devidas à significativa quantidade de álcalis presente no material (3 a 20% sob a forma de Na_2O e K_2O). Os primeiros trabalhos, desenvolvidos por Glukhovsky, Feret e Purdon, dos anos 40 à década de 60, consistiam na pesquisa de cimentos álcali-ativados com o emprego de resíduos industriais finamente moídos, especialmente escórias razoavelmente ricas em cálcio. O resultado era um material que assemelhava a rochas naturais, com capacidade de atuar como ligante (TORGAL, *et al.*, 2011). Glukhovsky, Feret e Purdon, foram os responsáveis pela intensificação das pesquisas sobre ativação alcalina (PINTO, 2004). É válido ressaltar, que os trabalhos de Purdon e Glukhovsky, são considerados um processo de redescoberta, já que há fortes evidências que os materiais ativados alcalinamente foram largamente utilizados pelo homem no passado, mas em algum ponto da história o conhecimento para a fabricação desses materiais foi perdido. Hoje restam apenas, as obras em que esse material foi utilizado (OSÓRIO, 2006). Foram essas pesquisas que provocaram, na França e nos EUA, o desenvolvimento de estudos sobre outro material, também ativado alcalinamente, que foi denominado de geopolímero (DAVIDOVITS, 1991 e ROY, 1999). A figura 3.1. ilustra a estrutura de cimentos e geopolímeros.

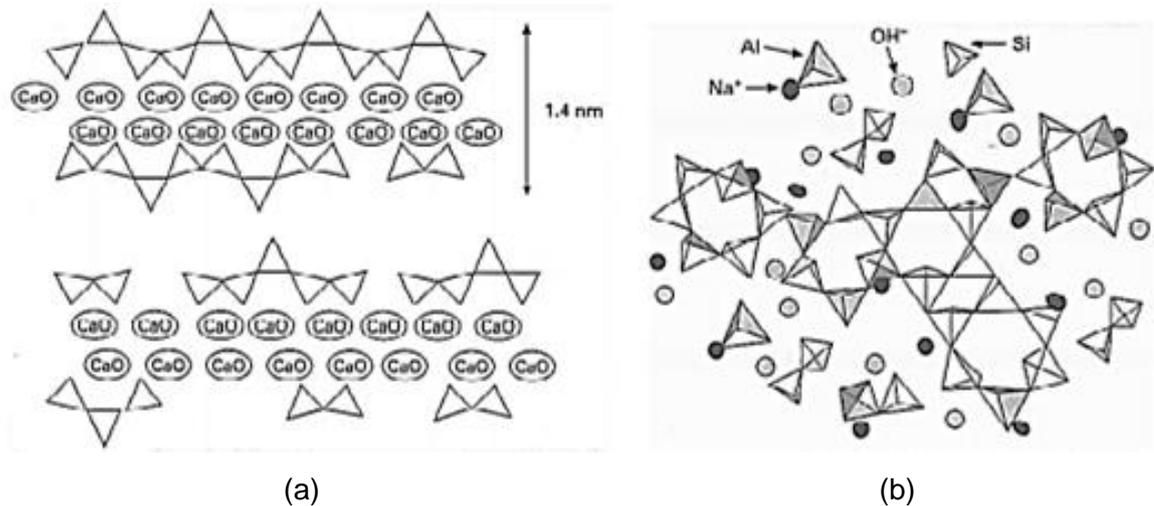


Figura 3.1 – Estrutura unidimensional do cimento alcalinos (a) e estrutura em 3D dos geopolímeros (b)

Fonte: García et al. (2007)

A ativação alcalina é um processo químico que transforma estruturas vítreas, parcial ou totalmente amorfas, em um composto cimentante compacto. Apesar do conhecimento sobre o assunto ter evoluído consideravelmente, ainda há muitos aspectos que necessitam de investigação. Um desses aspectos está relacionado com a variabilidade de cinéticas e mecanismos que regem a ativação alcalina e que são utilizados para descrevê-la (PALOMO *et al.*, 1999). Devido a essa variabilidade, Severo *et al.* (2013b) apresentam inúmeras nomenclaturas, encontradas na literatura, para produtos obtidos por meio desse mecanismo, como por exemplo: solo-cimento, cimento ativado alcalinamente, geopolímero, geocimento, concreto de polímero inorgânico e cimento geopolimérico.

Essa variabilidade de cinéticas e mecanismos da ativação alcalina, mencionada anteriormente, levou Palomo *et al.* (1999) e Fernández-Jiménez *et al.* (2005), a dividirem a ativação alcalina em dois modelos diferentes, com composições muito distintas. O primeiro modelo está relacionado com materiais que possuem uma relação molar CaO/SiO_2 superior a 1, ou seja, considerados básicos, o que garante

resistência mecânica a compressão satisfatória. Este grupo é plenamente representado pela ativação de escórias de alto-forno com soluções de baixa ou moderada concentração alcalina, como é o caso dos primeiros trabalhos de Feret (1939), Purdon (1940) e Glukhovsky (1959). De acordo com Pinto (2004), as escórias de alto-forno são ricas em óxidos de metais alcalino-terrosos especialmente o cálcio, além de conter teores variados de sílica e alumina.

O mecanismo que controla o processo de ativação alcalina dos materiais ricos em Si e Ca é considerado complexo e composto por várias etapas. Durante o processo acontece, inclusive, uma destruição da estrutura atômica da escória com posterior poli condensação (PALOMO *et al.*, 1999), desencadeada, segundo Van Jaarsveld *et al.* (1997), pelo ambiente alcalino. Krivenko (1994) adota uma divisão do processo de ativação alcalina desses materiais em três fases:

- Na primeira fase, onde as ligações covalentes são destruídas, é possível observar que ocorre de forma simultânea uma reação de intercâmbio entre os íons provenientes da solução alcalina (Na^+ ou K^+) e íons provenientes da dissolução da escória (SiO_4^{4-} e Ca^{2+}) originando a um silicato de cálcio hidratado do tipo C-S-H.

- Na segunda fase, ocorre a coagulação das espécies dissolvidas. Esta fase inicia-se quando a concentração dos íons de cálcio e silicato atinge a concentração de saturação do silicato de cálcio hidratado.

- A terceira fase, é caracterizada pela formação de núcleos em volta dos quais os coágulos de C-S-H iniciaram a polimerização, característica desta fase.

Os produtos resultantes, e mesmo o processo descrito, têm sido alvo de controvérsias. No entanto, diversos autores (PURDON, 1940, FERNANDEZ-

JIMENEZ *et al.*, 1998, PALOMO *et al.* 1999 e GARCÍA *et al.*, 2007) concordam ao afirmarem que o principal produto da reação é o gel C-S-H, em cadeias unidimensionais. Krivenko (1994) acrescenta que apesar do material apresentar estrutura levemente diferente, também foi encontrada a presença da zeólita do tipo analcima. Torgal *et al.* (2005), afirmam que apesar de alguns autores se referirem a esse material de forma genérica, os mesmos são cimentos álcali-ativados.

De acordo com Palomo *et al.* (1999), o segundo mecanismo foi menos estudado ainda, com primeiras publicações na década de 60. Fernández-Jiménez *et al.* (2005) afirmam que esse mecanismo tem ganhado destaque na literatura dos últimos anos. Esse mecanismo utiliza como precursores materiais ricos em Al e Si, como por exemplo o metacaulim e soluções com forte concentração alcalina. Davidovits, em 1978, introduziu o termo geopolímero exatamente para tratar desse tipo de material.

3.2. Geopolímeros

O trabalho desenvolvido por Joseph Davidovits pode ser considerado um marco, na história da ativação alcalina. Esse autor, em estudos realizados sobre as pirâmides egípcias, comprovou, em 1988, os estudos que Glukhovsky, desenvolveu na década de 40, concluindo que essas construções podem ter sido construídas com um ligante alcalino produzido pelo homem e não por meio de rochas naturais. Esse ligante teria sido produzido da mistura de hidróxido de sódio e calcário de Gizé, sendo que o hidróxido de sódio pode ser obtido por meio das cinzas de folhas de palmeira, comuns na região (TORGAL e JALALI, 2010).

Geopolímeros são polímeros inorgânicos sílico-aluminosos, com propriedades cimentantes, obtidos por meio da poli condensação de unidades tetraédricas de aluminossilicatos e íons de metais alcalinos (FENG *et al.*, 2012). Provis *et al.* (2005)

afirmam que o material é composto por um aglomerado de zeólitas nano cristalinas unidas entre si por uma fase gel amorfa. O prefixo “geo” refere-se à gaia, uma vez que tal qual no material, os constituintes principais da crosta terrestre são óxidos de alumínio e de silício e o sufixo “polímero” indica o processo de polimerização que ocorre no material (DAVIDOVITS, 2008, BUCHWALD *et al.*, 2005).

Ao se misturar o aluminossilicato e a solução alcalina a reação é iniciada, resultando em uma rede de aluminossilicatos (BUCHWALD *et al.*, 2005). Que pode ser expressada pela fórmula: $M_n[-(SiO_2)_z - Al_2O_3]_n \cdot wH_2O$, utilizada de forma representativa, uma vez que o material não tem composição estequiométrica definida, onde M é um íon positivo de um metal alcalino ou alcalino terroso, n é o grau de polimerização, z possui valor de 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água presentes, que normalmente são em torno de 7 (DAVIDOVITS, 1999).

Davidovits (1999) apresenta o sílico-oxo-aluminato, sialato, como a unidade base da rede de tetraedros de Si e Al, ligados pelo compartilhamento de oxigênio. A estabilidade é garantida pelos cátions alcalinos (normalmente, Na^+ , K^+) que balanceiam as cargas do AlO_3^- e do SiO_4^- , ocupando as cavidades da estrutura (REPETTE, 2010). A reação de geo-síntese faz com que os átomos de Al, por meio da ativação alcalina alternem com os átomos de Si compartilhando oxigênio em coordenação tetraédrica, como ilustrado na figura 3.2. A alternância produz um arranjo tridimensional de acordo com a razão Si:Al existente (SILVA, 2000).

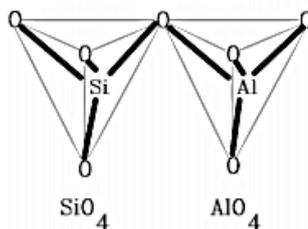


Figura 3.2 - Unidade sialato

Fonte: Davidovits (2002)

A razão atômica entre Si e Al, levou Davidovits (1999) a classificar os geopolímeros entre três famílias apresentadas na tabela 3.1, onde M é um cátion monovalente (usualmente potássio (K) ou sódio (Na)) e n é o grau de poli condensação. Essa nomenclatura indica que a síntese desses materiais é fundamentada em diferentes tipos de polissialatos. (TORGAL e JALALI, 2010).

Tabela 3.1 - Famílias de geopolímeros

Nome	Si:Al	Unidade repetidora	Abreviação
Polissialato	1:1	$M_n - (Si - O - Al - O)_n -$	(M)-OS
Polissialato-siloxo	2:1	$M_n - (Si - O - Al - O - Si - O)_n -$	(M)-PSS
Polissialato-dissiloxo	3:1	$M_n - (Si - O - Al - O - Si - O - Si - O)_n -$	(M)-PSDS

Fonte: Davidovits (1999)

No entanto Provis *et al.* (2005), consideram limitada a nomenclatura baseada no polissialato e variações, uma vez que esse sistema só permite números inteiros para a razão Si:Al, o que devido à complexidade do sistema não condiz plenamente com a realidade.

A presença do Al é essencial para a solidificação do material, sendo que apenas o Si não é suficiente para produzir um material endurecido, uma vez que os compostos de silicato dissolvem na água. Os aluminossilicatos alcalinos possuem solubilidade muito baixa, graças à relação Si/Al mínima de 1:1. Logo, cada tetraedro de silicato precisa de pelo menos um tetraedro de aluminato (BUCHWALD, 2006).

A constituição química dos geopolímeros é equivalente a certas zeólitas cristalinas. No polissialato, por exemplo, a estrutura é semicristalina e similar a Zeólita A, $Na_{96}Al_{96}Si_{96}O_{384}.27H_2O$ (PINTO, 2004). A principal divergência é que os geopolímeros são quase completamente amorfos. Isso ocorre porque nas zeólitas a reação é lenta e em fase aquosa, produzindo o ambiente ideal para a formação

dos cristais. No entanto, nos geopolímeros essa reação é rápida e a fase líquida é apenas o essencial para hidratação dos vetores da reação, sendo, portanto, a estrutura final quase completamente amorfa (DE SOUSA, 2011). Logo o processo da reação de geopolímeros pode ser considerado uma zeolitização, no qual a última etapa, a de cristalização, não foi concluída, sendo os geopolímeros um tipo zeólita sintética não cristalina (PALOMO *et al.*, 2004). Kriven *et al.* (2004) ilustram o processo (figura 3.3) a partir da energia livre e afirmam que o material pode ser considerado uma zeólita metaestável obtida a partir em um ambiente com quantidade insuficiente de água.

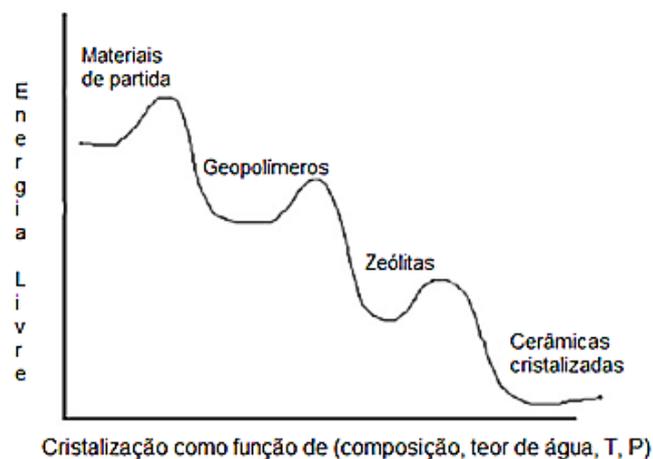


Figura 3.3 – Diagrama energia livre x cristalização

Fonte: Kriven *et al.* (2004)

É devido ao exposto que um fator relevante na reação de geopolimerização é a cura. Curas térmicas, utilizando temperaturas em torno de 60°C, geram produtos mais resistentes do que curas a temperatura ambiente, pois a reação de geopolimerização é acelerada. No entanto temperaturas elevadas podem levar a perda de água, que é essencial no processo (HARDJITO *et al.*, 2004). Chindaprasirt *et al.* (2007), completam afirmando que resistências mais altas são obtidas quando entre a desmoldagem e o início da cura térmica há um intervalo de uma hora de descanso.

Para descrever o processo de geopolimerização Duxson *et al.* (2007), utilizam diferentes mecanismos de reação, que ocorrem de forma conjunta, como ilustra a figura 3.4.

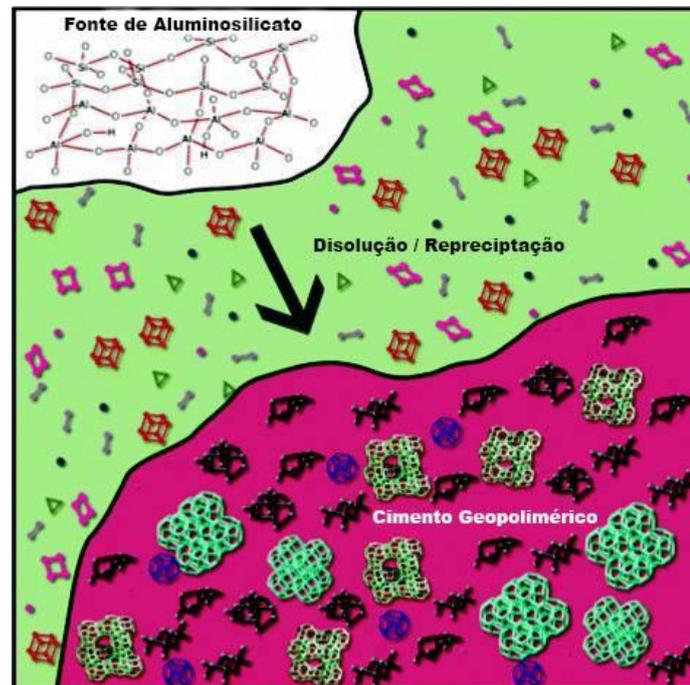


Figura 3.4 - Processo de geopolimerização

Fonte: Provis *et al.* (2005)

O processo se inicia devido à alta concentração do ativador alcalino que quebra as ligações Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al presentes no precursor. Assim são formados os monômeros Si-OH e Al-OH. Essa reação recebe o nome de hidrólise alcalina. Estando em solução os monômeros interagem e iniciam o processo de polimerização. (DUXSON *et al.*, 2007) A solução rapidamente satura devido a dissolução do material vítreo em pH alcalino. Segundo Fernández-Jiménez *et al.* (2006) essa situação conduz à formação de um gel rico em alumínio, uma vez que as ligações Al-O são mais fracas e produzem uma maior concentração de Al do que as de Si-O. À medida que as ligações de Si-O são desfeitas é formada uma segunda fase do gel, com maior concentração de silício. No processo de formação

do gel, a água utilizada para a dissolução é liberada (PROVIS *et al.*, 2005). O processo de reorganização persiste e resulta na formação de uma rede de aluminossilicatos em 3D. Duxson *et al.* (2007) ressaltam a importância da distribuição da água em pequenos poros, que devido ao reduzido tamanho podem chegar a fazer parte da rede tridimensional do material. Provis e Van Deventer (2009), afirmam que o processo de polimerização e endurecimento é quem determina a microestrutura do geopolímero, sendo crucial para as propriedades físicas do material cimentante resultante.

A adequada proporção entre Si e Al (presente nos precursores), Na ou K e Si (presente nos ativadores) e de água para sólidos é extremamente importante para a garantia da reação de geopolimerização. Por isso é fundamental a caracterização da fonte de aluminossilicatos, inclusive sua reatividade, que depende também da distribuição granulométrica do material. Tanto que na patente U.S. de número 4.509.955 de Davidovits e Sawyer (1985) são estabelecidas as proporções entre os constituintes dos precursores para geopolímeros como: de 3,3 a 4,5 para a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de 0,20 a 0,48 para a relação ativador Na_2O ou K_2O por SiO_2 ; de 0,8 a 1,6 para ativador por Al_2O_3 e de 10 a 25 para H_2O por ativador. Os mesmos autores, em 1994, voltam a apresentar alguns critérios para a composição como: razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, onde M é um cátion metálico, entre 4:1 e 6,6:1; alumínio, proveniente do aluminossilicato, rapidamente solúvel e; razão molar global $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 1:5,5 e 1:6,5.

No entanto não há unanimidade entre os autores quanto as proporções, possivelmente pela diferença quanto a cristalinidade da fonte de aluminossilicato. Quanto a relação entre Si e Al é importante salientar que Aquino *et al.* (2001) apontaram que a relação ideal de Si:Al está entre 1,2 e 2, enquanto que Duxson *et al.* (2005) concluíram que a relação ideal de Si:Al é de 1,9 e Jimenez *et al.* (2006) afirmam que a proporção ideal de Si:Al está entre 1,4 e 2,38. Santa (2012) sintetiza a divergência entre autores sobre a proporção mais adequada, na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Algumas proporções molares encontradas na literatura

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	NaOH (mol)	Referências
3,7-4,3	0,46-0,62	-	(THAKUR <i>et al.</i> , 2009)
3,9	-	-	(PROVIS <i>et al.</i> , 2006)
1,76	-	-	(NUGTEREN <i>et al.</i> , 2009)
3,0	-	-	(SILVA <i>et al.</i> , 2002)
2,04	0,46	12	(PALOMO <i>et al.</i> , 1999)
3,57-4,23		5-15	(SATHONSAOWAPHAK <i>et al.</i> , 2009)
2,3	0,85	14	(RICKARD <i>et al.</i> , 2008)
1,6	-	8	(FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ <i>et al.</i> , 2004)
4,05-4,14	0,62-1,05	5 – 10 – 15	(CHINDAPRASIRT <i>et al.</i> , 2009)
2,63	-	4,17-6,81	(PANIAS <i>et al.</i> , 2006) (KOMNITSAS <i>et al.</i> , 2007)
3,3-4,5	0,8	5 – 10 – 15	(RATTANASAK <i>et al.</i> , 2009)
2,0-3,5	-	8 – 16	(HARDJITO <i>et al.</i> , 2004)
1,8-1,9	1,0	-	(BARBIERI <i>et al.</i> , 2010)

Fonte: Santa (2012)

3.2.1. Precursores

Diante do fato que alumina e sílica são amplamente encontrados na crosta terrestre, cerca de 75% da parte sólida da crosta terrestre (OSÓRIO, 2006), e de que teoricamente qualquer aluminossilicato pode geopolimerizar, muitos materiais podem ser utilizados como precursores. Wallah e Rangan (2006) ressaltam, no entanto, que apesar da grande disponibilidade de materiais ricos em sílica e alumina, alguns fatores como o custo, o tipo de aplicação e a demanda específica do produto final, são cruciais para determinar se o material pode ser utilizado como precursor. Os materiais que podem ser utilizados como precursores podem ser classificados em três classes (tabela 3.3). Em comum, todos os materiais são constituídos por altos teores de sílica e alumina reativas.

Tabela 3.3 – Classes de precursores de geopolímeros

Classes	Exemplos
Subprodutos de outras indústrias	Resíduos de mineração, escórias com baixo teor de cálcio, sílica de fumo, resíduos da indústria extrativa, cinzas volantes e alguns resíduos agroindustriais como cinzas de casca de arroz e bagaço de cana.
Pós naturais de aluminossilicatos reativos	Solo diatomáceo sedimentar formado a partir de esqueleto de microrganismos, vidro e tufo vulcânicos, gel de sílica de fontes termais ou ambiente ácido e argilas não ativadas termicamente.
Aluminossilicatos ativados	Argilas calcinadas em especial o metacaulim

Fonte: Adaptado de Weerd (2011)

A reatividade adequada dos materiais é essencial, e normalmente está associada a uma história térmica adequada, que proporcionou perda de água em sua constituição e coordenação do alumínio com o oxigênio. Caso contrário esse material deve ser submetido a um tratamento térmico de desidratação que o tornará mais reativo. (PINTO, 2004)

Entre os precursores destacam-se, as argilas calcinadas, em especial o metacaulim (PALOMO *et al.* 1999b, PEREIRA *et al.*, 2006 MAZZA, 2010, SANTA, 2012) e as cinzas volantes (PALOMO *et al.*, 1999a, FERNANDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2005, PALOMO *et al.*, 2009, DIAZ-LOYA *et al.*, 2011).

3.2.1.1. Argilas Calcinadas

De acordo com Weerdt (2011), as argilas são materiais com granulometria ultrafina, constituído de filossilicatos hidratados de alumínio ou silicatos de alumínio, com quantidades variáveis de ferro, magnésio, metais alcalinos ou alcalinos terrosos e outros cátions. A microestrutura é formada por folhas tetraédricas de sílica e octaédricas de alumina. A caulinita e a serpentina são exemplos de argilas com proporção de 1:1 enquanto a illita e a esmectita possuem a proporção de 2:1, onde a folha octaédrica de alumina fica entre duas folhas tetraédrica de sílica.

No processo de calcinação as argilas são submetidas a altas temperaturas, 500 a 850°C, sendo que além da água livre que evapora, ocorre um processo de desidroxilação, tornando o material amorfo e aumentando, assim, sua reatividade (DE SOUZA *et al.*, 2014). É também durante a calcinação que grande parte da alumina muda sua coordenação octaédrica para tetraédrica (Barnes e Bensted, 2002 e DE SOUZA *et al.*, 2014). Li *et al.* (2010), afirmam que as temperaturas se situam entre 650° e 800°C, variando de acordo com a cristalinidade e pureza da argila.

Segundo Provis e Van Deventer (2009), o caulim calcinado é conhecido como metacaulim, material que tem sido amplamente empregado no processo de geopolimerização. O nome metacaulim, segundo Silva (1993), origina-se da junção dos termos meta e caulim, sendo que meta significa mudança e caulim origina-se de *Kauling* que em tradução literal é o mesmo que colina alta, cujo nome seria referência a colina Jauchau, localizada no norte da China, de onde o material era retirado. Davidovits (1994) e De Souza *et al.* (2014) defendem que o caulim após a calcinação se torna mais reativo e apresenta propriedades pozolânicas. No entanto, além do processo de calcinação a composição química da argila também interfere na reatividade do material. Nesse sentido é importante ressaltar que os depósitos

de argilas são formados por uma mistura de diferentes argilas e além disso, naturalmente as argilas podem conter fases inertes como o quartzo (Weerd, 2011).

Por ser um material com inúmeras outras aplicações, como por exemplo aditivo mineral para concretos de cimento Portland, para a produção comercial de geopolímeros, outros materiais, como argilas misturadas ou impuras calcinadas, são de maior interesse, pelo baixo custo e grande disponibilidade (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Outro problema na produção de geopolímeros obtidos a partir de argila calcinada é a elevada superfície específica e forma irregular destas, ampliando a demanda por água. Com o processo de cura do geopolímero, essa água pode causar o encolhimento e craqueamento. Além disso, esses geopolímeros são propensos a apresentar eflorescências (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Segundo Hardjito e Rangan (2005), o metacaulim se destaca pela boa dissolução no meio alcalino e pelo fácil controle da razão Si/Al.

3.2.1.2. Cinzas volantes

As cinzas volantes são um subproduto de centrais elétricas. O material se origina da queima do carvão em caldeiras de fundo seco. A norma portuguesa NP EM 450 (1995) define cinzas volantes como um pó fino rico em sílica e alumina, composto por partículas esféricas, que possuem propriedades pozolânicas. Segundo Ahmaruzzaman (2010), foram produzidas, no mundo, 500 milhões de toneladas de cinzas volantes apenas no ano de 2010, sendo apenas 16% utilizadas.

Segundo Luke (2002), o processo que leva a obtenção das cinzas inicia-se com o carvão finamente moído sendo soprado para dentro de um incinerador, onde a temperatura atinge 1600°C. Como os depósitos de carvão contêm xisto, silito, arenito e minerais de argila, o carbono do material é queimado, no entanto essas impurezas muitas vezes não. Assim, após a combustão os gases são rapidamente

resfriados e há a formação de partículas vítreas esféricas, que são recolhidas via precipitação eletrostática. O tamanho médio das partículas é entre 7 a 12 μm .

Logo, a composição da cinza depende quase exclusivamente dos contaminantes inorgânicos presentes no carvão, sendo possível, segundo a norma ASTM C 618:2003, uma classificação segundo o teor de cálcio. Neste caso as cinzas volantes de baixo cálcio, classe F, são derivadas de antracito e carvão betuminoso, enquanto as de alto teor de cálcio, classe C, são derivadas de carvões ligníticos ou sub-betuminosos. Camões (2002) afirma que as cinzas classe C possuem propriedades aglomerantes, ao contrário das cinzas classe F. Hardjito e Rangan (2005) alertam que no caso das cinzas volantes é preciso um cuidado com o teor de cálcio, uma vez que altos teores podem interferir negativamente na geopolimerização e conseqüentemente na estrutura. Malhotra (1993) ressalta que a maior parte das cinzas volantes produzidas no mundo são da classe F.

O comportamento micro estrutural das cinzas volantes depende, além da composição química, do processo de resfriamento. Isso porque a maior parte do material é constituída de uma fase amorfa de vidro de aluminossilicatos, que é extremamente reativa. No entanto, devido ao resfriamento, há a formação também de materiais inertes como o quartzo (FERNÁNDEZ-JIMENEZ et al., 2006).

3.2.2. Ativadores

Como solução alcalina, os ativadores empregados são principalmente os hidróxidos e silicatos de metais alcalinos. No entanto, esses não são os únicos materiais que podem ser empregados. Provis e Van Deventer (2014) mencionam que em algumas aplicações são utilizados carbonatos de metais alcalinos ou sulfatos. E Phair e Van Deventer (2002) relatam o emprego de aluminato de sódio, para precursores com baixo teor de alumina, como a sílica geotérmica.

O hidróxido de sódio e o de potássio são os hidróxidos mais empregados como ativadores alcalinos. De acordo com Weerdt (2011), uma série de estudos tem sido desenvolvida utilizando hidróxido de cálcio como ativador alcalino para sistemas com alto teor de cálcio. Além disso, outros hidróxidos, como o hidróxido de lítio, de rubídio e de cério, são utilizados, porém, em menor número devido à disponibilidade (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

As soluções de hidróxido de sódio e de potássio, utilizadas como ativadores, são extremamente concentradas, com pH da solução maior que 13, o que implica em riscos à saúde de quem as manipula, uma vez que a mesma é corrosiva (DIAS, 2000). Além disso, dependendo do material a ser ativado, pode ser necessária cura térmica, o que pode inviabilizar diversas aplicações. Também, no processo de dissolução para formação das soluções concentradas há grande liberação de calor. No entanto são soluções menos viscosas do que as soluções de silicatos, resultando assim em uma melhor trabalhabilidade (PROVIS e BERNAL, 2014). As soluções de hidróxido alcalino também podem levar a eflorescências, em ambientes onde o material pode reagir com o CO₂ da atmosfera (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009).

A escolha entre NaOH ou KOH precisa levar em conta as características de cada um. O hidróxido sódio é menos expansivo, no entanto ele possui uma perda significativa de solubilidade em baixas temperaturas, levando até mesmo à precipitações. Além disso, o hidróxido de sódio tende a ser mais viscoso que o hidróxido de potássio (WEERDT, 2011).

De acordo com Provis e Bernal (2014), também para as soluções de silicatos as mais empregadas são as de sódio ou potássio como cátion alcalino. Devido a presença do monômero de sílica Si(OH)₄, essas soluções alcalinas proporcionam um maior nível de alcalinidade, sendo possível o emprego de pH um pouco mais

baixo, o que torna a solução irritante, mas não corrosiva, diminuindo assim os riscos à saúde. No entanto, Criado *et al.* (2007) alertam que as soluções de silicatos alcalinos são responsáveis por uma menor formação de fases zeolíticas, em comparação com ativadores de hidróxido alcalino.

Davidovits (2013) afirma que compostos de potássio podem atingir o dobro da resistência mecânica a compressão que compostos de sódio, sendo indicado pelo autor a utilização preferencial do silicato de potássio como ativador alcalino.

3.2.3. Propriedades

De forma geral os ligantes geopoliméricos se comportam de forma semelhante a cerâmicas e alguns materiais rochosos, com estrutura particularmente semelhante a zeólitas e feldspatóides (OSÓRIO, 2006). Após o endurecimento, os geopolímeros se apresentam como materiais de alta resistência mecânica à compressão (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997, PALOMO *et al.*, 2004, DUXSON *et al.*, 2007), atingindo resistências à compressão de 50 a 150 MPa (OSÓRIO, 2006), especialmente nas primeiras idades (HARDJITO e RANGAN, 2005, DAVIDOVITS, 2013), sendo que 70 % da resistência final é alcançada nas primeiras horas (PINTO, 2004 e DAVIDOVITS, 2002). Bigno (2008), trabalhando com pastas produzidas a partir de resíduos agrícolas e agroindustriais, obteve resistências entre 25 e 30 MPa em 24 horas, atingindo até aproximadamente 60 MPa com 28 dias. Thomaz (2000), trabalhando com concretos produzidos com metacaulim obteve 59 MPa também aos 28 dias. Silva (2006) trabalhando com pastas de metacaulim encontrou valores de aproximadamente 29 MPa em 24 horas, 51 MPa em sete dias e 55 MPa em 28 dias.

Pinto (2004) obteve um módulo de elasticidade para cimentos geopoliméricos, produzidos a partir de metacaulim, inferior ao módulo de elasticidade de cimentos

Portland de mesma resistência mecânica. Hardjito *et al.* (2005) atribui a menor rigidez ao tipo de agregado e afirma que o módulo de elasticidade dos ligantes geopoliméricos é equivalente ao do cimento Portland. Kunhal Shrotri *et al.* (2005) e Kirschner *et al.* (2004) confirmam os resultados de Pinto (2004), encontrando baixa rigidez nos materiais estudados. No que se refere ao coeficiente de Poisson, Osório (2006) encontrou valores extremamente próximos aos encontrados para cimento Portland de elevada resistência.

A durabilidade dos geopolímeros é justificada devido à elevada estabilidade química e estrutura zeolítica amorfa do material. O tempo de vida útil do material ainda não foi plenamente estabelecido. A pirâmide de Djoser, com idade estimada em mais de 4.700 anos é apontada como construída com esse material (OSÓRIO, 2006).

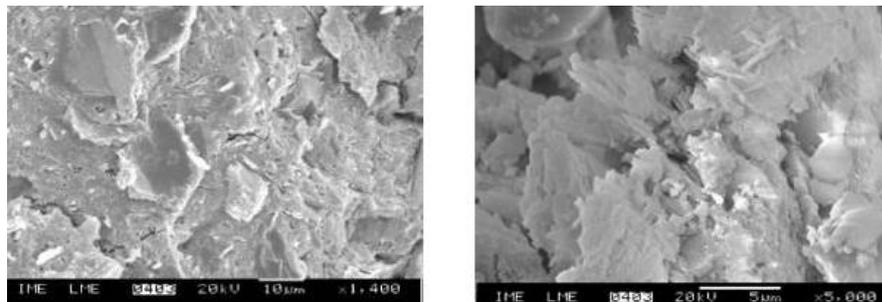


Figura 3.5 – MEV apresentando microestrutura massiva e monofásica (a) 1400 x e (b) detalhe ressaltado a compacidade da matriz (5000 x)

Fonte: Silva *et al.* (2002)

Silva *et al.* (2002) ao observarem cimentos geopoliméricos via microscopia eletrônica de varredura (MEV) constataram que os cimentos geopoliméricos são formados por uma microestrutura massiva, onde não é possível observar uma morfologia definida (figura 3.5). Duxson (2006), observando o material por meio de microscopia eletrônica de transmissão notou o caráter nanométrico da cristalinidade do material, com partículas de 5 nm. Lima (2004) e Blackford *et al.* (2007)

complementam que os geopolímeros obtidos por meio da ativação de metacaulim são descritos como uma estrutura uniforme de partículas esféricas, de no máximo 50 nm, ligadas entre si.

Davidovits (1991) afirma que, independente dos precursores utilizados, quando a geopolimerização ocorre a temperatura ambiente o material é caracterizado por um difratograma de raios-x com um halo difuso em torno de $2\Theta = 27-29^\circ$ (figura 3.6). Com distância interplanar semelhante as de zeólitas como a analcima, filipsita e leucita. No entanto, apesar da semelhança apontada pelo autor, as dificuldades de análise de sólidos amorfos por difração de raios-x (DRX) terminam por inviabilizar o estudo de geopolímeros pela técnica.

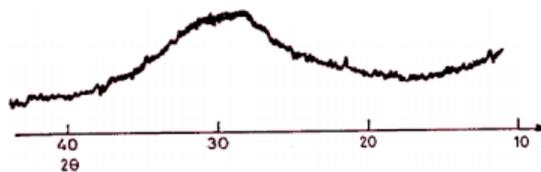


Figura 3.6 – Difratogramas de raios-x mostrando halo difuso de um geopolímero

Fonte: Davidovits (1991)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método adequado para avaliação da estrutura amorfa presente nos geopolímeros. O método baseia-se nas diferentes frequências de absorção para determinação do arranjo atômico e dos grupos funcionais presentes, sendo possível, pela diferença nas frequências de absorção entre o precursor e o geopolímero, a identificação das transformações que ocorrem após a síntese do material (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). No entanto, Pinto (2004) alerta que apesar de promissora a técnica de FTIR ainda não possui catálogo completo de compostos inorgânicos, dificultando a análise de resultados.

Catauro *et al.* (2015) afirmam que as bandas observadas de 450-470 cm^{-1} são típicas da vibração de dobramento Si-O-Si. Provis e Vand Deventer (2009) e Davidovits (2008) complementam que as bandas encontradas de 460-469 cm^{-1} são características da vibração de dobramento no plano de Si-O e do dobramento das ligações de Al-O. Pequenas bandas observadas a aproximadamente 530 cm^{-1} são atribuídas ao dobramento fora do plano de espécimes de Si-O (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Segundo Provis e Van Deventer (2009) bandas intensas no intervalo entre 520 e 610 cm^{-1} que podem inclusive encobrir a banda de 530 cm^{-1} , são característicos da hematita. Davidovits (2008) e Catauro *et al.* (2015) atribuem a presença da banda de 800-500 cm^{-1} a vibração de dobramento Si-O-Al. Provis e Van Deventer (2009) afirmam que o grupo funcional AlO_2 é identificado pela presença de bandas em torno de 680 cm^{-1} . Percival *et al.* (1974) defendem que as vibrações nas regiões 693-710, 752-760 e 1010-1110 cm^{-1} são características das ligações Si-O. Davidovits (2008) completa que a presença da banda em aproximadamente 694 cm^{-1} à vibração simétrica de estiramento Si-O, a banda em aproximadamente 798 cm^{-1} à vibração de estiramento do Al-O em coordenação IV e a banda em 840 cm^{-1} à vibração de dobramento do Si-OH. Provis e Van Deventer (2009), acrescentam que as vibrações de estiramento em 850 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de Si-OH ou Al-OH. Ainda de acordo com Provis e Van Deventer (2009) bandas fracas em 864 cm^{-1} indicam a presença do silicato e/ou do aluminossilicato dissolvido originados do material precursor. Percival *et al.* (1974) afirmam que as vibrações encontradas nos intervalos de 915-920 cm^{-1} são características das ligações Al-OH. Davidovits (2008) e Catauro *et al.* (2015), complementam que essa banda é característica da vibração de estiramento do Al-OH em coordenação VI. O processo de reorganização sofrido pelo aluminato ou silicato que ocorre durante a síntese e resulta em Si-O-Si ou Al-O-Si é observado pela vibração assimétrica de estiramento de 950 a 1200 cm^{-1} , sendo que a posição da banda principal de estiramento Si-O-Si ou Al-O-Si fornece informações sobre o comprimento e o ângulo das ligações presentes na rede de silicato (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Davidovits (2008), analisando dentro da faixa mencionada por Provis e Van Deventer (2009), atribui a banda em aproximadamente 1008 cm^{-1} à

vibração assimétrica de Si-O ou Al-O e a banda entre 1080 a 1100 cm^{-1} à vibração simétrica Si-O. Catauro *et al.* (2015), acrescenta que a banda de 1080-1050 cm^{-1} é atribuída a vibração assimétrica de estiramento do Si-O-Si. Provis e Van Deventer (2009), ressaltam que as bandas em torno de 1088 cm^{-1} são como uma impressão digital da matriz geopolimérica e definem a extensão da geopolimerização. Por fim água de hidratação pode ser observada devido bandas de 3450-1650 cm^{-1} (CATAURO *et al.*, 2015) e grupos de hidroxilas originárias do caulim devido a presença de bandas de 3500-4000 cm^{-1} (CATAURO *et al.*, 2015 e PERCIVAL *et al.*, 1974).

A técnica de RMN no estado sólido permite a observação de fases amorfas e cristalinas nos materiais. Informações estruturais podem ser obtidas pela avaliação dos sinais quanto ao deslocamento químico e largura dos sinais (DAVIDOVITS, 1991). No caso dos geopolímeros são observados núcleos de ^{27}Al e ^{29}Si . As faixas de deslocamento químico compreendem respectivamente: 0 a 80 ppm para o ^{27}Al e -50 a -80 ppm para ^{29}Si (ENGELHARDT e MICHEL, 1987). São usadas as nomenclaturas: q^n (nSi), onde q é o Al central e n o número de Si que estão ligados a ele e Q^n (mAl), onde Q é o Si central das unidades tetraédricas, n o número de Si que o cercam e m o número de Al (ENGELHARDT e MICHEL, 1987).

Cada sinal referente à uma faixa indica a estrutura do geopolímero. Assim nos espectros de ^{27}Al , alumínio com coordenação octaédrica (Al (VI)) são observados na faixa entre 0 e 20 ppm, alumínio com coordenação tetraédrica (Al (IV)) são observados entre 50 e 90 ppm e existe uma faixa intermediária de sítios de alumínio pentaédricos (Al (V)) entre 30 e 40 ppm, que é uma fase metaestável, altamente reativa (DE SOUZA *et al.*, 2014 e FERNANDEZ, MARTIRENA e SCRIVENER 2011). Após o processo de geopolimerização o pico é esperado uma maior organização tetraédrica do alumínio (LECOMTE *et al.*, 2003 e DUXSON, 2007). Isso devido ao ambiente altamente alcalino presente na geopolimerização, sendo um processo amplamente observado em sistema de zeólitas (Duxson, 2007).

Na figura 3.7 a é possível observar o espectro do ^{27}Al esperado para geopolímeros obtidos a partir de metacaulim, segundo Davidovits (1991).

Quanto ao ^{29}Si , após a calcinação do caulim o material passa a exibir um espectro com um único componente alargado a cerca de -100 ppm, isso devido à baixa cristalinidade e a posição de Si cercado por 4 Si. Davidovits (1991), defende que nos geopolímeros obtidos através de metacaulim a banda a alargada observável na figura 3.7b indica a presença de todas as cinco espécies de silício e é comparável a presente no silício tetraédrico de géis de zeólitas antes da cristalização.

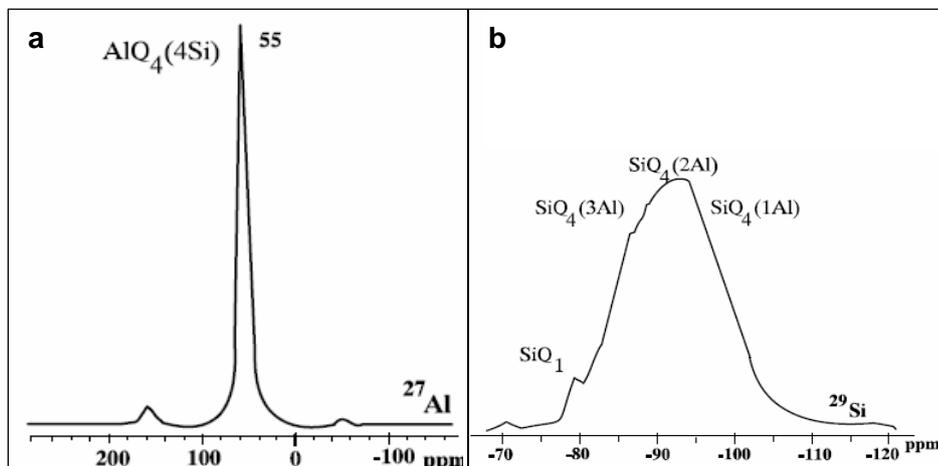


Figura 3.7 – Espectro de geopolímero obtido a partir de metacaulim (a) ^{27}Al e (b) ^{29}Si

Fonte: Davidovits (1991)

A densidade de geopolímeros obtidos a partir de metacaulim, segundo Pereira *et al.* (2007), está situada na faixa de 1,38 a 1,47g/cm³. As baixas porosidade e permeabilidade favorecem a alta durabilidade do material (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997 e SHI, 1996) sendo o mesmo considerado com significativa resistência ao ataque por ácidos (DAVIDOVITS, 2013, VAN JAARSVELD *et al.*, 1997, DUXSON *et al.*, 2007, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.* 2006b, TORGAL; JALALI, 2010). Após quatro semanas imersas em solução a 5% de ácido sulfúrico e clorídrico, amostras

apresentaram perdas de massa de 7% e 6%, respectivamente (DAVIDOVITS, 1990).

No que se refere às reações do tipo álcalis-agregado o material apresenta ausência de expansões. Isso pode ser justificado pois os álcalis são fixados na estrutura (DAVIDOVITS, 1991 e JIMENEZ, 2009). No entanto Li *et al.* (2010), defendem a presença de pequenas expansões quando comparado aos produtos obtidos a partir do cimento Portland. Thomaz (2000) analisou por microscopia eletrônica de varredura a interface da matriz geopolimérica com o agregado, não sendo detectada uma zona de transição.

Além disso, os ligantes geopoliméricos apresentam bom desempenho frente a ciclos de gelo-desgelo (BORTNOVSKY, 2007) perdendo cerca de 30% de sua resistência após 150 ciclos (DOLEZAL *et al.*, 2007). Eles também são considerados materiais não combustíveis com estabilidade até 1250°C (DAVIDOVITS, 1994) e que não apresentam comportamento explosivo (TORGAL; JALALI, 2010). Esses materiais também possuem baixa condutividade térmica e resistência ao fogo (DUXSON *et al.* 2007 e KRIVENKO; GUZIY, 2007). Torgal e Jalali (2010) afirmam que o material atende os requisitos da República Checa para ser empregado como material antifogo.

No estado fresco os geopolímeros possuem alta viscosidade, o que evita a segregação das partículas, mas não inviabiliza a moldagem. A viscosidade é considerada diretamente proporcional a concentração dos álcalis na mistura (VAN JAARSVEL e VAN DEVENTER, 1999 e CHINDAPRASIRT *et al.*, 2007). O tempo de pega varia de 2 a 5 horas, sem prejuízo da resistência à compressão (PALOMO *et al.*, 2004), sendo controlado a partir da sequência de adição do precursor e ativador (DAVIDOVITS, 1982) e da dosagem de sílica e ativador (VAN JAARSVEL *et al.* 1997 e DUXSON *et al.*, 2007).

No que se refere às questões ambientais, Cunha (2013) afirma que como para fabricação da matéria prima são necessárias temperaturas em torno de 600°C há baixa emissão de CO₂. Davidovits (2002) estima que para a produção de 1 (uma) tonelada de cimento geopolimérico seja emitida 0,182 tonelada de CO₂. Além disso, podem ser empregados como matéria prima resíduos de minas e subprodutos industriais (TORGAL; JALALI, 2010). O material também apresenta bons resultados na imobilização de metais pesados (TORGAL; JALALI, 2010) e elementos radioativos, sendo inclusive uma das técnicas com melhor custo-benefício (HERMANN *et al.*, 1999).

Torgal *et al.* (2005) e Osório (2006), citam que o custo de fabricação do geopolímero pode ser um obstáculo à ampla utilização do material. O custo por MPa do cimento geopolimérico é cerca de 8% mais caro que o do cimento Portland de alta resistência. Apesar de que quando levado em conta o benefício apresentado, o material se torna competitivo, uma vez que é possível reduzir o consumo de aço em 50% e o consumo de material em 33%, por meio da redução de seções. Além do exposto, Davalos (2012), ressalta que o custo também pode ser reduzido ao se analisar a estrutura a longo prazo, devido a durabilidade superior do material, quando comparado ao cimento Portland.

3.2.4. Aplicações

Como já exposto as propriedades dos geopolímeros podem variar significativamente, uma vez que o resultado final depende das características da matéria prima do precursor e do tipo e concentração do ativador (TORGAL; JALALI, 2010). Osório (2006) acrescenta que a utilização de resíduos ou argilas para a produção do geopolímero proporciona um aumento na variabilidade das propriedades finais do material, sendo que pequenas variações nas concentrações de Si e Al afetam significativamente suas propriedades (DE SILVA, 2007). Portanto

é possível produzir geopolímeros com diversas características para atender demandas específicas.

Osório (2006), afirma que é possível a utilização dos ligantes geopoliméricos puros ou acrescidos de agregados, aditivos, adições e combinados com armaduras, podendo ser empregados na indústria de moldes, plásticos, aeronáutica, automobilística e construção civil. Na construção civil o material pode ser utilizado para proteção ao fogo, recuperação de estruturas, recuperação de solos, imobilização de resíduos tóxicos ou radioativos, pré-moldados e estruturas em geral. Davidovits (2002), acrescenta a utilização para reparação de rodovias e projetos de infraestruturas.

No Brasil a Wincret Designer Concrete Products Ltda (nome fantasia Geo-Pol) desenvolve peças arquitetônicas, blocos pré-moldados e realiza recuperação de pavimentos com cimento geopolimérico. Destacando-se entre as obras realizadas pela empresa a recuperação do pavimento do aeroporto de Garulhos em São Paulo. Sonafrank (2010) afirma que em países como Canadá, Austrália e outros da Europa, o material é utilizado para reparação de rodovias e ferrovias, peças pré-fabricas, infraestrutura e outros. Em 2013, o Instituto de Mudança Global da Universidade de Queensland inaugurou o primeiro prédio totalmente construído com geopolímero, composto por 33 painéis pré-moldados de concreto geopolimérico.

Davidovits (1991) defende que baixas razões molares de silício e alumínio podem ser utilizadas para a produção de tijolos e peças cerâmicas, uma vez que resulta em materiais com estrutura tridimensional rígida. Por outro lado, altas razões molares de silício e alumínio produzem materiais capazes de resistir ao fogo e ao calor. A figura 3.8 indica possíveis usos de acordo com a composição química.

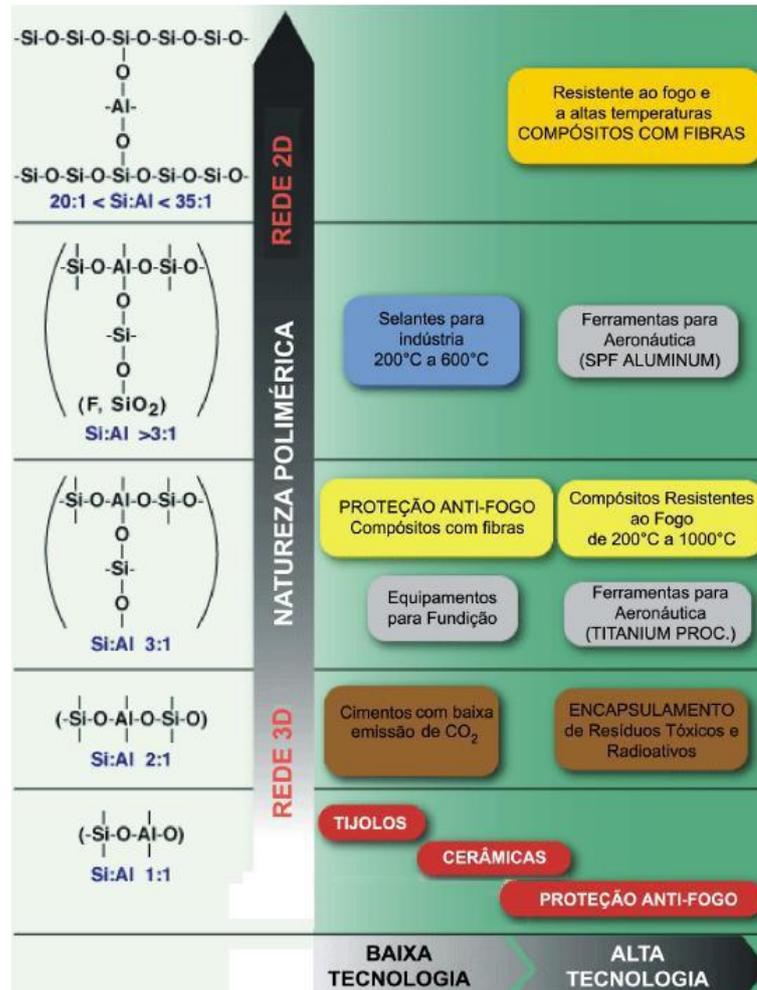


Figura 3.8 – Aplicações em função da relação Si:Al

Fonte: Pinto (2004)

3.3. Cimentos geopoliméricos

Segundo Davidovits (2013), os cimentos geopoliméricos são os sucessores do cimento Portland. Os concretos produzidos com cimentos geopoliméricos possuem uma cura rápida e alcançam resistência em 24 horas equivalente à resistência final daqueles à base de cimento Portland. No que se refere à interação entre aglomerante e agregado, o risco da ocorrência de reação álcali agregado é afastado e o material consegue formar uma forte ligação com a rocha.

Em algumas situações pode haver uma confusão entre os termos cimento geopolimérico e concreto geopolimérico. Neste aspecto o cimento geopolimérico é um aglomerante, que pode ser acrescido de agregados e produzir tanto argamassas como concretos. O concreto já é o material compósito. Comercialmente encontramos tanto o cimento como o concreto. No Reino Unido, a Banah UK, comercializa o banah-Cem™, cimento geopolimérico, na Austrália a Zeobond comercializa o E-crete™, concreto geopolimérico (DAVIDOVITS, 2013). No Brasil a Wincret Designer comercializa tanto o cimento GP como o Microconcreto GP-E. Pinto (2004) acrescenta, as fábricas de cimento geopolimérico presentes, nos Estados Unidos: Lone Star, Pyrament, Metamax; na França: Geopolymer; Alemanha: Tollit e na Nova Zelândia: MetaMax.

Segundo Davidovits (2013), os cimentos geopoliméricos podem ser divididos nas seguintes categorias:

Cimento geopolimérico à base de escória: para a produção deste é utilizado metacaulim, escória de alto forno e silicato alcalino. O primeiro cimento geopolimérico, o Pyrament, é considerado desse tipo.

Cimento geopolimérico à base de rochas: este tipo é um aprimoramento do anterior, onde uma proporção do metacaulim é substituída por tufos vulcânicos, melhorando as propriedades e as emissões de CO₂. São componentes deste tipo de cimento: metacaulim, escória de alto forno, tufos vulcânicos (calcinados ou não), resíduos de minas e silicato alcalino.

Cimento geopolimérico à base de cinzas volantes: o primeiro cimento deste tipo foi desenvolvido por Silverstrim *et al.* (2004) e patenteado sob US 5601643, sendo intitulado como “Cinzas volantes material de cimento e método para fabricar um

produto”. Esse tipo se divide em outros dois: cinzas álcali-ativadas e escória/cinza volante.

Cimento geopolimérico à base de Ferro-sialato: material com propriedades análogas aos do à base de rocha, sendo sua única diferença a utilização de elementos com teor de óxido de ferro.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi de natureza experimental e consistiu na síntese e caracterização de pastas confeccionadas com o cimento geopolimérico GP, metacaulim Metafort P, Metacaulim HP Ultra e ativadores: comercial e misto de hidróxido e silicato de potássio. Também foram caracterizados os precursores utilizados para a confecção das pastas.

4.1. Materiais

Para a confecção das pastas geopoliméricas foram utilizados o cimento geopolimérico GP, comercializado e fornecido pela Wincret Designer Concrete Products LTDA, na forma de precursor (P) e ativador em solução (G); metacaulim Metafort P (S) comercializado e fornecido, pela SIBELCO South América; Metacaulim HP Ultra (B) comercializado e fornecido, pela Metacaulim do Brasil; silicato de potássio (K_2SiO_3) comercializado e fornecido pela Diatom Mineração LTDA e hidróxido de potássio (KOH) comercializado pela Neon Comercial LTDA. A água a ser utilizada para a preparação da solução ativadora foi a potável fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA MG.

A tabela 4.1 apresenta os materiais empregados (ativadores e precursores), as siglas utilizadas para identificar as pastas produzidas e os respectivos fornecedores dos materiais empregados. E as tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as especificações dos ativadores silicato de potássio e hidróxido de sódio, respectivamente, disponibilizadas pelos fornecedores. As únicas características do ativador comercial fornecidas pela Wincret Designer Concrete Products LTDA é que o material possui um pH alcalino de aproximadamente 14 e é composta por silicato solúvel, sílica amorfa e água. As demais especificações técnicas desta solução não foram fornecidas por serem consideradas sigilo industrial.

Tabela 4.1 – Materiais e fornecedores

Sigla	Precursor	Ativador
PG	Cimento GP - Wincret Designer Conc. Prod. (P)	Solução do Cimento GP - Wincret Designer Concrete Products Ltda (G)
SG	MetaFort P – SIBELCO South America (S)	
BG	Metacaulim HP Ultra – Metacaulim do Brasil (B)	
PM	Cimento GP - Wincret Designer Conc. Prod. (P)	Solução ativadora mista (2:1) composta por silicato de potássio (K_2SiO_3) e hidróxido de potássio (KOH) (M)
SM	MetaFort P – SIBELCO South America (S)	
BM	Metacaulim HP Ultra – Metacaulim do Brasil (B)	

Fonte: Autora (2015)

Tabela 4.2 – Especificações do silicato de potássio

Características

K₂O (%)	11,0 – 14,5
SiO₂ (%)	25,0 – 29,0
Umidade (%)	56,5 – 64,0
Densidade (g/l)	1,37 – 1,41
Viscosidade (Cp)	400 – 1300

Fonte: Diatom Mineração LTDA (2015)

Tabela 4.3 – Especificações do hidróxido de potássio

Hidróxido de Potássio P.A.

Teor	85,09%
Ferro (Fe)	10 ppm
Aparência	Lentilha branca
Cloro (Cl)	0,01%
Sódio (Na)	0,2%
Sulfato (SO₄)	0,01%

Fonte: Neon Comercial LTDA (2015)

4.2. Métodos

O organograma da figura 4.1 ilustra o procedimento experimental. A confecção, moldagem e caracterização mecânica das pastas geopoliméricas teve como base as normas de referência do cimento Portland, informações da literatura e orientações técnicas do fabricante, devido à ausência de normatização específica.



Figura 4.1 - Representação esquemática das etapas do trabalho

Fonte: Autora (2015)

As atividades foram desenvolvidas no laboratório de Resistência dos Materiais da Faculdade Alis de Bom Despacho, no Centro de Microscopia da UFMG, no Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais / Centro de Nanociência, Nanotecnologia e Inovação – LASMAT / CeNano²I da UFMG e em laboratórios dos Departamentos de Química e de Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET. Um dos ensaios, o de ressonância magnética nuclear (RMN), devido à disponibilidade de equipamento, foi realizado no Federal Institute for Materials Research and Testing - BAM em equipamento de 14,1 Tesla.

4.2.1. Soluções ativadoras

Como ativadores alternativos foram escolhidos o hidróxido de potássio e silicato de potássio (PALOMO *et al.*, 1999, PROVIS e VAN DEVENTER, 2009, PROVIS e BERNAL, 2014). O hidróxido de potássio está disponível no mercado, na forma de lentilhas com 85,09 % pureza e o silicato de potássio está disponível na forma de solução. A solução de hidróxido de potássio de 10 mol foi preparada com antecedência de 24 horas, de forma a garantir o resfriamento da mesma, uma vez que no processo de produção ocorre uma reação exotérmica que eleva a temperatura do sistema. A solução ativadora alternativa utilizada foi uma solução mista de hidróxido e silicato de potássio na proporção em massa de 1:2. A solução comercial é disponibilizada pronta para o uso pela Wincret Designer Concrete Products LTDA.

4.2.2. Caracterização física e química dos precursores

Os precursores foram analisados por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) fusão com tetraborato de lítio, para determinação semi quantitativa

dos óxidos presentes. A análise foi realizada pela SGS GEOSOL Laboratórios Ltda.. A finura do precursor foi avaliada por espalhamento do feixe de laser.

Os precursores também foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, espectroscopia de difração de raios-X (DRX) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para se estudar a estrutura e a natureza amorfa/cristalina.

4.2.3. Produção de pastas geopoliméricas

Devido aos testes preliminares, realizados com base na informação dos fabricantes e literatura (TORGAL; JALALI, 2010, SUMAJOW; RANGAN, 2006 e PINTO *et al*, 2002), optou-se pela produção de pastas obedecendo à relação, em massa, 1:1, sendo 1 de pó precursor para 1 de solução ativadora (solução alternativa ou comercial). Obedecendo indicações da literatura e do fabricante o pó precursor foi homogeneizado manualmente com a solução ativadora já homogeneizada. Foram preparadas 2 pastas de cada precursor: 1 com a solução ativadora comercial e outra com a solução ativadora alternativa.

Após a mistura por quatro minutos, a pasta geopolimérica foi lançada em camada única em moldes cilíndricos de 25 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento, sendo realizado o adensamento por mesa vibratória por 4 minutos, para evitar a formação de bolhas gasosas. Foram moldados 3 corpos de prova de cada condição para cada idade, totalizando 72 corpos de prova, conforme a tabela 4.4.

Imediatamente após a moldagem, os corpos de prova foram etiquetados, protegidos com plástico filme e submetidos à cura a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, até o momento de serem submetidos aos ensaios de

compressão. Em todas as idades os corpos de prova, após a cura, foram pesados e tiveram suas dimensões aferidas de forma a avaliar sua densidade e perda de massa. Para aferição das dimensões foi utilizado um paquímetro digital marca Pantec com precisão de 0,01mm e uma balança com precisão de 0,001g da marca Bel Engineering modelo Mark 160.

Tabela 4.4 – Corpos de prova

Tipo de Mistura			Idades			
Precursor	Ativador	Sigla	6h	24h	7d	28d
Precursor do Cimento Geopolimérico GP	Solução do Cimento geopolimérico GP	PG	3	3	3	3
Metafort P	Solução do Cimento geopolimérico GP	SG	3	3	3	3
Metacaulim HP Ultra	Solução do Cimento geopolimérico GP	BG	3	3	3	3
Precursor do Cimento Geopolimérico GP	Silicato e hidróxido de potássio	PM	3	3	3	3
Metafort P	Silicato e hidróxido de potássio	SM	3	3	3	3
Metacaulim HP Ultra	Silicato e hidróxido de potássio	BM	3	3	3	3

Fonte: Autora (2015)

4.2.4. Caracterização das pastas

As pastas geopoliméricas foram caracterizadas quanto a trabalhabilidade, composição química, às fases, estrutura do arranjo atômico, massa específica, índice de retração e comportamento mecânico.

A trabalhabilidade foi avaliada de forma qualitativa, uma vez que essa grandeza é muito mais subjetiva do que física (Bauer, 2013). Foi observado, após a homogeneização, a facilidade com que as pastas foram moldadas e a consistência aparente.

Os elementos das pastas foram analisados por meio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais / Centro de Nanociência, Nanotecnologia e Inovação – LASMAT / CeNano²I da UFMG, sendo utilizado o método EZSCAN long (método qualitativo) em pastilhas produzidas utilizando a proporção de g/g (amostras / ácido bórico PA).

As fases presentes, a estrutura do arranjo atômico e a pesquisa sobre a formação de zeólitas nas pastas produzidas foram avaliadas por RMN, DRX e FTIR (uma vez que, segundo a literatura (DAVIDOVITS, 2013; PINTO, 2006 e YAO *et al.* 2009), a organização estrutural é prioritariamente amorfa). A microestrutura foi analisada também, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As análises por FTIR foram realizadas no equipamento Nicolet 6700 – Thermo Scientific, modo DRIFTS – Reflectância Difusa, que abrange a faixa de 4000 – 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , número de varreduras 64. As amostras em pó foram

misturadas com KBr seco e colocadas em estufa por 12h a 110 +/-2° C na proporção em massa 1:100, amostra: KBr.

Os ensaios por DRX foram realizados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 com tubo metálico de cobre, ângulo de varredura de 10° a 120° e passo de 0,02 s⁻¹.

Para os ensaios de RMN no estado sólido foram utilizados os equipamentos Bruker, modelo Avance 600 MHz, com campo de 14,1 Telsa, observando ²⁷Al a 156,38 MHz, por análises de pulsos simples com rotação no ângulo mágico, em rotores de 4 mm, girando a 13,5 kHz, tempo de repetição 15 s, 16 varreduras e pulso de 2,3 µs. Os ensaios observando ²⁹Si foram realizados no equipamento Bruker, modelo 400 DSX, com campo de 9,4 Telsa e frequência de 79,49 MHz, usando técnicas de pulso simples com rotação no ângulo, em rotores de 7 mm, girando à 6,5 kHz, tempo de repetição de 900 s, 24 varreduras e pulso de 8 µs. Também foram realizados ensaios de polarização cruzada com rotação no ângulo mágico, sendo nestes casos: tempo de repetição de 2 ms, 512 varreduras e pulso de 12,2 µs. Tanto as pastas geopoliméricas quanto os precursores foram analisados nas mesmas condições. Esses ensaios foram realizados no Federal Institute for Materials Research and Testing – BAM.

A determinação da morfologia das fases presentes foi realizada por fotomicrografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FIB – Quanta FEG 3D FEI do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. As amostras foram metalizadas com carbono e operadas à alto vácuo para o ensaio.

A densidade e a perda de massa das pastas foram determinadas por meio de pesagem e da aferição das dimensões dos corpos de prova antes e durante os diferentes tempos de cura de acordo com a norma NBR 9778 (ABNT, 2005).

O comportamento mecânico das pastas foi avaliado por meio da resistência mecânica a compressão de acordo com a norma NBR 5739 (ABNT, 2007) com idade de 6 e 24 horas, 7 e 28 dias. O ensaio foi realizado no Laboratório de Resistência dos Materiais da Faculdade Alis de Bom Despacho, o equipamento utilizado foi uma prensa hidráulica manual com indicador digital simples da marca Solotest, com capacidade para 100 tf.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados em dois blocos: caracterização dos precursores e caracterização das pastas.

5.1. Caracterização físico-química dos precursores

A granulometria dos materiais precursores foi avaliada através da técnica de espalhamento de feixe de laser. As curvas da distribuição granulométrica das partículas presentes nas amostras P, S e B. podem ser observadas nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3, respectivamente. Por meio das curvas é possível aferir o diâmetro médio dos grãos, que na amostra P é de 16,27 μm , na amostra S de 12,04 μm e na amostra B é 23,52 μm . No trabalho de Vargas *et al.* (2006) o material ativado possuía partículas com tamanho médio de 29,21 μm , tamanho condizente com o dos materiais empregados aqui. Konmitsas *et al.* (2007) defendem a importância do tamanho das partículas, uma vez que quanto menor elas forem maior será a extensão da dissolução do aluminossilicato e portanto, mais eficiente a geopolimerização, o que indicaria serem os resultados aqui obtidos adequados para a produção de pasta geopoliméricas.

Outro aspecto importante que pode ser observado nas curvas granulométricas é a distribuição do tamanho das partículas, o que afetaria a reologia das pastas (Pileggi e Pandolfelli, 1999). No caso das amostras P e S é possível notar uma graduação uniforme, enquanto na amostra B há maior diversidade de distribuição granulométrica (tabela 5.1). Na amostra P, 50% das partículas são menores que 10,26 μm e 90% menor que 40,29 μm . A amostra S possui valores semelhantes com 50% do material com diâmetro menor que 7,42 μm e 90% menor que 30,29 μm . A amostra B possui partículas um pouco maiores: 50% menor que 19,35 μm e 90% menor que 50,78 μm . No trabalho de Fernández-Jiménez *et al.* (2005) foram

selecionadas cinzas que possuíam 50% das partículas menores que 10 μm e 90% menores 45 μm . Observa-se que apenas o precursor B possui partículas ligeiramente maiores que o utilizado por Fernández-Jiménez *et al.* (2005).

Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica

Sigla	Material	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
P	Pó do Cimento GP - Wincret Designer Concrete Products Ltda	16,27	10,26	40,29
S	MetaFort P – SIBELCO South America	12,04	7,42	30,29
B	Metacaulim HP Ultra – Metacaulim do Brasil	23,52	19,35	50,78

Fonte: Autora (2015)

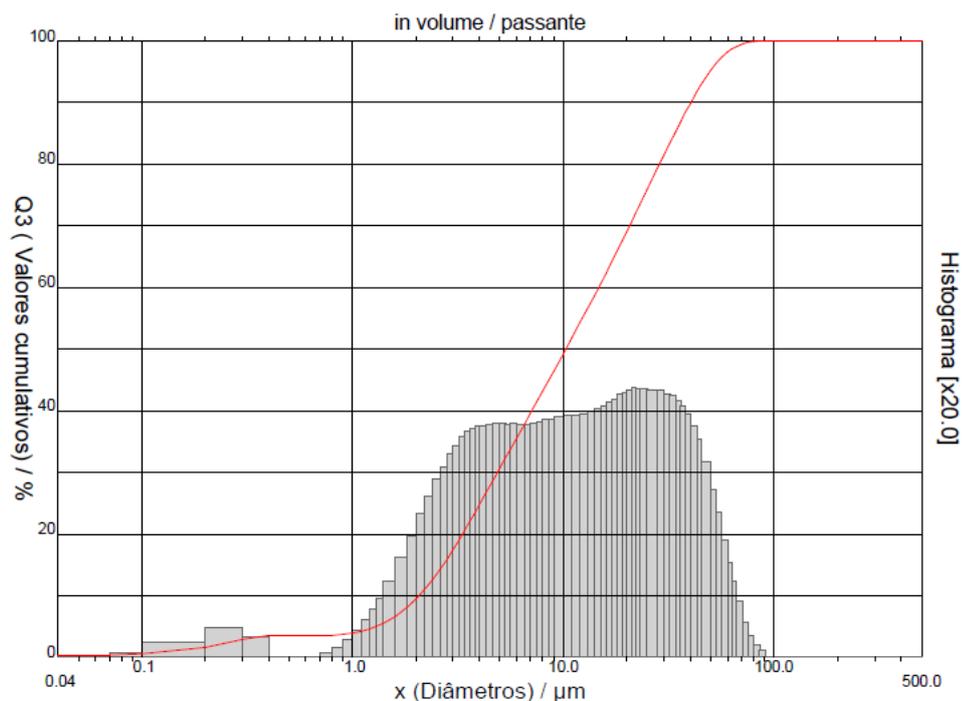


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica da amostra P

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

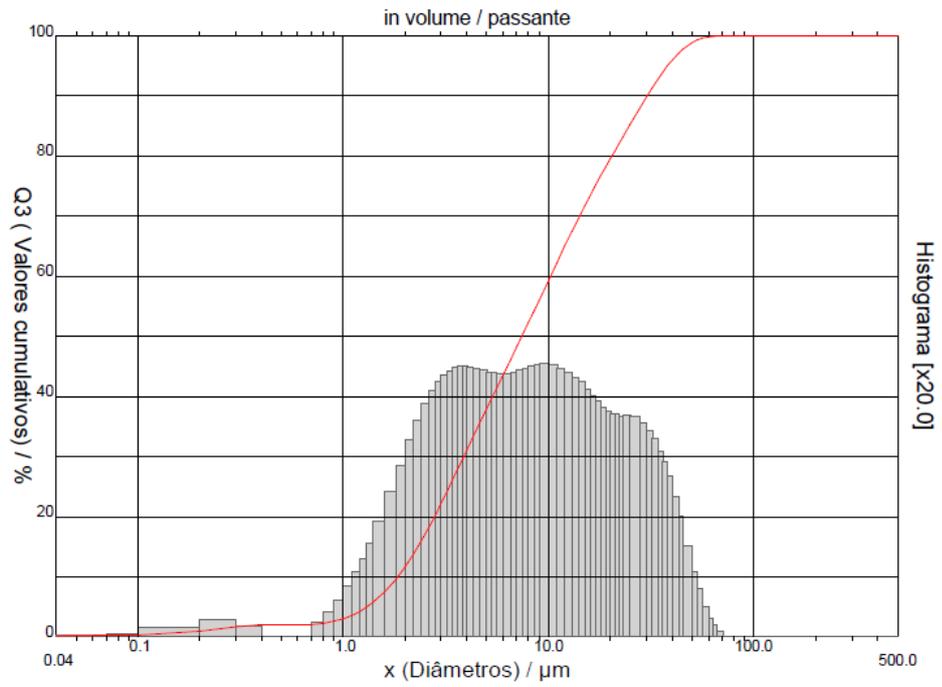


Figura 5.2 – Distribuição granulométrica da amostra S
 Fonte: Dados da pesquisa (2015)

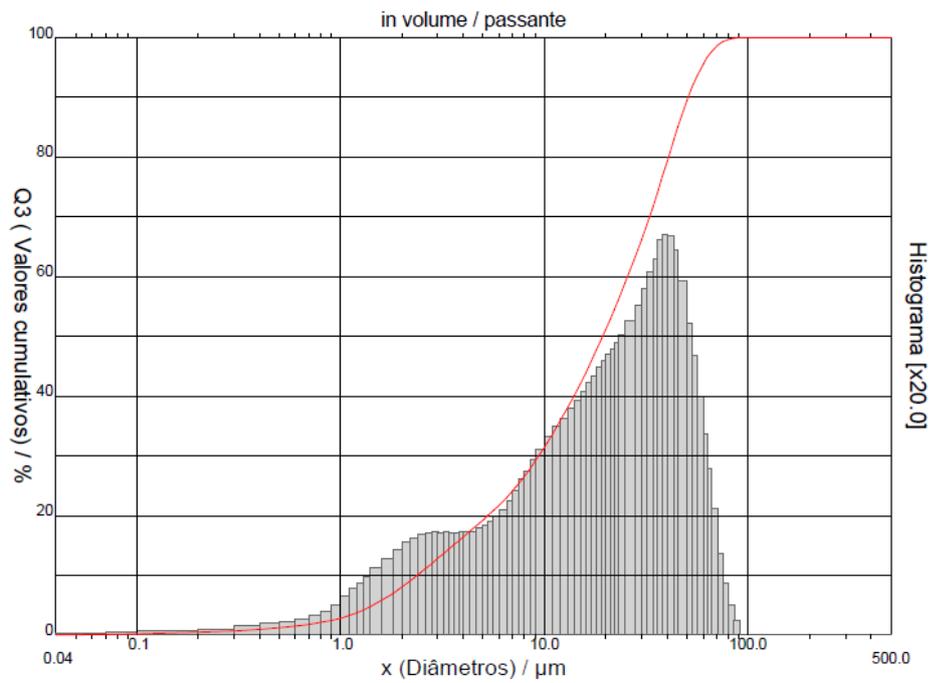


Figura 5.3 – Distribuição granulométrica da amostra B
 Fonte: Dados da pesquisa (2015)

Na tabela 5.2 é apresentado a composição dos principais óxidos encontrados nos precursores, por meio da fluorescência de raios-x. Por meio dos teores encontrados é pertinente ressaltar a menor quantidade de óxido de alumínio e óxido de silício e a maior quantidade de óxido de cálcio presente na amostra P, em comparação com os teores presentes nas demais. Alguns autores (PROVIS *et al.*, 2006 e KOMNITSAS *et al.*, 2007) consideram que uma substituição de aproximadamente 10% das fontes de aluminossilicatos por cálcio pode colaborar com o aumento das resistências iniciais, especialmente em baixas temperaturas.

Tabela 5.2 – Composição química dos precursores

Amostra	Óxidos								
	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	MnO (%)	TiO ₂ (%)
P	29,70	43,90	19,6	0,81	0,68	0,11	2,30	0,13	0,18
S	42,80	53,90	0,06	0,39	0,76	<0,10	0,34	0,01	0,03
B	45,10	53,40	0,04	0,24	0,10	<0,10	0,23	<0,01	0,05

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

Nos geopolímeros a composição química possui influência direta na resistência final do produto, especialmente a relação entre Si/Al, que precisa ser maior que 1 nos materiais com potencial para serem precursores para geopolímeros, uma vez que o Al está presente apenas no material precursor (SANTOS *et al.*, 2005 e BUCHWALD, 2006). Condição essa satisfeita para as três amostras, sendo que o precursor P apresenta uma relação Si/Al, em % massa, de 2,15; a amostra S de 1,87 e a amostra B de 1,38. Relações inclusive condizentes com as defendidas por Jimenez *et al.* (2006) que afirmam que a proporção ideal de Si:Al está entre 1,4 e 2,38. Segundo preconizado por Pinto (2004) a relação entre Si:Al nessa faixa é ideal para a produção de cimentos com baixa emissão de CO₂ e encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos.

Os difratogramas dos precursores são apresentados nas figuras 5.4 a 5.6. Em todos os precursores é observável um pico intenso em $2\theta \approx 12,5^\circ$ que é atribuído à presença da caulinita cristalina, o que indicaria uma queima inadequada do caulim. Segundo Lima (2004), em calcinações realizadas a mais de 850°C toda a estrutura da caulinita é desorganizada e este pico não é observado. Em todos os precursores é observado picos de cristalinidade atribuídos a presença de quartzo. Além disso na amostra B é observado hidroxisodalita. Na amostra S, sulfato de cálcio e gismondina. E na amostra P cristobalita, óxido de cálcio, silicato de cálcio, sulfato de cálcio, herscherlita e mulita. Cabe observar que a hidroxisodalita, gismondina e herscherlita são tipos de zeólitas naturais ou aluminossilicato hidratados. De acordo com a literatura (Barnes e Bensted, 2002, FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al.*, 2006) o precursor deveria apresentar uma estrutura não cristalina, para ampliar a reatividade do material. Dos precursores analisados o mais adequado seria o B e o menos o P.

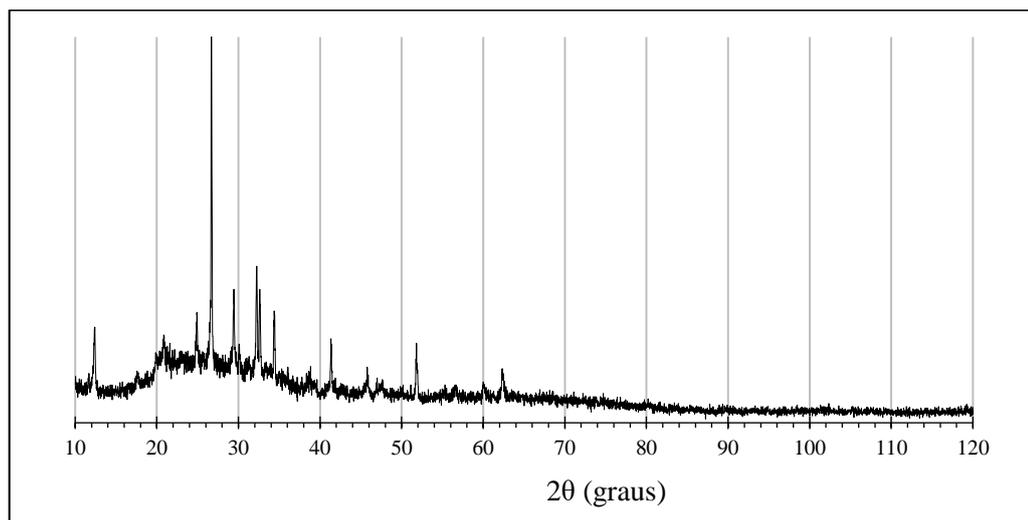


Figura 5.4 – Espectro obtido por DRX para o precursor P

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

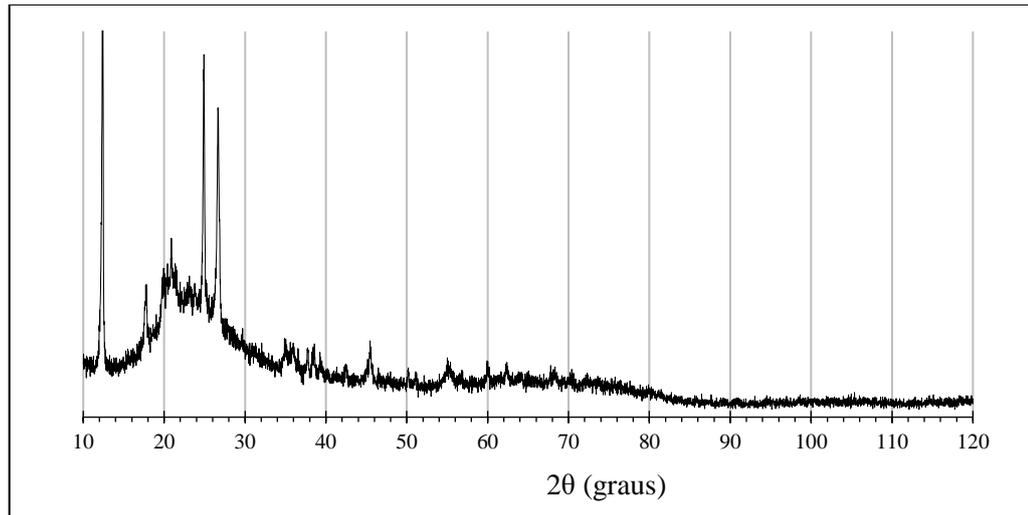


Figura 5.5 – Espectro obtido por DRX para o precursor S
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

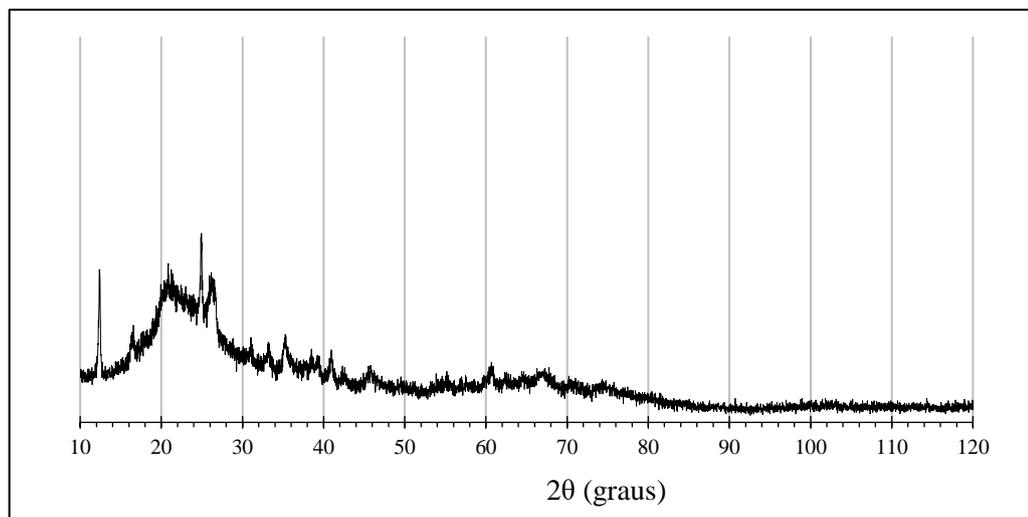


Figura 5.6 – Espectro obtido por DRX para o precursor B
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

As bandas de absorção no infravermelho obtidas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier nos precursores são apresentadas nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9, sendo os resultados dos precursores semelhantes. A banda de absorção observada em todos os precursores entre 3620 cm^{-1} e 3695 cm^{-1} é atribuída a grupos de hidroxilas presentes na caulinita. A presença dessa banda

indica um processo incompleto de calcinação do caulim (Catauro *et al.*, 2015). É também observável a presença de água livre em aproximadamente 1650 cm^{-1} e de vibração assimétrica de estiramento do Si-O-Si que segundo Davidovits (2008) pode se estender entre 1100 a 1050 cm^{-1} .

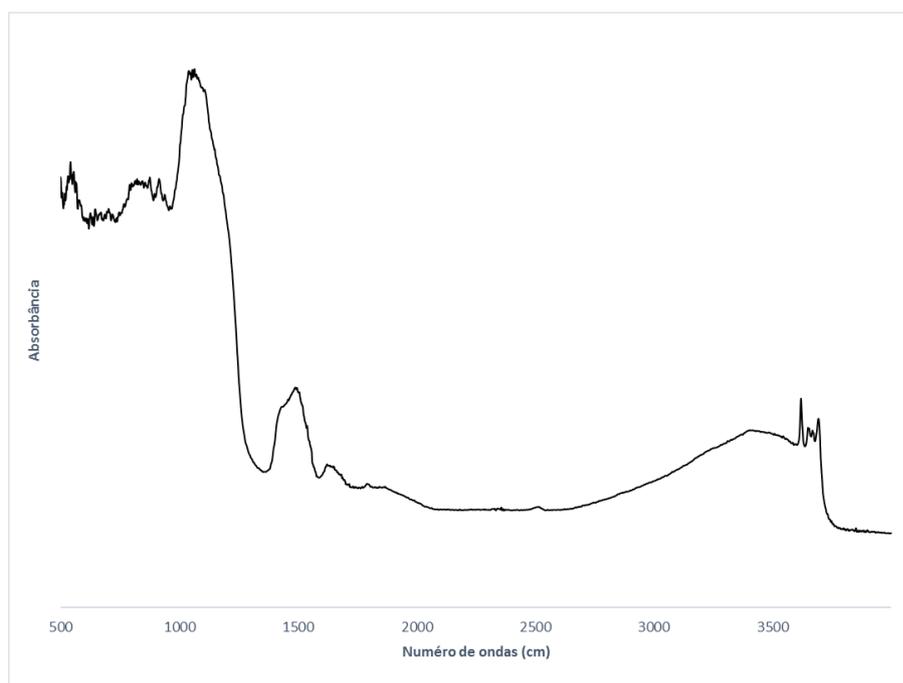


Figura 5.7 – Espectro de FTIR no precursor P

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

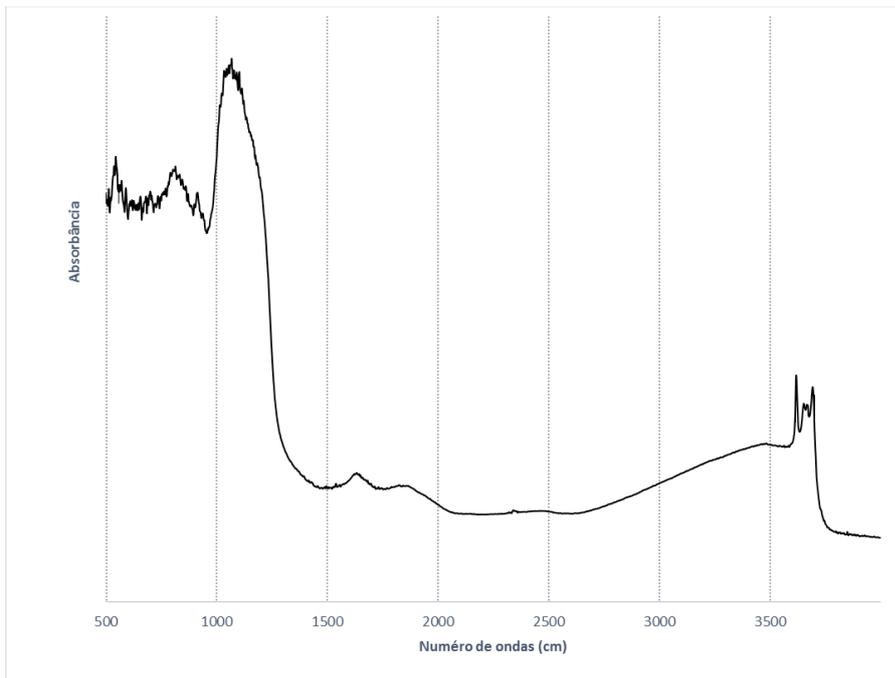


Figura 5.8 – Espectro de FTIR no precursor S
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

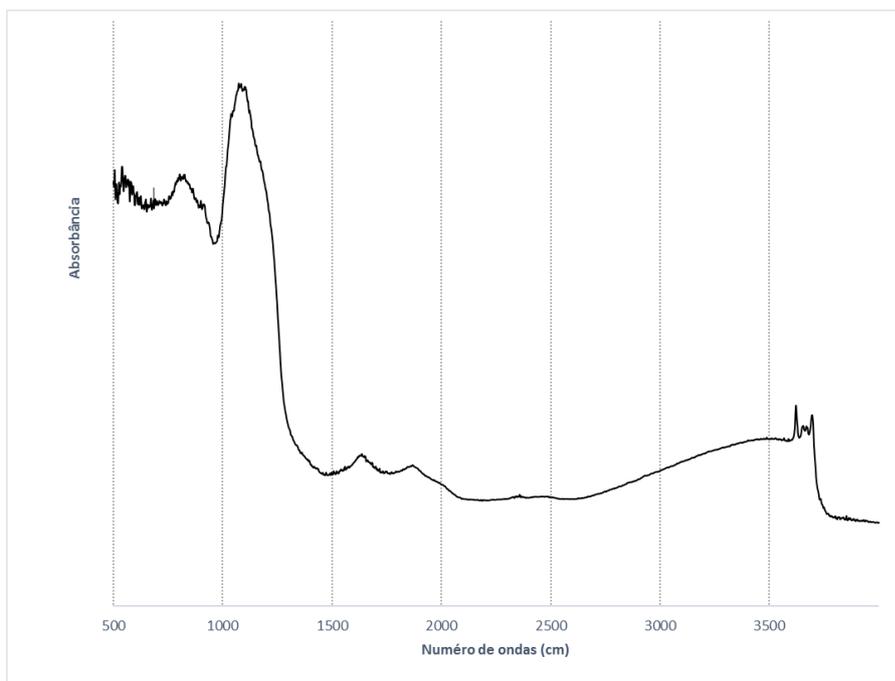


Figura 5.9 – Espectro de FTIR no precursor S
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Os espectros do ^{27}Al obtido por RMN para os precursores são apresentados nas figuras 5.10 a 5.12. Conforme descrito pela literatura (Lecomte *et al.*, 2003 e Duxson, 2006) são observados três sinais nos materiais precursores: em aproximadamente 4 ppm, (AlO_6), aproximadamente 29 ppm (AlO_5) e aproximadamente 50 ppm (AlO_4). A presença de sinais referentes às coordenações tetraédricas (Al (IV)) e sítios pentaédricos (Al (V)) está de acordo com o esperado pelo processo de calcinação e formação do metacaulim entretanto o sinal intenso de Al (VI) indica que a calcinação não foi total existindo ainda caulinita. As fases amorfas Al (IV) e Al (V) são altamente reativas oferecendo ao precursor maior possibilidade de reação para formação dos geopolímeros, mesmo com a presença de caulinita no precursor. Além disso, em todos os precursores é visível bandas laterais devido a rotação no ângulo mágico.

Para o precursor P observa-se uma maior quantidade (maior intensidade no sinal) referente ao Al (V) em 29 ppm e Al (VI) em 3,9 ppm referente a caulinita não reagida.

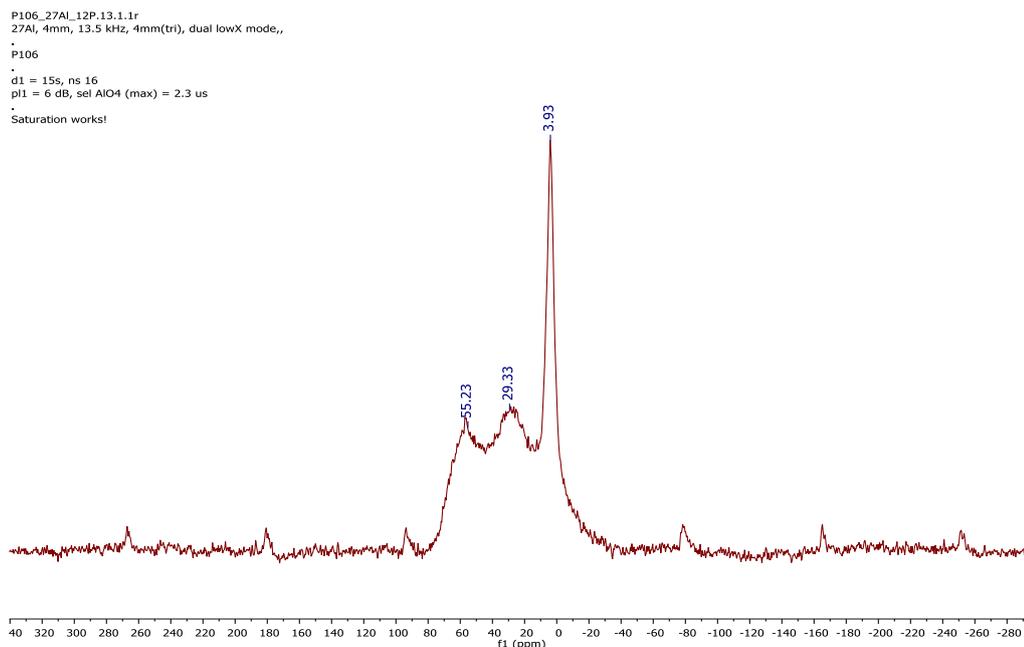


Figura 5.10 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor P

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Em comparação com os demais precursores o precursor S foi o que mais apresentou Al (V), sítios metaestáveis pentaédricos, sinal em 27 ppm.

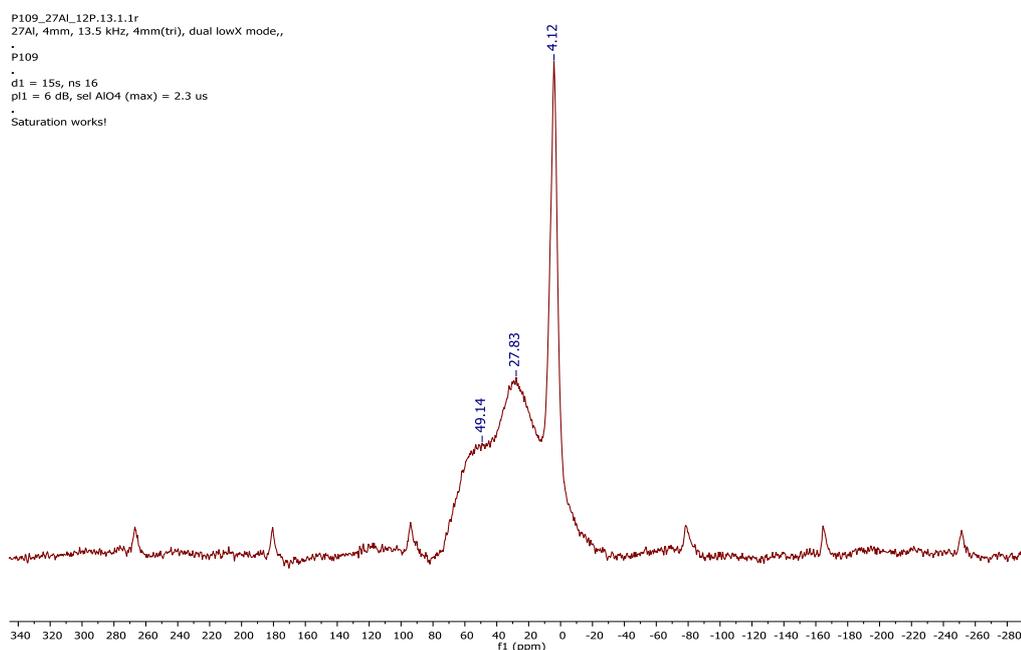


Figura 5.11 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor S

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Para o precursor B observa-se maior intensidade de Al (IV) em 57 ppm do que Al (V) em 29 ppm. Além disso, nesse precursor é observável um sinal em aproximadamente 12 ppm, que pode ser atribuído à ruído.

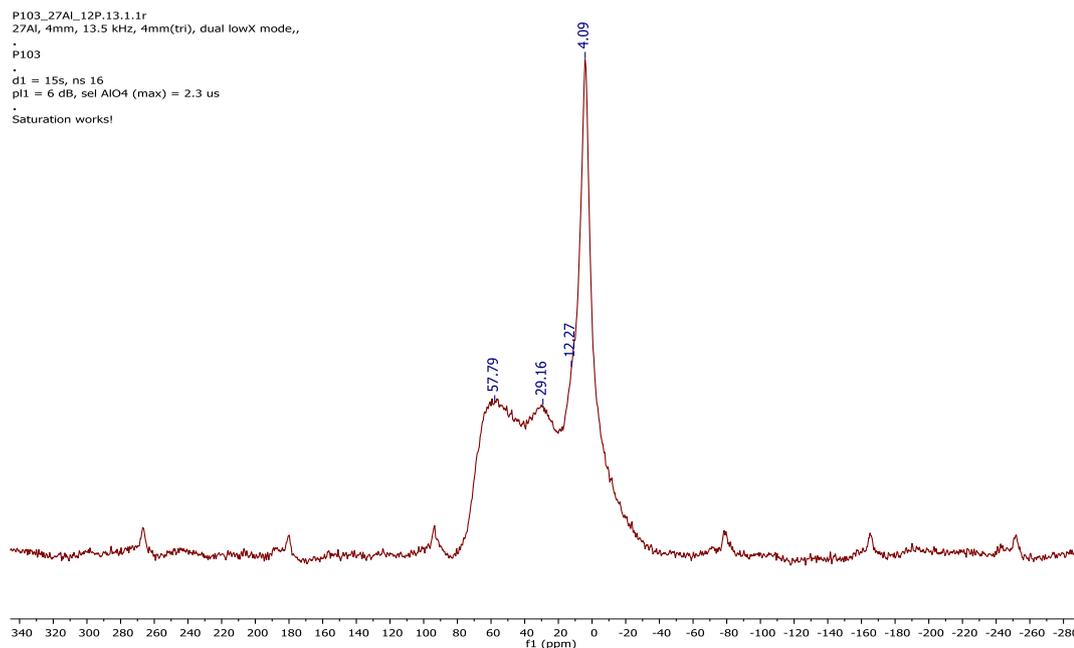


Figura 5.12 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor B
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

As figuras 5.13 a 5.15, apresentam para os precursores estudados os espectros do ^{29}Si obtido por RMN por pulso simples (100) e polarização cruzada (101). Em todos os precursores é observável uma linha em aproximadamente -105 ppm e -91ppm.

O precursor S apresentou sinais em torno de -106 ppm e -91,2 ppm. O sinal próximo a -91,2 ppm é atribuído por Lecomte *et al.* (2003) e Duxson (2006) à silicatos em camada originários do caulim e representa um núcleo de Si ligado a 3 outros silícios por ligações covalentes (Q_3). Após a calcinação, os mesmos autores defendem que é esperado que a cristalinidade seja menor e, portanto, o material apresente um único componente em aproximadamente -106 ppm, este sinal pode ser atribuído à um núcleo de Si ligado a outros 4Si (Q_4). Essa situação reforça os resultados do DRX e FTIR que apresentaram indicativos que o material não foi calcinado adequadamente. A largura do sinal indica que está é uma estrutura amorfa e foi formada na calcinação da caulinita.

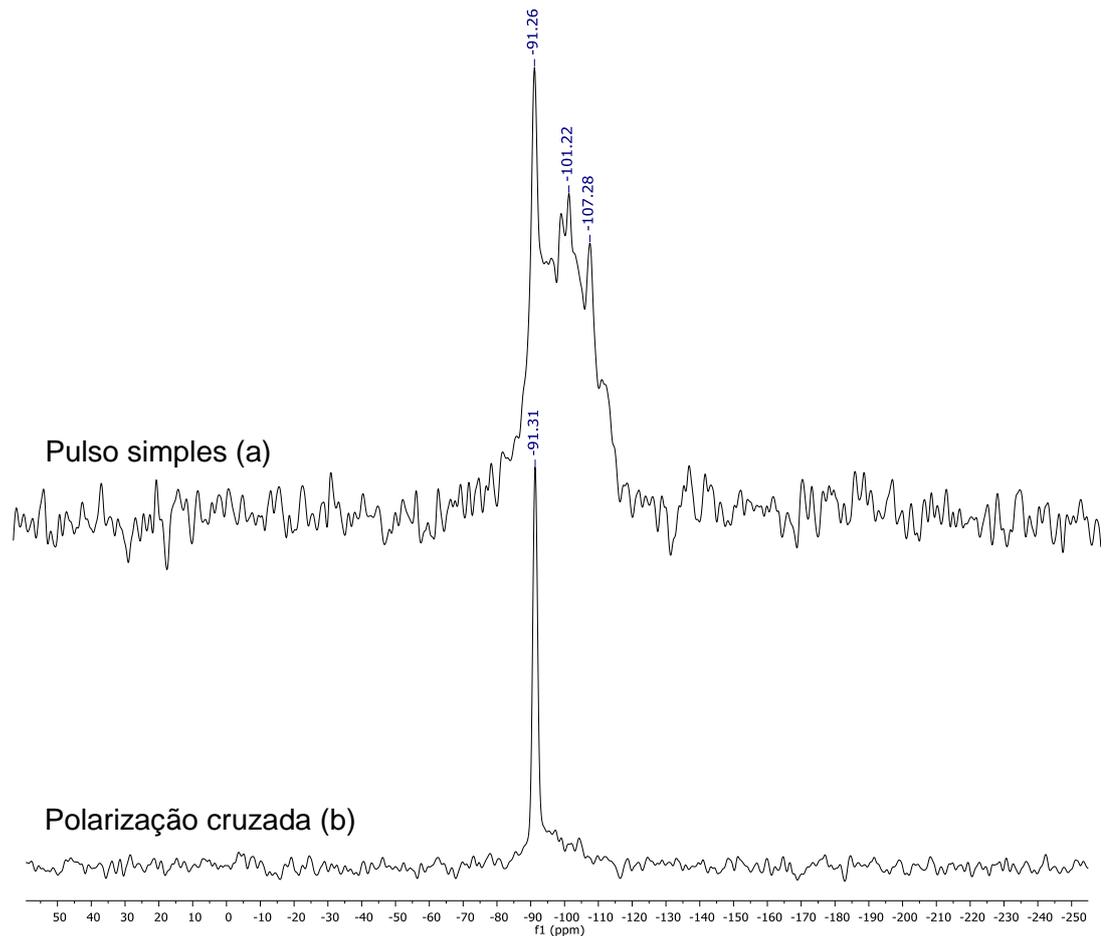


Figura 5.13 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

O precursor B (figura 5.14) apresentou um comportamento idêntico ao S, com sinais em torno de -106 ppm e 91,19 ppm tendo sido atribuído da mesma forma descrita anteriormente. Nessa amostra é possível observar uma linha em aproximadamente -76 ppm, provavelmente referente a ruído. O mesmo se deu para o espectro de polarização cruzada.

O precursor P (figuras 5.15 (a) e (b)) apresenta espectros de pulso simples e polarização cruzada semelhantes àqueles discutidos anteriormente, entretanto nesse caso foi observado um sinal em -73,1 ppm que pode ser atribuído à presença

de uma estrutura Q₁ (ou Q₀) esta ocorrência pode ser devido a menor quantidade de Al na amostra, conforme determinado por FRX (tabela 5.2).

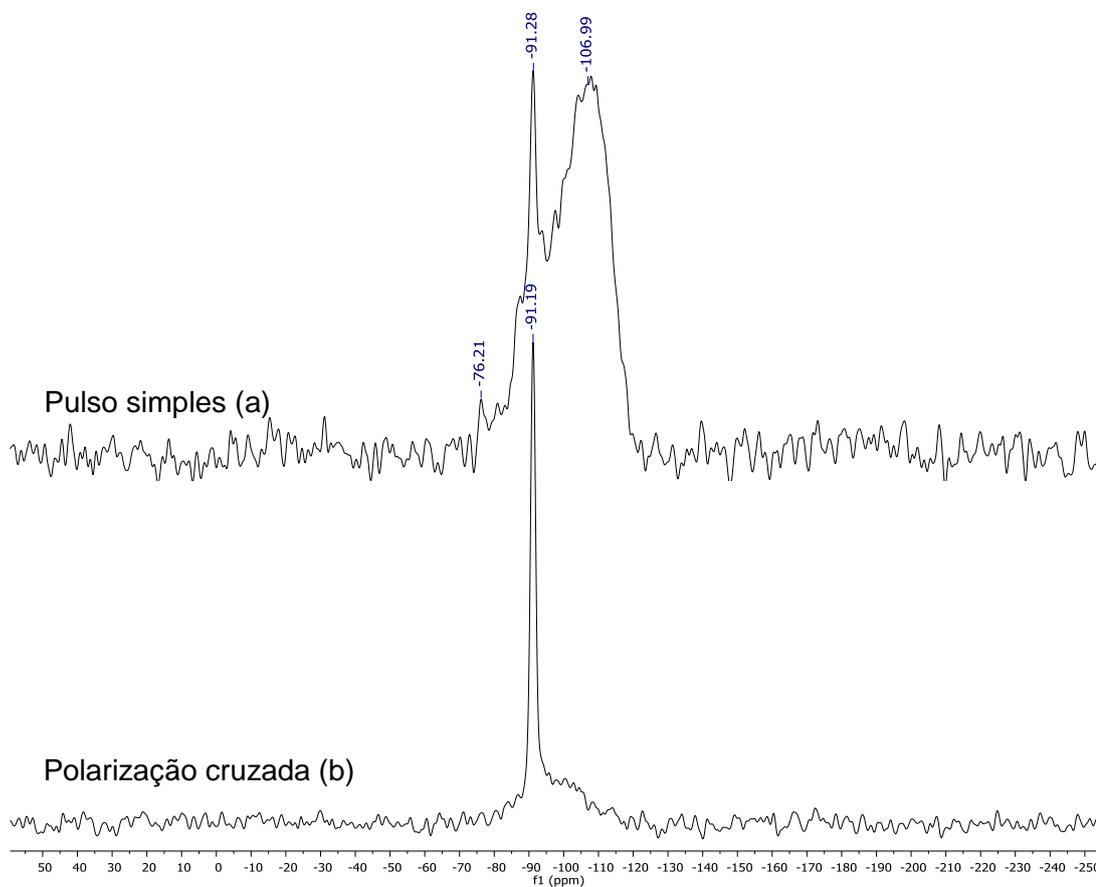


Figura 5.14 – Espectro de RMN no estado sólido de ²⁹Si do precursor B por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

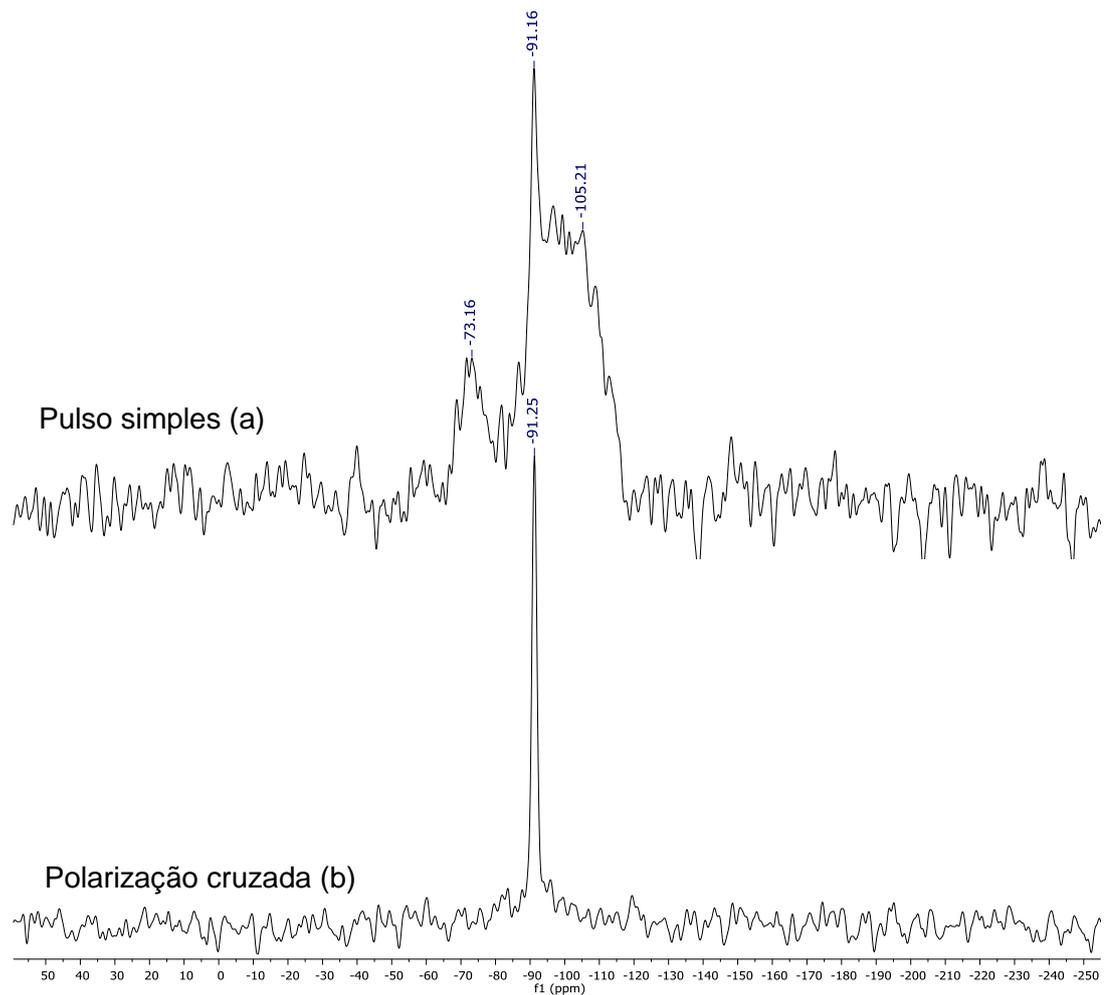


Figura 5.15 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P por técnica de pulso simples (a) e polarização cruzada (b)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

5.2. Caracterização das pastas

5.2.1. Trabalhabilidade

A trabalhabilidade das pastas no estado fresco foi avaliada do ponto de vista qualitativo em termos de facilidade de mistura e moldagem. A figura 5.16 possibilita observar como as diferentes misturas resultaram em trabalhabilidades completamente distintas.

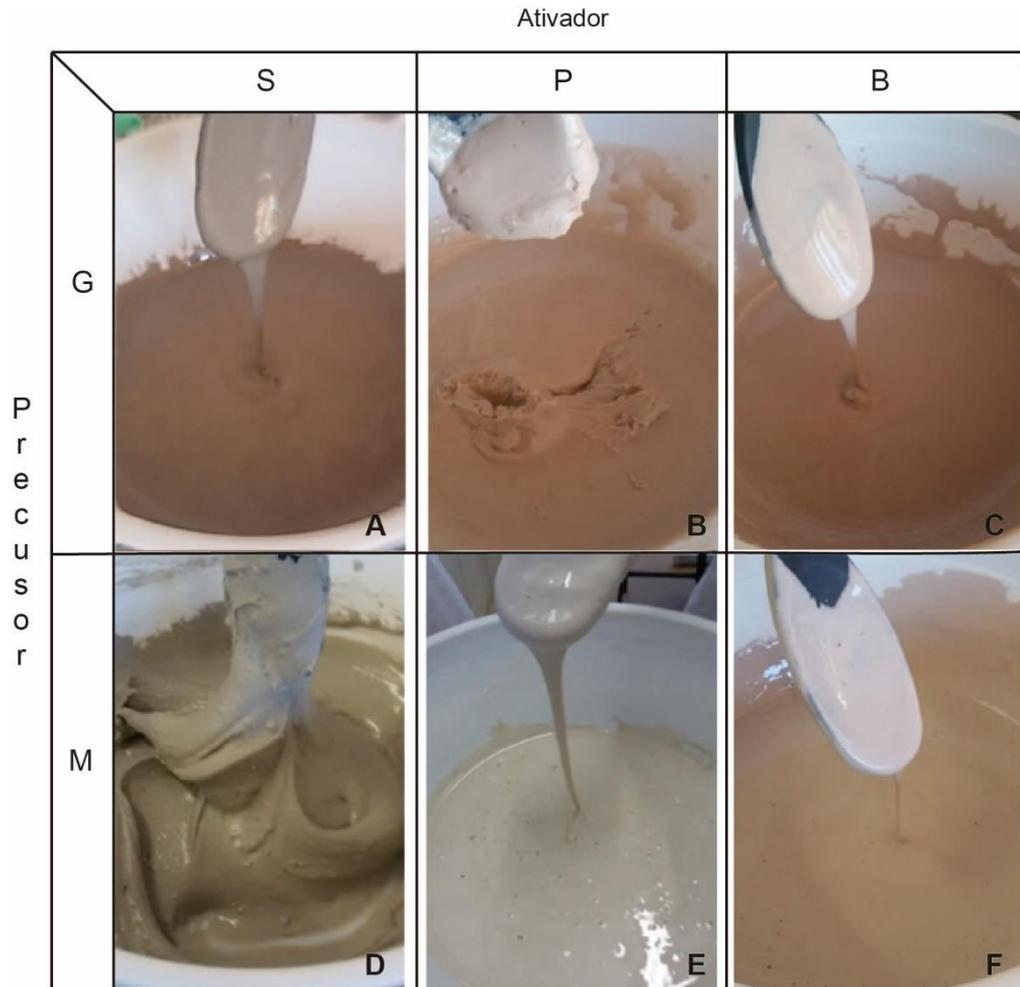


Figura 5.16 – Misturas homogeneizadas PG (A), SG (B), BG (C), PM (D), SM (E) e BM (F)

Fonte: Autora (2015)

As misturas PG e PM, permitiram que a moldagem fosse executada vertendo as misturas nas formas. No entanto, a mistura PM, iniciou o processo de geopolimerização precocemente que nas demais misturas, ocasionando um menor tempo para moldagem. A mistura SG comparada a mistura SM apresentou-se extremamente consistente, uma vez que a mistura SM se assemelhou a um fluido, sendo vertida nas fôrmas. As misturas BM e BG, especialmente a mistura BM, também se comportaram de forma semelhante a um fluido: as misturas foram vertidas nas fôrmas, sendo que, devido a utilização de molde bipartido, muitas

vezes o conteúdo vertido vazava pela junção das partes do molde. Essa fluidez poderia ser atribuída à distribuição granulométrica do precursor B, que por possuir um tamanho de grão maior, possui uma menor área específica, sendo assim há relativamente mais ativador, que pode gerar a maior fluidez.

Todas as amostras produzidas com a solução ativadora M (solução mista 1:2, hidróxido:silicato) resultaram em pastas mais fluídas que as produzidas com a solução G. Esse comportamento, pode ser atribuído à proporção entre silicato e hidróxido na solução. O que indicaria que possivelmente a solução ativadora G, possuía maiores teores de silicato que a solução ativadora M, uma vez que soluções de hidróxido produzem geopolímeros menos viscosos que soluções de silicatos (PROVIS E BERNAL, 2014).

5.2.2. Caracterização química

A determinação dos elementos inorgânicos presentes nas pastas foi realizada por meio de fluorescência de raios-X e é apresentada na tabela 5.3. As pastas apresentaram problema com relação à formação de vácuo no equipamento, sendo para tanto empregado um processo de secagem em estufa à 40 °C, por aproximadamente 10 dias. Mesmo após o processo de secagem, a amostra PG não permitiu a formação do vácuo no equipamento, portanto não foi possível realizar a análise nessa amostra. Além disso, houve dificuldades de adesão do aglomerante utilizado para a produção da pastilha.

Como o ativador empregado para a produção das pastas geopoliméricas foi a base de silicatos é possível notar que houve um aumento entre a relação Si:Al presente no precursor. Além disso, como a única fonte de Al nas pastas geopoliméricas é proveniente do precursor e no caso do precursor P, este apresenta baixo teor de óxido de alumínio, nas pastas a pasta PM apresenta menos da metade do teor

desse elemento em comparação com as outras pastas. Por outro lado, essa pasta apresenta um teor de cálcio quase dez vezes maior que o presente nas outras amostras. Outra observação pertinente é o maior teor de potássio nas pastas produzidas com a solução ativadora mista.

Tabela 5.3 – Composição química das pastas geopoliméricas

Amostras	Elementos (% massa)					Si/Al
	Al	Si	Ca	Fe	K	
Amostra PG	-	-	-	-	-	-
Amostra SG	3,1	7,2	4,5	2,6	53,9	2,3
Amostra BG	3,3	8,6	5,8	2,8	74,9	2,6
Amostra PM	1,5	4,7	48,4	4,6	37,6	3,0
Amostra SM	3,9	9,5	6,7	4,6	73,1	2,4
Amostra BM	3,7	9,3	6,6	3,2	75,0	2,5

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

5.2.3. Difração de raios-x

Os difratogramas dos precursores e pastas são apresentados nas figuras de 5.17 a 5.18. Os difratogramas foram separados por precursores e as pastas formadas utilizando este e os dois tipos de ativadores

Em todas as pastas (FIG 5.17 a 5.18) observa-se um halo difuso em torno de $2\theta \approx 27-29^\circ$, o que caracteriza um geopolímero segundo Davidovits (1991). Pode-se observar também que quanto maior a relação entre Si/Al da pasta (item 5.2.2), menor a presença de picos cristalinos e mais claro é o halo amorfo, situação já observada por Fletcher *et al.* (2005). Os picos de cristalinidade, observados nas

amostras são atribuídos especialmente a presença de principalmente de quartzo e caulinita.

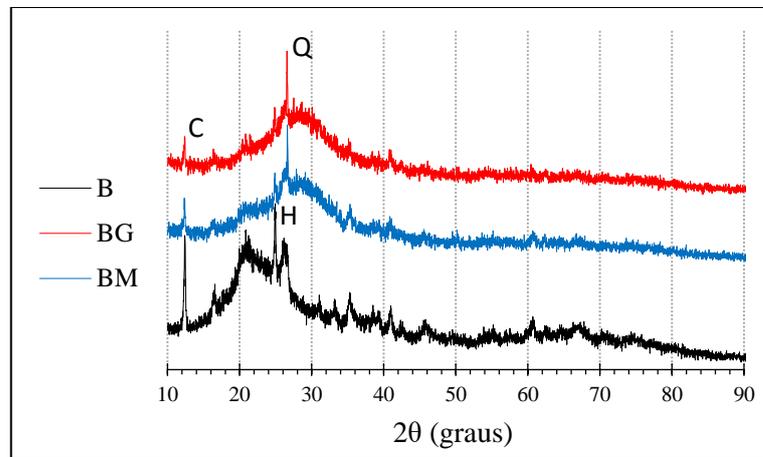


Figura 5.17 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor B e as pastas BG e BM (C=caulinita, H=hidroxisodalita e Q=quartzo)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

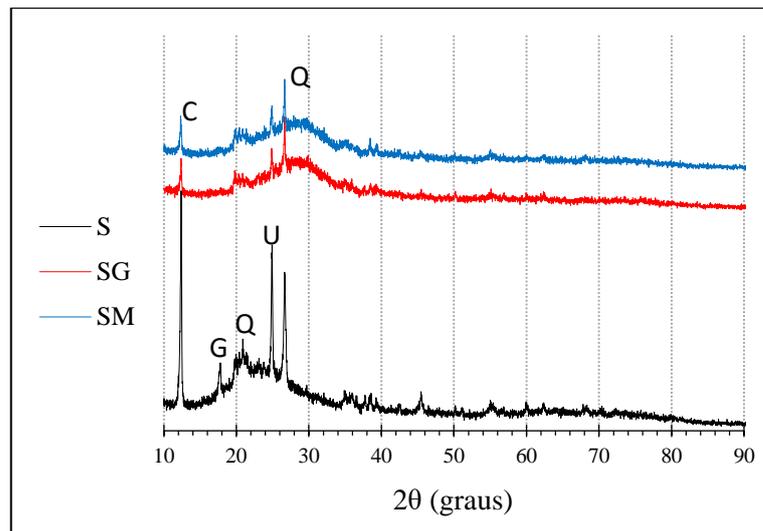


Figura 5.18 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor S e as pastas SG e SM (C=caulinita, G=gismondina, U=sulfato de cálcio e Q=quartzo)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

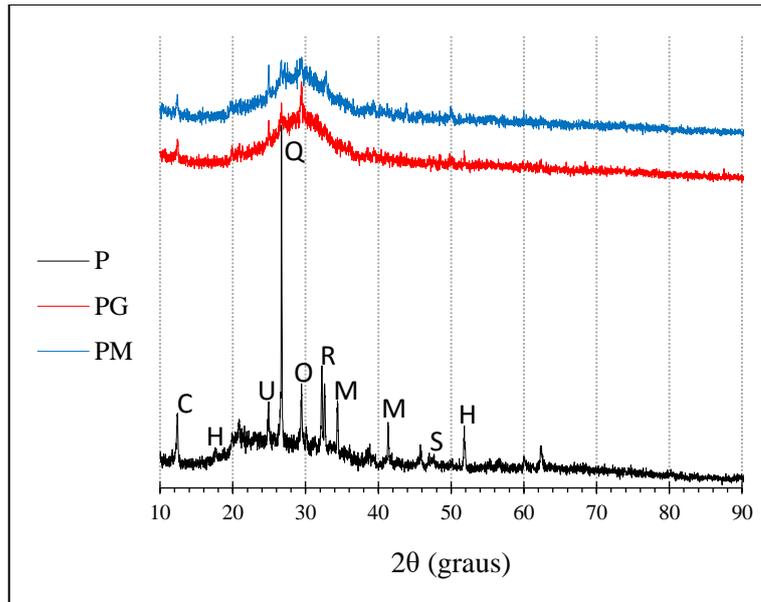


Figura 5.19 – Padrão de difração obtido por DRX para o precursor P e as pastas PG e PM (C=caulinita, Q=quartzo, O=óxido de cálcio, R=cristobalita, S=silicato de cálcio, U=sulfato de cálcio, H=herscherlita e M=Mulita)

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

5.2.4. FTIR

As figuras 5.20 a 5.22 apresentam as bandas de absorção no infravermelho obtidas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier nas amostras de precursores e pastas geopoliméricas produzidas. Em cada figura é apresentado um tipo de precursor e as pastas com ele produzidas.

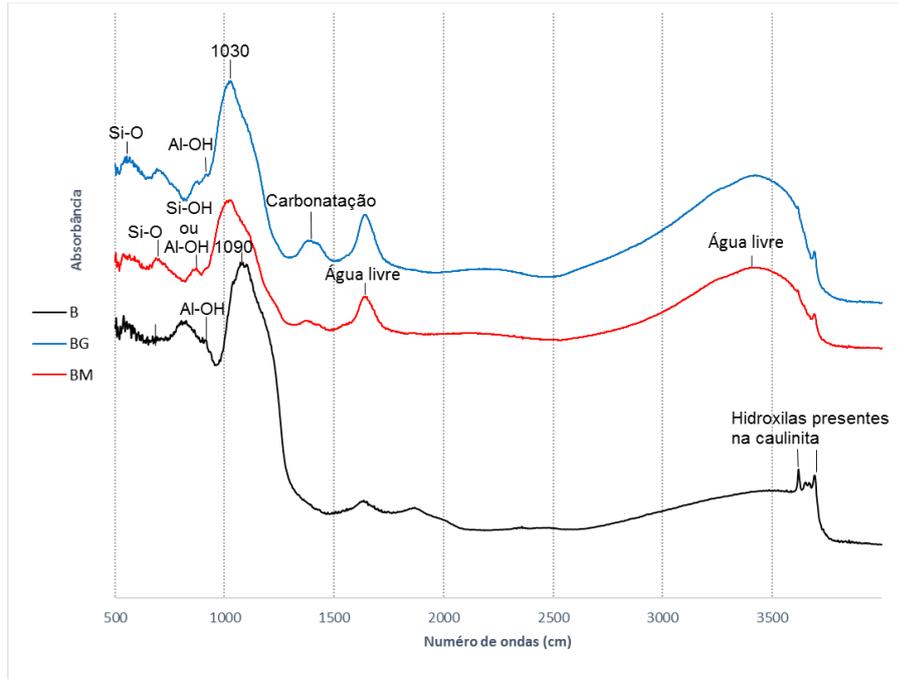


Figura 5.20 – Espectro de FTIR do precursor B e das pastas BM e BG
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

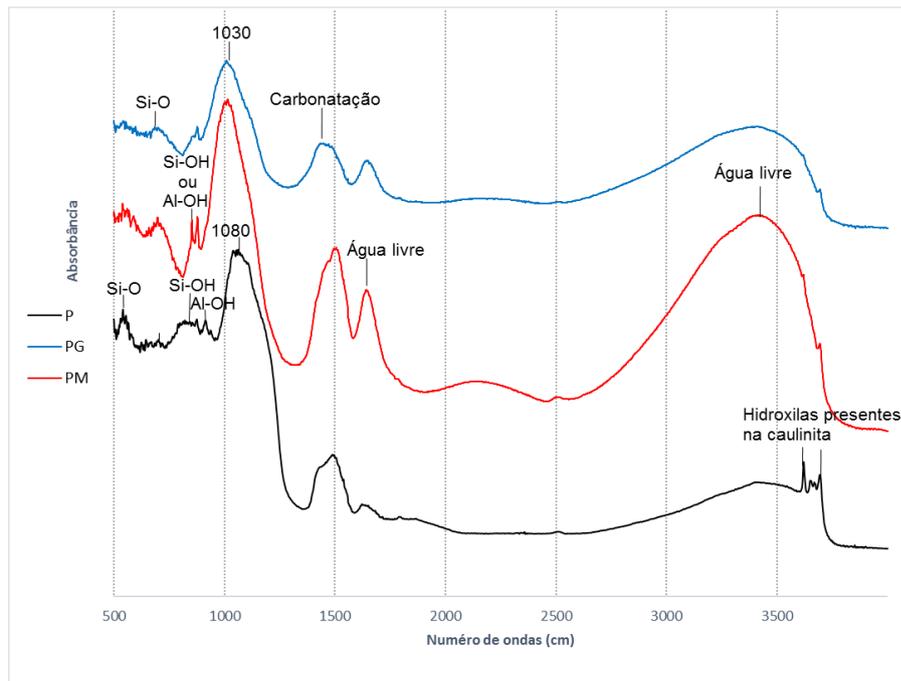


Figura 5.21 – Espectro de FTIR do precursor P e das pastas PM e PG
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

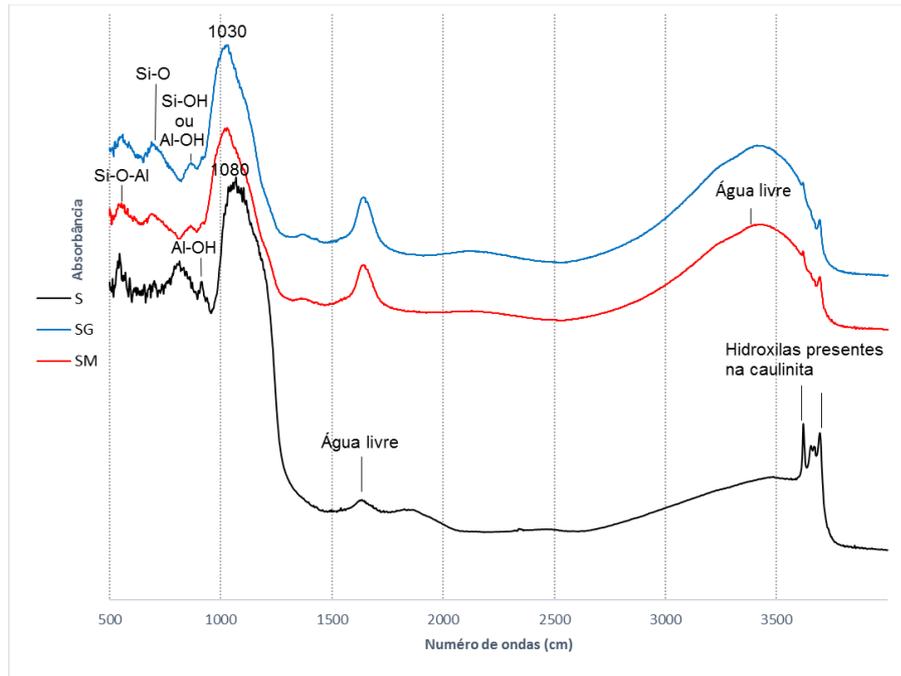


Figura 5.22 – Espectro de FTIR do precursor S e das pastas SM e SG
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Em todas as figuras (5.20, 5.21 e 5.22) é possível observar bandas características da água livre (capilar e adsorvida), tanto no precursor quanto nas pastas, sendo mais evidentes nas pastas em relação aos precursores: banda em aproximadamente 1650 cm^{-1} . Nas pastas observa-se uma banda de absorção em aproximadamente 3440 cm^{-1} , característica da água aprisionada em cavidades ou absorvida devido ao processo de geopolimerização (Catauro *et al.*, 2015). Resultados compatíveis com os apresentados pelas análises de DRX.

Nas pastas produzidas com os precursores B e P, é possível notar uma banda em aproximadamente $1395\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$, o que indica um processo de carbonatação. Esse processo poderia ser atribuído à formação de carbonatos a partir do hidróxido presente no ativador que não reagiu e o gás carbônico da atmosfera. Considerando que essa banda possui uma intensidade significativa especialmente na pasta PM,

cujo precursor é rico em cálcio, essa carbonatação poderia ser originada do hidróxido de cálcio também (Barbosa, MacKenzie e Thaumaturgo, 2000).

Em todas as 6 pastas é possível observar a banda com máximo em torno de 1030 – 1010 cm^{-1} , enquanto nos precursores em torno de 1080 – 1065 cm^{-1} , sendo claro o deslocamento da banda. Percival *et al.* (1974) afirma que as bandas que surgem em todas as amostras em 1010 e 1030 cm^{-1} são devidas as ligações Si-O. Catauro *et al.* (2015), complementa que a banda presente de 1010 a 980 cm^{-1} é característica da vibração de estiramento Si-O-Al e a banda de 1080 a 1050 cm^{-1} é atribuída por a vibração assimétrica de estiramento do Si-O-Si, Davidovits (2008) afirma, que essa banda pode se estender até 1100 cm^{-1} . De toda forma é possível observar a banda de 950 a 1200 cm^{-1} é devido a reorganização do AlO_4 ou SiO_4 decorrente do processo de geopolimerização e resultando em Si-O-Si ou Al-O-Si. A posição da banda é capaz de informar sobre o comprimento e ângulo das ligações presentes na rede de silicato. Além disso as bandas em 1088 cm^{-1} são como uma impressão digital da matriz geopolimérica, podendo inclusive indicar a extensão da geopolimerização (Provis e Van Deventer, 2009).

A banda de absorção presente, especialmente nas pastas geopoliméricas BG e SG e nos precursores, em aproximadamente 915 cm^{-1} e 910 cm^{-1} , é atribuída por Davidovits (2008) e Catauro *et al.* (2015) ao estiramento do Al-OH em coordenação tetraédrica.

Catauro *et al.* (2015) afirmam que as bandas observadas nas amostras na faixa de 800 a 500 cm^{-1} são todas devido a vibrações de dobramento do Al-O-Si. As bandas em aproximadamente 540 cm^{-1} indicam a presença de dobramento fora do plano de espécimes de Si-O e as ocorridas em aproximadamente 855 cm^{-1} , muito evidentes na amostra PM, são características da presença de Si-OH ou Al-OH. A presença do grupo funcional AlO_2 nas pastas é indicada por bandas em torno de

680 cm^{-1} (Provis e Van Deventer, 2009). Bandas presentes nas pastas em aproximadamente 694 cm^{-1} , indicam, segundo Davidovits (2008), vibração simétrica de estiramento de espécimes de Si-O. Percival *et al.* (1974) complementam que as vibrações nas regiões de 700-710 cm^{-1} e 752-760 cm^{-1} são também decorrentes das ligações Si-O.

5.2.5. RMN

Os espectros do ^{27}Al obtido por RMN para os precursores e pastas são apresentados nas figuras 5.23 a 5.25. Em uma mesma imagem é apresentado o precursor e em seguida as pastas com ele produzidas, tal organização visa enfatizar as alterações ocorridas no material devido a geopolimerização. Nas pastas geopoliméricas produzidas notadamente ocorreu o processo de geopolimerização, uma vez que foi observado um pico significativo no intervalo que caracteriza a coordenação tetraédrica. Além, disso também é possível ainda identificar o pico em aproximadamente 5ppm que pode ser identificado como caulinita não calcinada e que está de acordo com os dados de DRX. Esse espectro é observado no trabalho de Duxson (2006), que faz analogia com o processo de geopolimerização e sistemas de zeólitas.

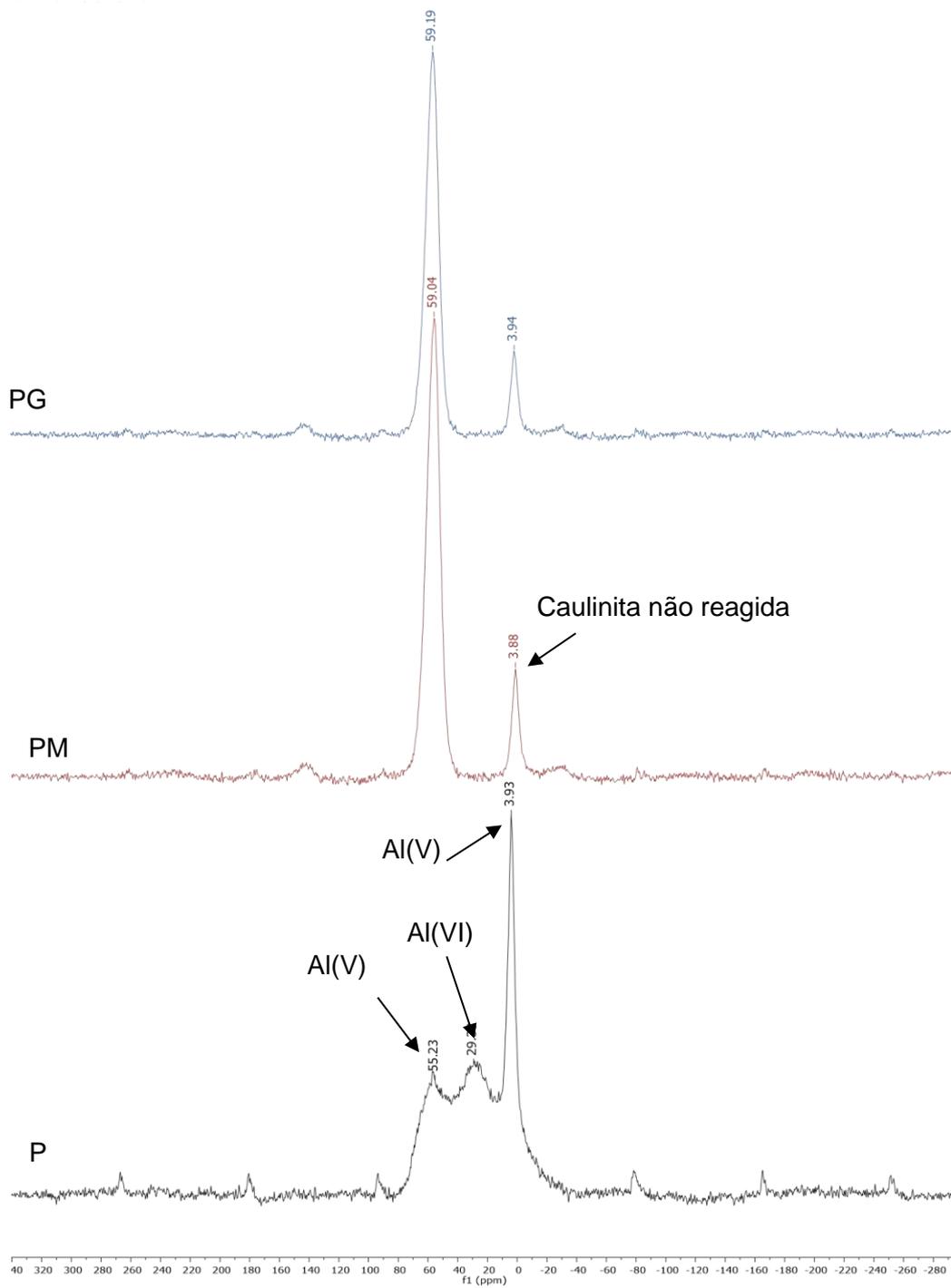


Figura 5.23 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor P e das pastas PM e PG
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

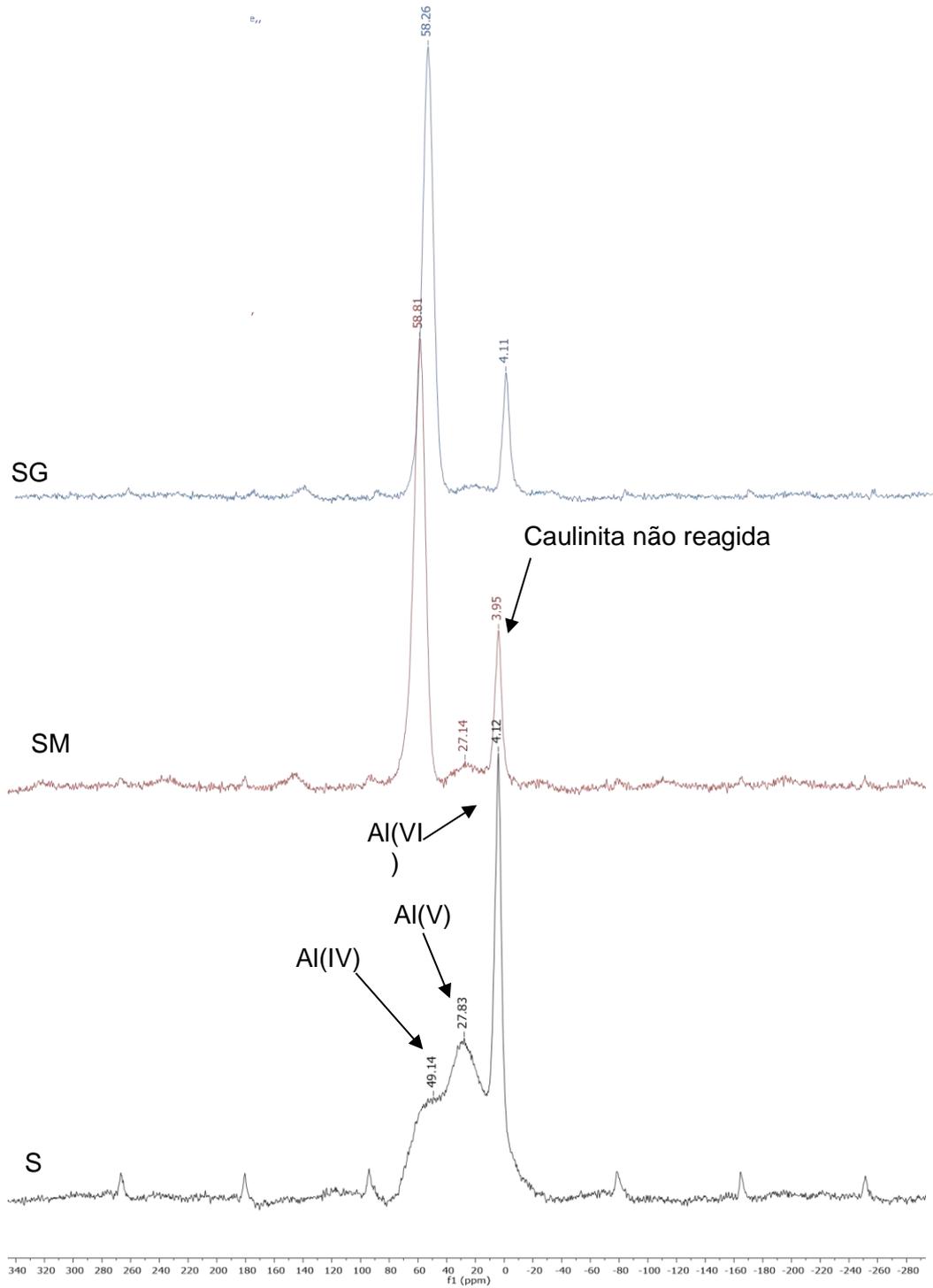


Figura 5.24 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor S e das pastas SM e SG
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

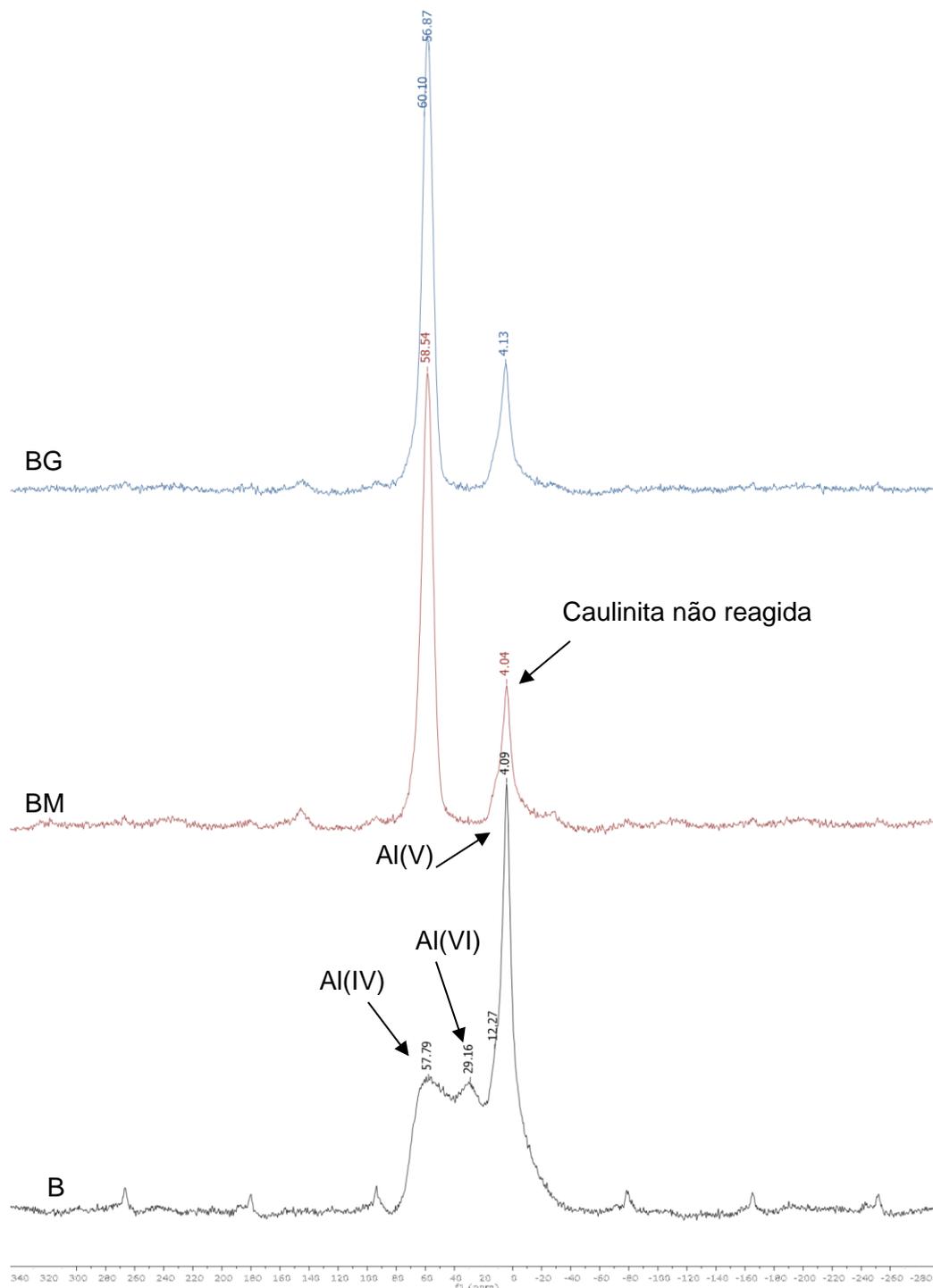


Figura 5.25 – Espectro de RMN no estado de, ^{27}Al do precursor B e das pastas BM e BG

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Os espectros do ^{29}Si obtido por RMN por pulso simples (100) e polarização cruzada (101) dos precursores e pastas são apresentados nas figuras 5.26 a 5.31. Em uma mesma figura é apresentado o precursor e as pastas com ele produzidas. As imagens foram organizadas sequencialmente de forma que primeiro é apresentado os espectros obtidos por pulso simples e em seguida por polarização cruzada.

Em todas as pastas foi observado, como era de se esperar, que os sinais em aproximadamente -91 ppm (provavelmente referentes à caulinita não reagida no processo de calcinação e de formação do geopolímero) continuam presentes. No entanto após a geopolimerização é observável um processo de alargamento desse sinal, indicando a formação de uma nova estrutura Q_3 , provavelmente de caráter amorfo uma vez que o processo é acompanhado pela diminuição do sinal em aproximadamente -106 ppm, o que indica o consumo ou reação das unidades Q_4 . Acrescenta-se a esse fato, que na maioria das pastas, no espectro de polarização cruzada além do sinal da caulinita, também foi observado outro em aproximadamente -86 ppm que é provavelmente referente à nova estrutura Q_3 .

Apesar das especificadas do precursor P, discutidas no item 5.1, as pastas PM e PG (figura 5.26 e 5.27) apresentaram espectros semelhantes as demais pastas, com a formação de uma estrutura Q_3 observado pelo surgimento do sinal em -86,5 ppm e o desaparecimento do sinal em -106 ppm referente à estruturas Q_4 .

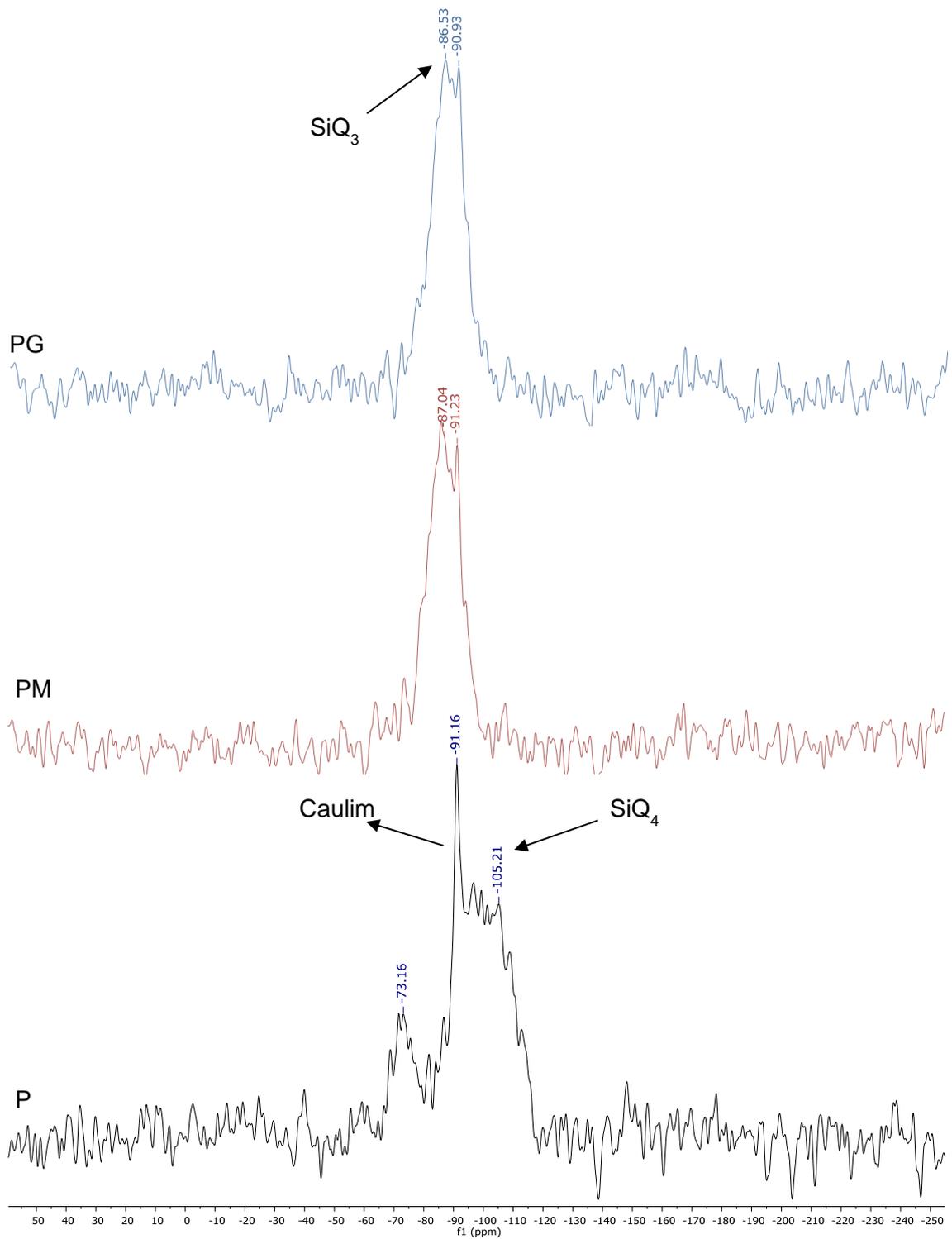


Figura 5.26 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P e das pastas PM e PG por técnica de pulso simples

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

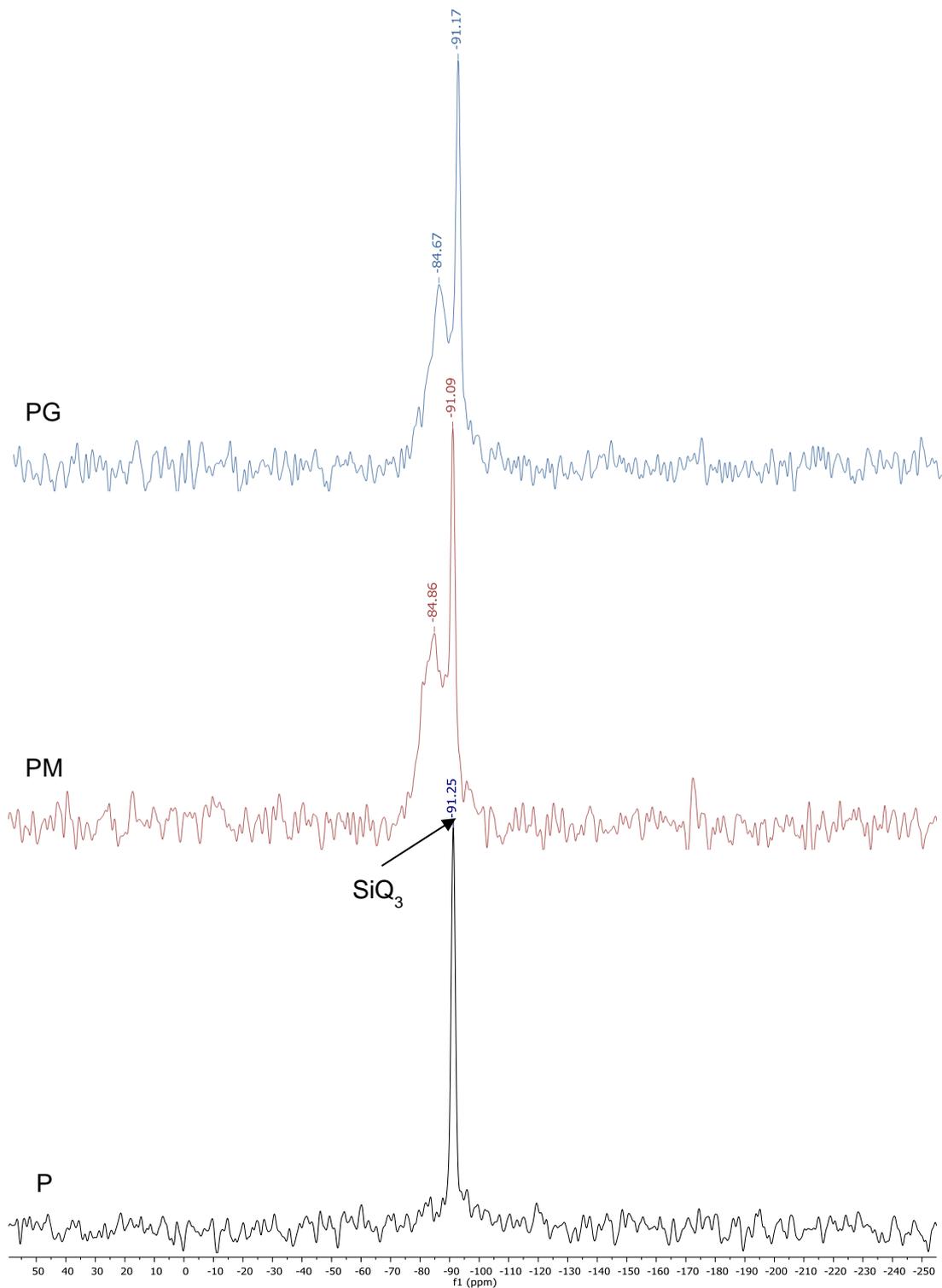


Figura 5.27 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor P e das pastas PM e PG por técnica de polarização cruzada

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Como mencionando anteriormente as pastas SM e SG (figura 5.28 e 5.29) apresentaram espectros semelhantes aos das demais pastas: na pasta SM é possível também notar o desaparecimento do sinal em aproximadamente -106 ppm e o surgimento do sinal em -86,5 ppm, esse comportamento indica o consumo das estruturas Q₄ durante a geopolimerização com formação de estruturas Q₃. No entanto o comportamento da pasta SG é distinto: não é registrado o sinal em aproximadamente -86,5 ppm e permanece um baixo sinal em -107,35 ppm, indicando que a sílica na forma reativa não foi completamente consumida.

Nas pastas BM e BG (figura 5.30 e 5.31) foi observado, como era de se esperar, que os sinais respectivamente em -91,1 e -91,2 ppm continuaram presentes, entretanto, os outros sinais comportaram-se de modo diferente: na pasta BM houve um alargamento do sinal centrado em 91,1 ppm indicando a formação de uma nova estrutura Q₃, provavelmente de caráter amorfo e a diminuição considerável do sinal em -106 ppm indicando que as unidades Q₄ foram consumidas ou reagidas. Além disso, no espectro de polarização cruzada além do sinal da caulinita, também foi observado outro em -86,8 ppm que é provavelmente referente à estrutura Q₃. A pasta BG também apresenta comportamento semelhante ao descrito anteriormente, tendo diferenciado a eliminação total do sinal em -106 ppm, indicando que toda a sílica amorfa (Q₄) foi consumida durante a geopolimerização.

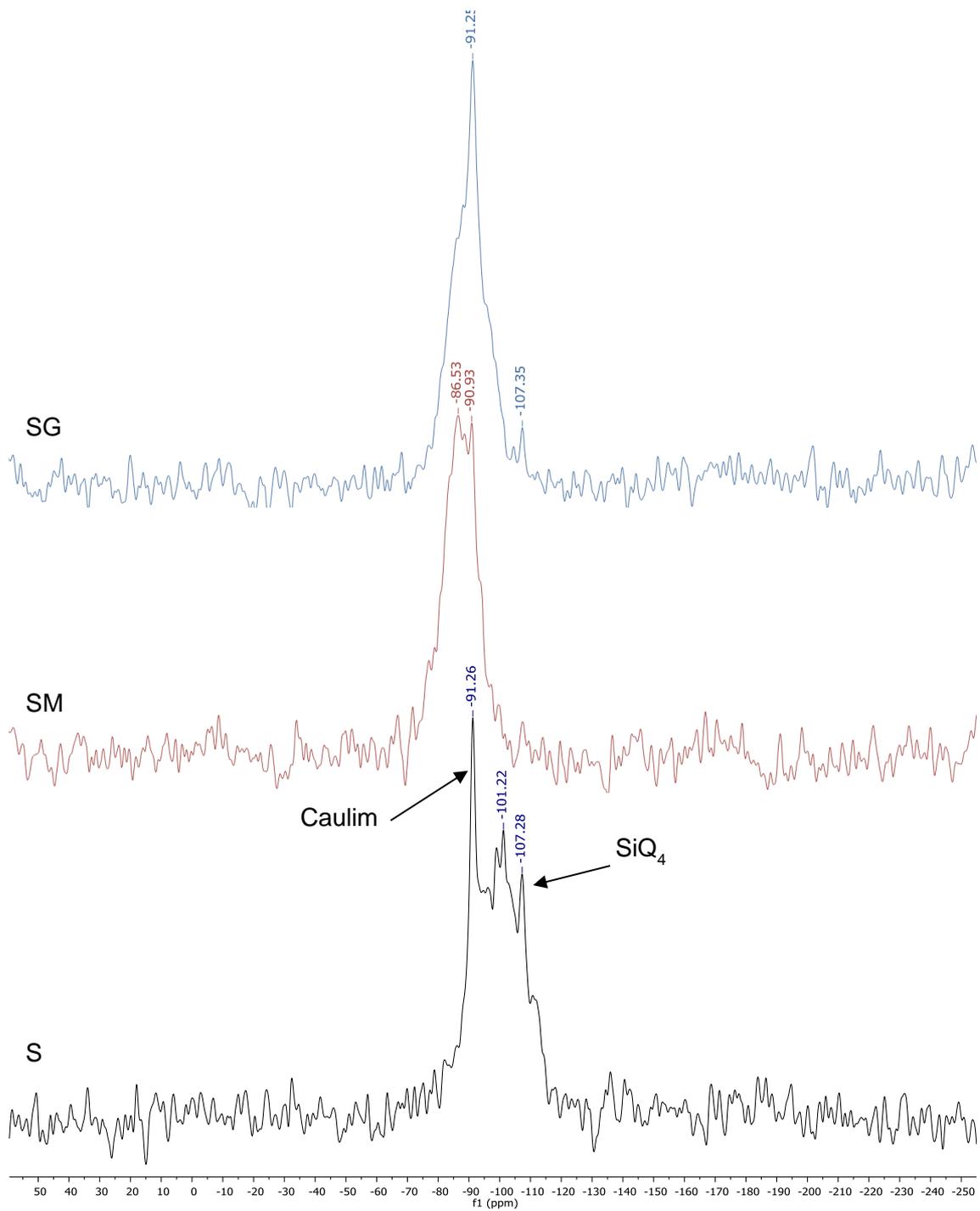


Figura 5.28 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S e das pastas SM e SG por técnica de pulso simples
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

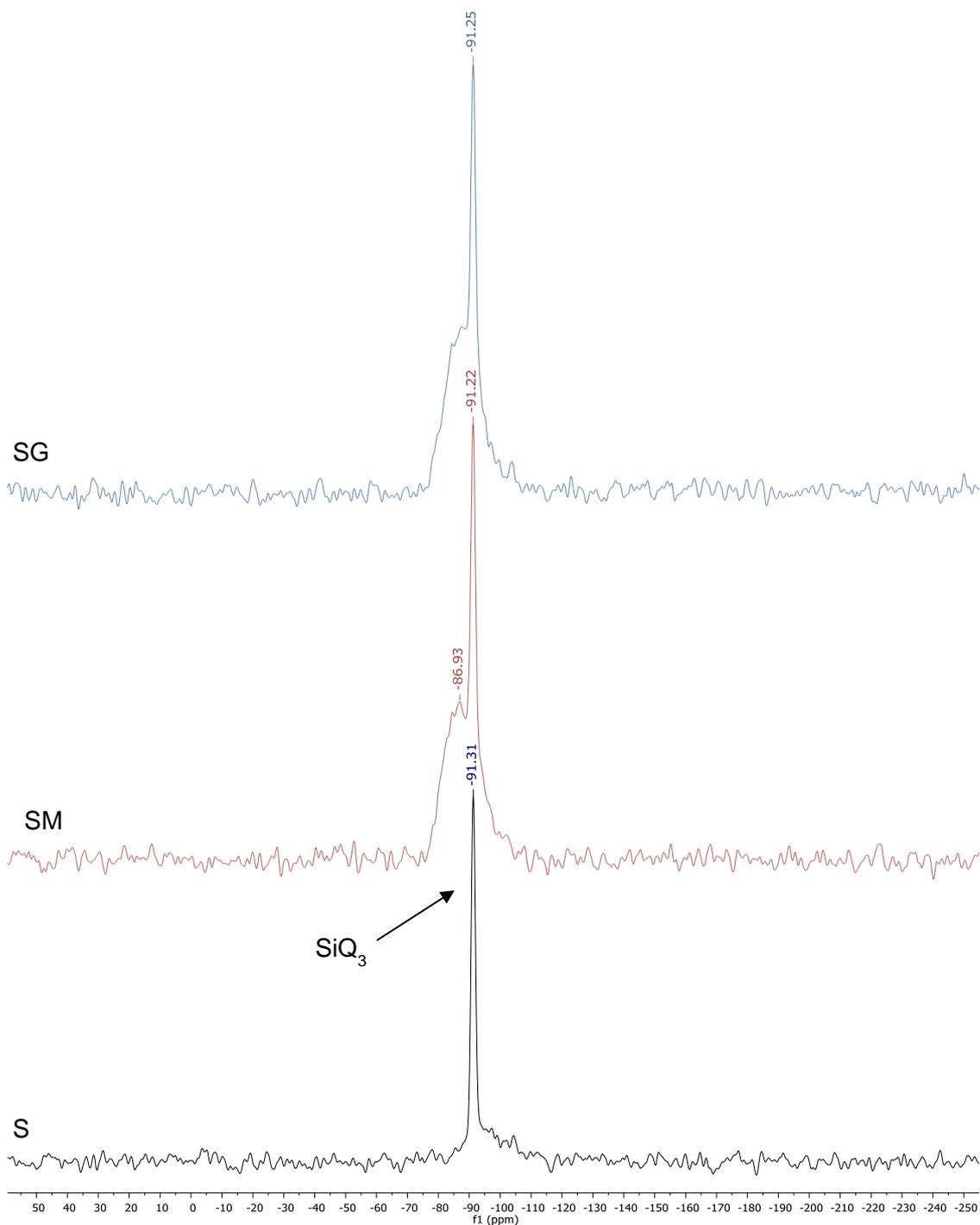


Figura 5.29 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor S e das pastas SM e SG por técnica de polarização cruzada

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

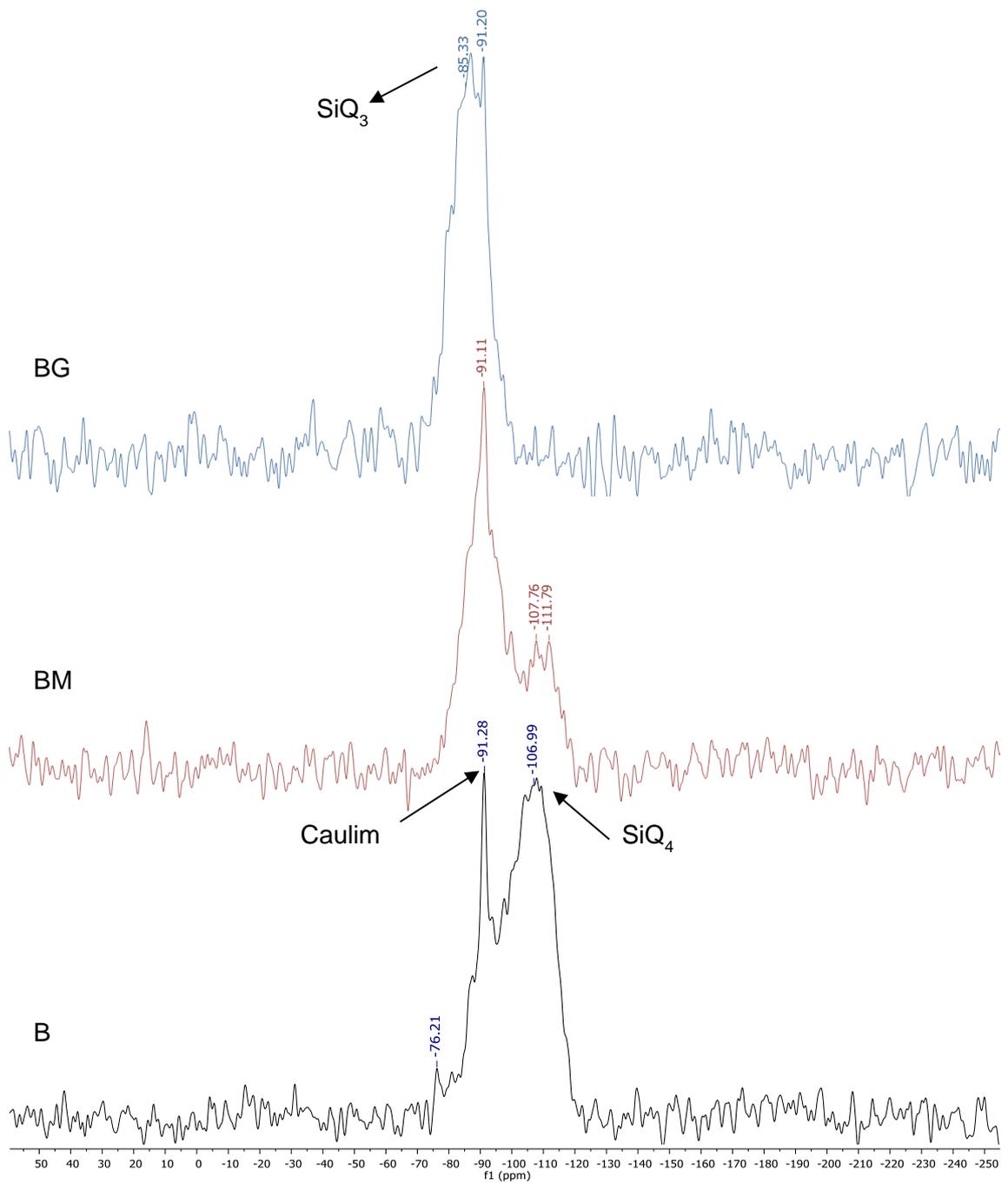


Figura 5.30 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor B e das pastas BM e BG por técnica de pulso simples
 Fonte: Dados da pesquisa (2016)

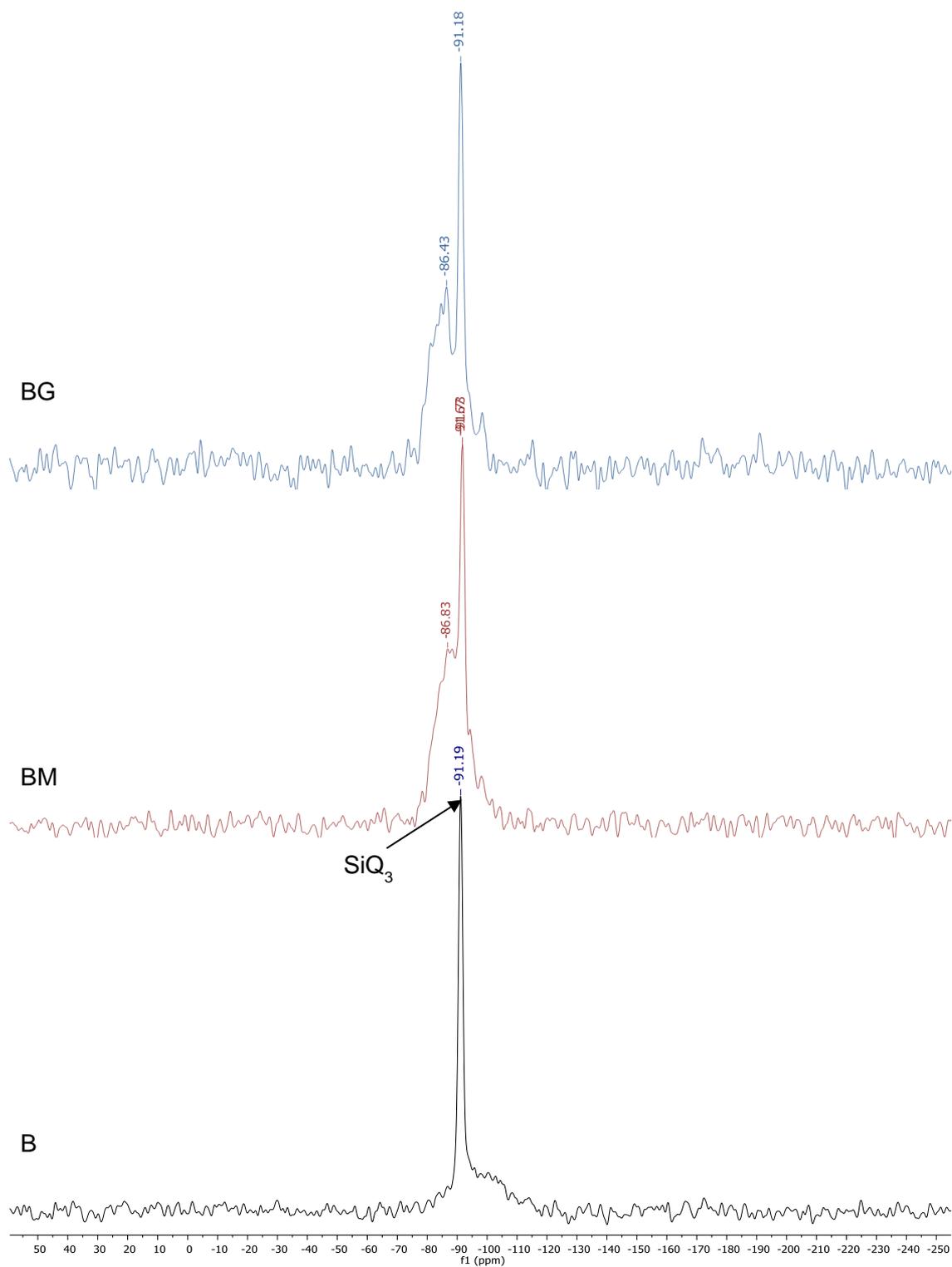


Figura 5.31 – Espectro de RMN no estado sólido de ^{29}Si do precursor B e das pastas BM e BG por técnica de polarização cruzada

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

5.2.6. Variação volumétrica, de massa e densidade

As pastas foram acompanhadas quanto a variação volumétrica e de peso, possibilitando a aferição da variação da densidade. Quanto a variação volumétrica, os corpos de prova tiveram suas dimensões aferidas nas idades de 6 horas e 28 dias e os resultados encontrados indicam que não houve variação volumétrica significativa.

Por meio da figura 5.32 é possível verificar que durante o processo de cura das amostras houve perda de massa, que ocorreu de forma linear com o avanço das idades. Nas idades iniciais, foi observada a presença de muita umidade nas faces externas e no plástico filme que envolvia os corpos de prova, sinalizando uma perda de água pelas amostras, o que foi detectado pela perda de massa nessas idades.

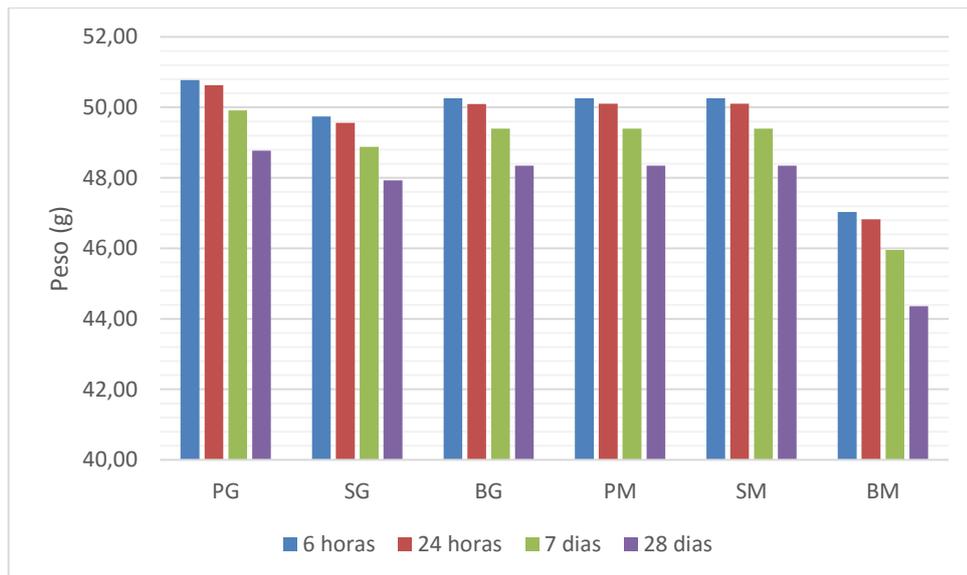


Figura 5.32 – Perda de peso em função do tempo

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

A densidade das diferentes pastas foi determinada nas idades de 6 horas e 28 dias, visando ressaltar o efeito da perda da densidade ao longo do tempo (tabela 5.4). Os dados indicam que, de forma geral, a única mistura que apresentou uma perda de densidade significativa foi a mistura BM. Nas demais, a variação pode ser considerada insignificante. Comparando-se estes dados com os da perda de massa essa amostra foi a que perdeu maior quantidade de água. Considerando este dado e o fato de que não foram observadas variações significativas nas dimensões dos corpos de prova, pode-se inferir que a variação de densidade estaria relacionada à perda de água.

Tabela 5.4 – Perda de densidade

Amostras	Densidade Inicial (g/cm³)	Densidade Final (g/cm³)	% Perda de densidade
PG	2,88	2,80	2,78%
SG	2,82	2,79	1,06%
BG	2,85	2,76	3,15%
PM	2,78	2,70	2,88%
SM	2,77	2,70	2,53%
BM	2,80	2,66	5,00%

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

5.2.7. Resistência a compressão

Com base em trabalhos da literatura (VAN JAARSVELD *et al.*, 1997, PALOMO *et al.*, 2004, DUXSON *et al.*, 2007, OSÓRIO, 2006, HARDJITO, RANGAN, 2005, DAVIDOVITS, 2013, PINTO, 2004, BIGNO, 2008, THOMAZ, 2000 e SILVA 2006) que indicam que geopolímeros possuem alta resistência inicial, a evolução da resistência mecânica à compressão foi avaliada especialmente nas idades iniciais. Para esse estudo, a resistência apresentada foi a resistência média determinada em três corpos de prova para cada idade.

A figura 5.33, retrata o comportamento nas primeiras 24 horas, onde se observou crescimento linear da resistência especialmente nas amostras PM, BM e BG. As

amostras SG e PG apresentam uma desaceleração na velocidade à medida em que ganhavam resistência, enquanto a amostra SM apresentou uma aceleração no ganho de resistência.

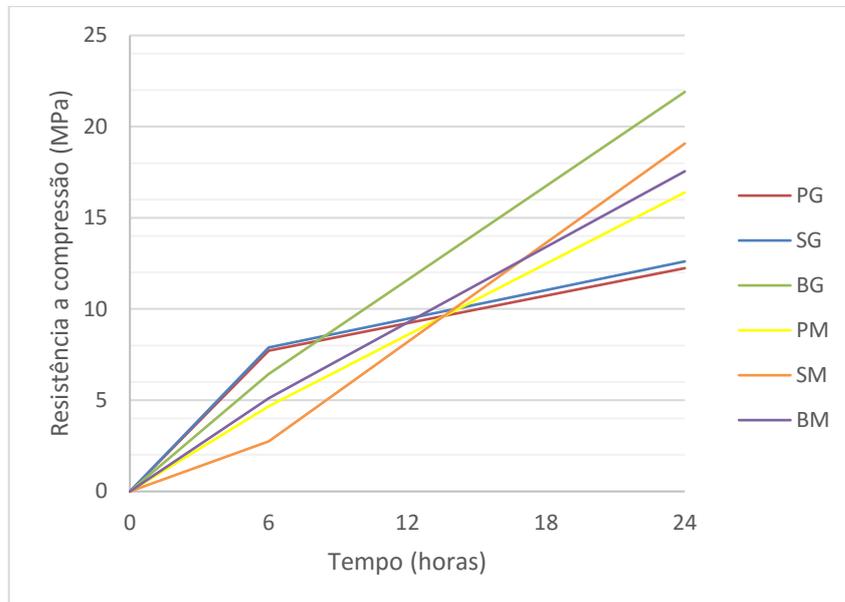


Figura 5.33 – Resistência a compressão em idades iniciais

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

É válido ressaltar que, com base na literatura (PALOMO *et al.*, 2004), pretendia-se realizar o desmolde com 4 horas. No entanto, nessa idade, apenas as amostras das misturas PG e PM apresentavam condições para desmolde e ensaio de resistência a compressão. Devido ao comportamento das demais misturas, a idade inicial do ensaio foi alterada para 6 horas.

As amostras PM endureceram imediatamente após moldagem, dificultando inclusive o processo de adensamento. As amostras PG, em aproximadamente 30 minutos após a moldagem, encontravam-se visivelmente endurecidas, ao passo que as demais amostras só apresentaram endurecimento semelhante após 4 horas.

A figura 5.34 apresenta a evolução da resistência mecânica das pastas em idades de 7 e 28 dias.

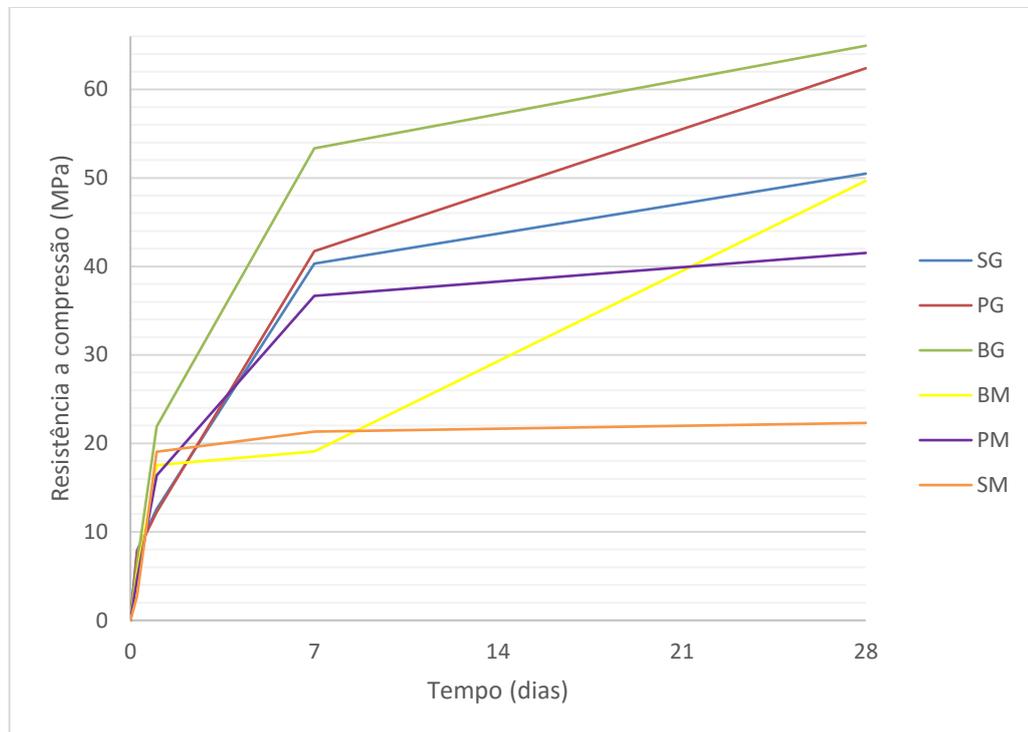


Figura 5.34 – Resistência a compressão em função do tempo

Fonte: Dados da pesquisa (2015)

Em idades avançadas, 7 e 28 dias, é possível observar que as amostras produzidas com ativador misto (M) de silicato e hidróxido de potássio apresentaram resistências inferiores à das amostras produzidas com a solução fornecida pela Wincret Designer Concrete Products Ltda (G) (figura 5.34). Além disso, a amostra BM apresentou uma aceleração no processo de ganho de resistência, comportamento atípico perante o apresentado pelas demais misturas. A mistura SM demonstrou estabilidade no processo de ganho resistência, indicando que este possivelmente estaria concluído com idade de 24 horas. No entanto, essa mistura resultou no menor resultado da resistência. As demais amostras (PG, PM, BG e SG), após 7 dias, continuaram o processo de desaceleração do ganho de

resistência. Situação justificada pelo fato da geopolimerização ocorrer principalmente em idades iniciais, especialmente nas primeiras horas (KHALE e CHAUDHARY, 2007 e SUN *et al.*, 2004).

Os resultados de resistência mecânica à compressão obtidos para a amostra BG são similares aos obtidos por Silva (2006), cujo concreto geopolimérico atingiu 29,23 MPa em 24 horas e 51,15 MPa em 7 dias, usando metacaulim. No trabalho de Gastaldini (2007), variando a concentração e o tipo de ativador e utilizando-se uma relação água/aglomerante de 0,5, atingiu-se resistências semelhantes as amostras SG e PM. Como os trabalhos citados utilizaram agregados na composição das amostras é válido ressaltar que é esperado para pastas, utilizadas neste trabalho, resistências proporcionalmente menores.

Ao se observar a evolução da resistência à compressão ao longo do tempo, foi possível concluir que a amostra PG, nas primeiras 24 horas, aumentou em aproximadamente 20% sua resistência final, e as demais: SG 25%, BG 34%, BM 35%, PM 39% e SM 85%. Os resultados das amostras BG, BM e PM são semelhantes aos descritos por Skarf (2008), onde o concreto geopolimérico, obtido pela ativação de 75% metacaulim e 25% de cinzas volantes atingiu nas primeiras 24 horas 40% da resistência aos 28 dias.

5.2.8. Microestrutura

A microestrutura das pastas pode ser analisada pelas das fotomicrografias apresentadas nas figuras 5.35 a 5.40. As imagens foram organizadas de forma a apresentar em uma mesma figura todas as pastas, mantendo-se a mesma ampliação.

Em todas as amostras foram observadas microfissuras, que podem ter sido originadas no processo de rompimento dos corpos de prova ou na obtenção das amostras para a microscopia, uma vez que as mesmas foram selecionadas dos fragmentos dos corpos de prova rompidos aos 28 dias. As amostras (figura 5.35, 5.36 e 5.37) apresentam microestrutura homogênea, uniforme e compacta, resultados condizentes com o apresentado por Silva *et al.* (2002).

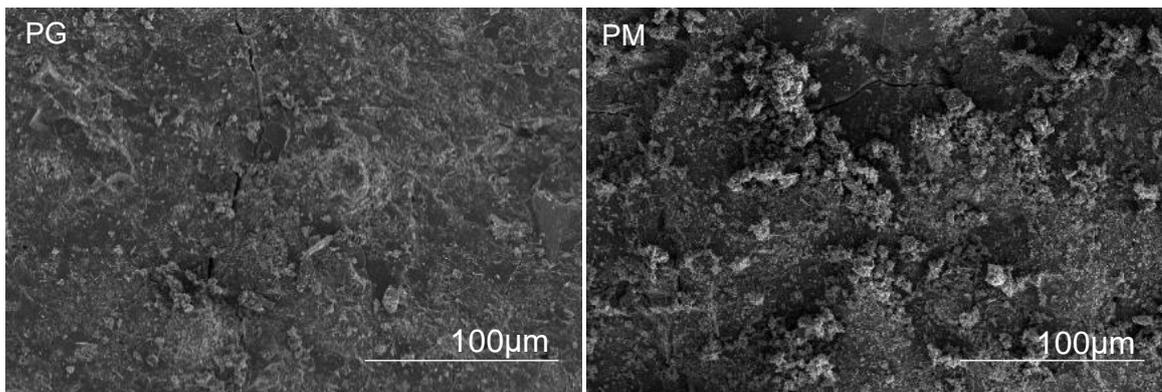


Figura 5.35 – Pastas PG e PM ampliação de 1.000x

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

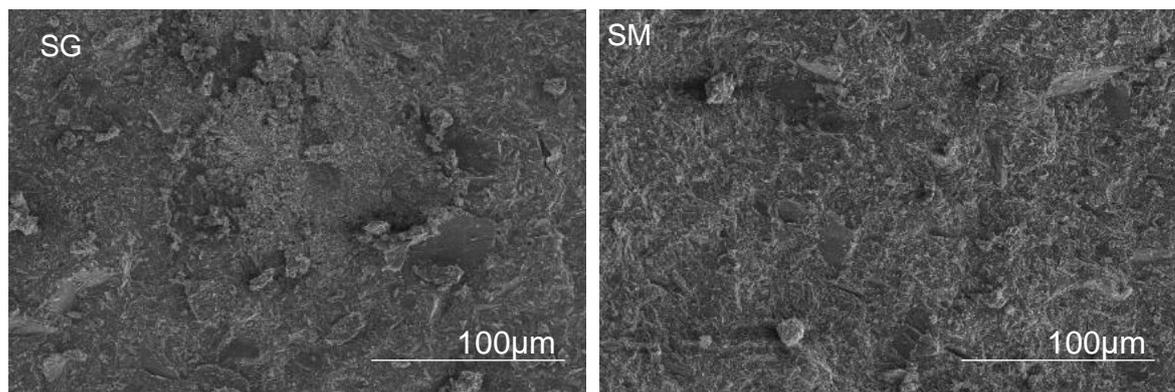


Figura 5.36 – Pastas SG e SM ampliação de 1.000x

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

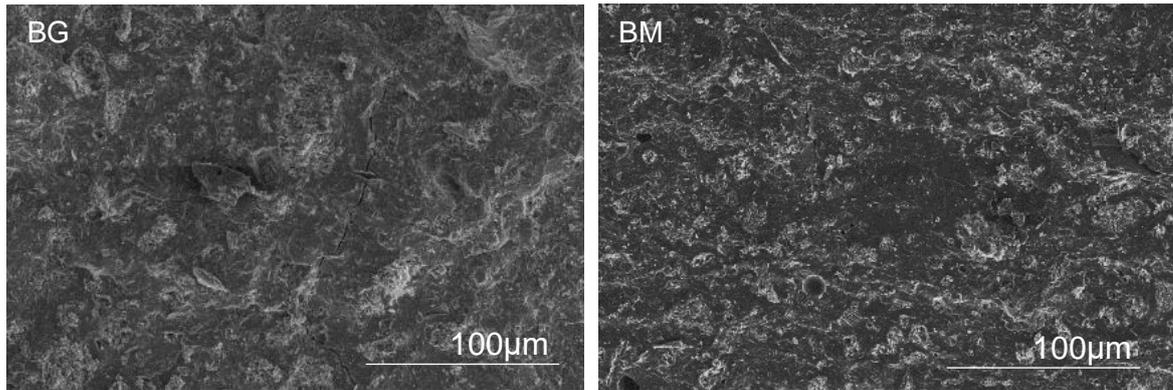


Figura 5.37 – Pastas BG e BM ampliação de 1.000x
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

Não foi identificado a presença de poros nas microfotografias, exceção feita a amostra BG (figura 5.37) que apresenta um poro, que pode ser originário de ar aprisionado durante a moldagem dos corpos de prova. Além disso, tanto nas amostras SG (figura 5.39), PG (figura 5.38) e BG (figura 5.40) foi possível observar estruturas esféricas com diâmetro compatível ao observado na literatura (DUXSON, 2006, LIMA, 2004 e BLACKFORD *et al.* 2007). De acordo com Duxson (2006) e Blackford (2007), essas estruturas demonstram o caráter nanométrico da cristalinidade do material, com esferas em 5 nm e 50 nm, ligadas entre si. As esferas observadas nas amostras SG, PG e BG praticamente estão ausentes nas amostras SM (figura 5.39), PM (figura 3.38) e BM (figura 5.40), sendo possível detectá-las em pequena quantidade na amostra PM. No entanto, a amostra PM sugere uma maior micro porosidade, o que segundo a literatura (DUXSON, 2005) é responsável por um decréscimo na resistência mecânica, situação verificada no ensaio de resistência à compressão.

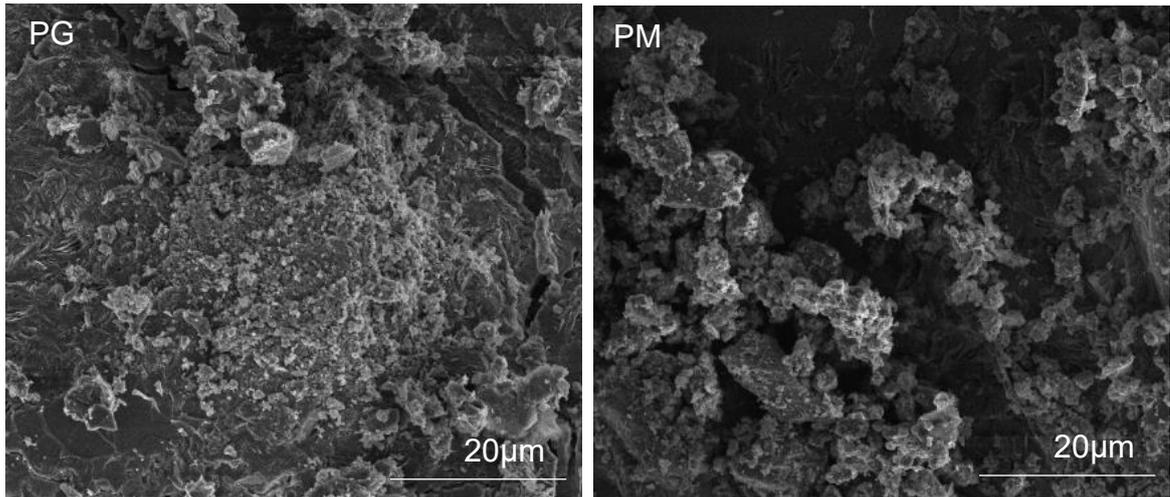


Figura 5.38 – Pastas PG e PM ampliação de 5.000x

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

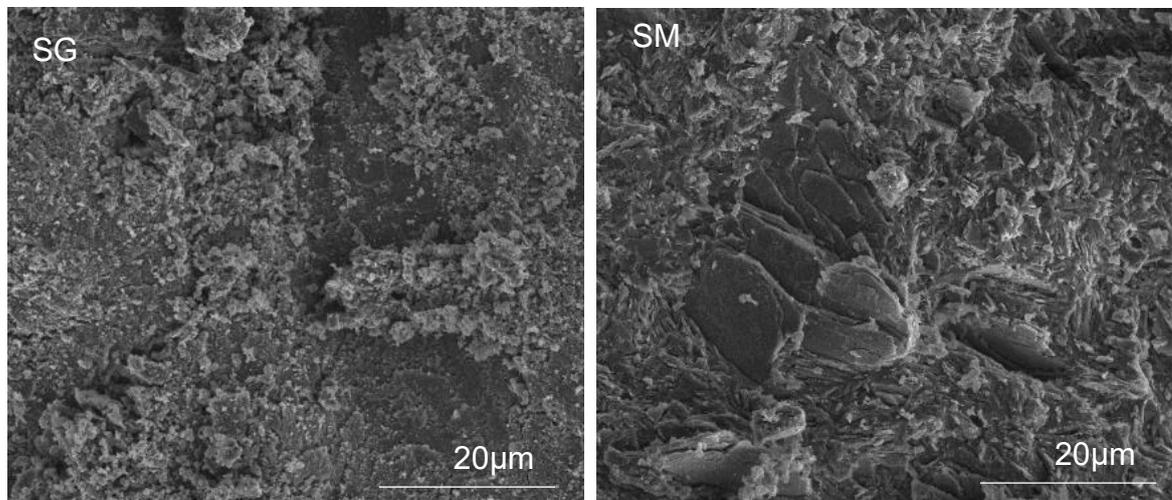


Figura 5.39 – Pastas SG e SM ampliação de 5.000x

Fonte: Dados da pesquisa (2016)

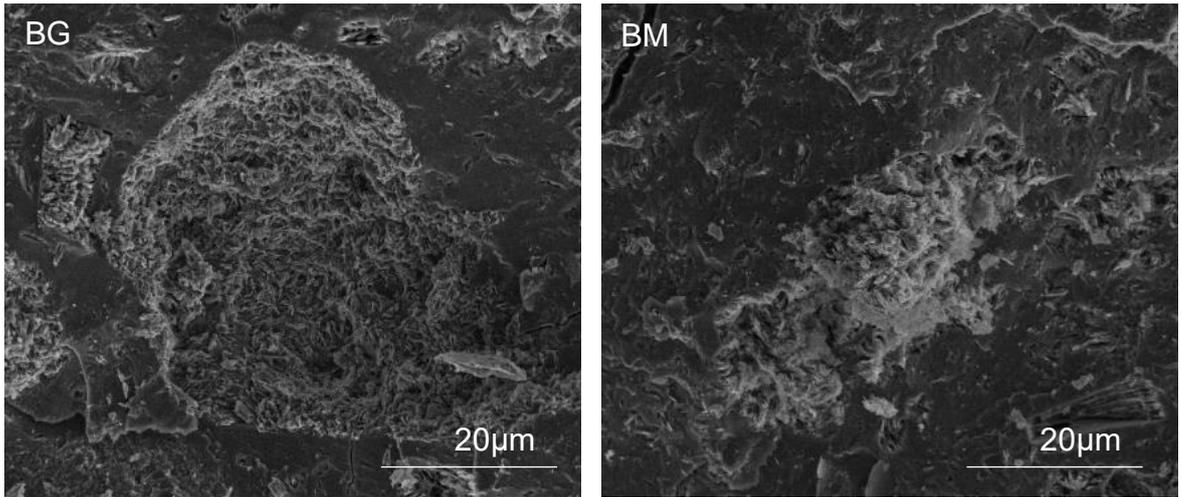


Figura 5.40 – Pastas BG e BM ampliação de 5.000x
Fonte: Dados da pesquisa (2016)

6. CONCLUSÃO

As análises dos precursores permitiram concluir que os três materiais empregados possuem partículas de tamanho adequado para o avanço da reação de geopolimerização. No entanto, as partículas do precursor B são ligeiramente maiores que o indicado pela literatura. As análises por DRX, FTIR e RMN para o ^{29}Si dos precursores indicam que a calcinação dos três materiais foi incompleta, sendo possível a identificação da caulinita cristalina, por DRX, de grupos de hidroxilas presentes na caulinita, por FTIR e de silicatos em camadas originários do caulim Si (Q_3) por RMN. Além disso, do ponto de vista de amorficidade, o precursor mais adequado seria o B e o menos adequado o P, que apresenta uma estrutura com inúmeros picos cristalinos.

Quanto a composição química, os precursores apresentaram teores de Si e Al dentro da faixa ideal para a produção de cimentos com baixa emissão de CO_2 . No caso do precursor P foi possível notar a presença de óxido de cálcio em quantidades superiores ao dos outros dois precursores o que pode colaborar com a resistência a compressão inicial em baixas temperaturas.

A observação qualitativa da trabalhabilidade permitiu identificar comportamentos bastante diferentes nas pastas. As misturas BM e BG se comportaram semelhante a fluídos, o que pode ser atribuído à distribuição granulométrica do precursor B, que por possuir um maior tamanho de grão, possui uma menor área específica o que faz com que se tenha uma maior fluidez. Houve diferença entre as amostras preparadas com a solução M e a solução G, sendo que a solução M resultou em pastas mais trabalháveis em comparação com as pastas produzidas com a solução G. É válido ressaltar que apesar das diferenças, todas as amostras permitiram a moldagem.

A análise por difração de raios-x permitiu identificar o processo de geopolimerização. Em todas as pastas foi observado um halo difuso em torno de $2\theta \approx 27-29^\circ$. Também é possível observar que quanto maior a relação entre Si/Al na pasta menor é presença de picos cristalinos e mais evidente é o halo difuso.

Ao realizar a análise das bandas de absorção no infravermelho, obtidas por FTIR, é possível identificar a ocorrência do processo de geopolimerização: pelo surgimento da banda em aproximadamente 3440 cm^{-1} que indica a liberação de moléculas de água e pelo deslocamento do pico presente nos precursores em torno de $1080-1065\text{ cm}^{-1}$ e nas pastas em $1030 - 1010\text{ cm}^{-1}$, decorrente do processo de reorganização do AlO_4 ou SiO_4 que ocorre durante a geopolimerização. Os resultados do ensaio de FTIR também indicam a ocorrência de processo de carbonatação nas pastas produzidas com os precursores B e P.

A ressonância magnética nuclear observando núcleos de ^{27}Al , a maior presença de AlO_6 em comparação com AlO_4 . Os resultados também permitem identificar o processo de geopolimerização pela marcante presença do AlO_4 nas pastas. Os resultados de ^{29}Si apontam que em todas as pastas houve a formação de uma rede tridimensional.

No que se refere a variação volumétrica, de massa e densidade, observam-se que pequenas quedas dessas propriedades são devido principalmente à perda de água das pastas e que as mesmas apresentaram altas densidades.

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão nas pastas indicaram que após 6 horas todas as amostras haviam iniciado o processo de geopolimerização e, no caso da amostra SM, o processo já estava praticamente concluído. Além

disso, todas as pastas alcançaram altas resistências em idades iniciais, especialmente as produzidas com o ativador G.

Foi possível também observar que todas as amostras possuem uma microestrutura compacta e homogênea com presença de formas esféricas entre 5 nm e 50 nm, que possivelmente são referentes às zeólitas. Também foi possível observar a relação direta entre maior porosidade e menor resistência mecânica no caso da amostra PM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739 – Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778 – Argamassa e concretos endurecidos – Determinação da Absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15630 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7222 – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7412 – Areia normal para ensaio de cimento — Especificação. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Materiais pozzolânicos: NBR 12653. Rio de Janeiro, 2012.

ASTM, C. 618. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete, 2003.

AQUINO W., LANGE D.A., OLEK J., The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali–silica reaction products. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 23, p.485-493, 2001.

BARBOSA, Valeria FF; MACKENZIE, Kenneth JD; THAUMATURGO, Clelio. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.

BARNES, Paul; BENSTED, John. Structure and performance of cements. CRC Press, 2002.

BAUER, L. A. Falcão. Materiais de construção. Editora Pini. São Paulo, 2013.

BIGNO, I. C. Cimento Geopolimérico à Base de Resíduos Agrícolas e Agroindustriais. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 290 p., Rio de Janeiro, 2008.

BLACKFORD, M.G., HANNA, J.V., PIKE, K. *et al.* Transmission Electron Microscopy and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Geopolymers for Radioactive Waste Immobilization. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, n. 4, p. 1193- 1199, 2007.

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M.. Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools. *Proceeding sof the 2nd Int. Symposium of Non-traditional Cement and Concrete*, ed. By Bilekand Kersner, 25-35, 2005.

BUCHWALD, Anja. What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, v. 72, n. 7, 2006.

CATAURO, Michelina *et al.* Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. *Materials Research*, n. AHEAD, p. 0-0, 2015.

CHINDAPRASIRT, P., CHAREERAT, T., SIRIVIVATNANON, Vute. Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, V. 29, n. 3, p. 224 - 229, 2007.

CRIADO, M. *et al.* An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 5, p. 671-679, 2007.

DAVALOS, Julio F. Advanced materials for civil infrastructure rehabilitation and protection. In: *Seminar at The City College of New York, New York*. 2012.

DAVIDOVITS, J. Synthesis of new high temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites. *SPE PACTEC*, v. 79, p. 151-154, 1979.

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

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

DAVIDOVITS, Joseph. Chemistry of geopolymeric systems, terminology. In: *Geopolymer*. 1999.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymers Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. *Geopolymer 2002 Conference*, Melbourne, Austrália, 2002.

DAVIDOVITS, J., Geopolymers – chemistry and applications. In: Institute Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2008.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer cement. A review. Geopolymer Institute, Technical papers, v. 21, p. 1-11, 2013.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições minerais para concreto estrutural. In: ISAIA, G. C (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, vol.1, cap.12, p. 345-380, 2005.

DE SOUZA, C. M. G. *et al.* Evaluation of pozzolanic reactivity of calcined kaolinite. 2014.

DE SOUSA, S. M. T. Efeito da ativação alcalina dos aluminossilicatos nas propriedades mecânicas e micro estruturais de compósitos argilosos prensados. 2011.

DIAS, DP, THAUMATURGO, C. Geopolymer cements resistant to aggressive agents. Proceedings of the International Conference on the Sustainable construction into the next millennium: Environmentally friendly and Innovative cement based materials. João Pessoa, 2000. p. 613.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete. ACI Materials Journal, v. 108, n. 3, p. 300-306, Maio-Junho 2011.

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

DUXSON, P. The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. 2006.

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

DYER, Alan. An introduction to zeolite molecular sieves. 1988.

ENGELHARDT, Günter; MICHEL, Dieter. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. 1987.

FENG, Dingwu; PROVIS, John L.; DEVENTER, Jannie SJ. Thermal Activation of Albite for the Synthesis of One-Part Mix Geopolymers. Journal of the American Ceramic Society, v. 95, n. 2, p. 565-572, 2012.

FERNANDEZ, Rodrigo; MARTIRENA, Fernando; SCRIVENER, Karen L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 1, p. 113-122, 2011.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and concrete research*, v. 35, n. 6, p. 1204-1209, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMENEZ, A. *et al.* Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel*, v. 85, n. 5, p. 625-634, 2006.

FERET, R. Slags for the manufacture of cement. *Rev. Mater. Constr. Trav*, v. 22, 1939.

FLETCHER, R.; MACKENZIE, K.; NICHOLSON, C.; SHIMADA S. The composition range of aluminosilicate geopolymers. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 25, n. 9, p. 1471 – 1477, 2005.

FERNÁNDEZ, María Luz Granizo. Activación alcalina de metacaolín desarrollo de nuevos materiales cementantes. 1998. Tese de Doutorado. Universidad Autónoma de Madrid.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *et al.* Determination of kinetic equations of alkaline activation of blast furnace slag by means of calorimetric data. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 52, n. 3, p. 945-955, 1998.

GASTALDINI, A. L. G. *et al.* Chloride penetration and carbonation in concrete with rice husk ash and chemical activators. *Cement and Concrete Composites*, v. 29, n. 3, p. 176-180, 2007.

GARCÍA, I.L. *et al.* Alkali–aggregate reaction in activated fly ash systems. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 2, p. 175-183, 2007.

GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicates. Gosstroyizdat, Kiev, p. 154, 1959.

GLUKHOVSKY, V. D. Durability of Concrete. Aspect of admixtures and industrial products. Swedish Council for Building Research, Gothenburg, Sweden, p. 53-62, 1989.

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

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Fly Ash Based Geopolymer Concrete, Construction Material for Sustainable Development, Invited Paper, Concrete World: Engineering & Materials, India Chapter, Mumbai, India, December 9-12, 2004.

HERMANN, E. et al. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long term stability. In: Proceedings of the Geopolymers Conference, Saint-Quentin, France. 1999.

JIMÉNEZ, A.F.; A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.91, p. 111-119, 2006.

KIRSCHNER, A. et al. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. *Ceramics Silikáty*, v. 48, n. 11, p. 7-20, 2004.

KOMNITSAS, Kostas; ZAHARAKI, Dimitra. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. *Minerals Engineering*, v. 20, n. 14, p. 1261-1277, 2007.

KRIVEN, W.M., GORDON, M., BELL, J.L. Geopolymers: nanoparticulate, nanoporous ceramics made under ambient conditions. *Microscopy and Microanalysis*. V. 10, n S02 p. 404-405, 2004.

KRIVENKO, Pavel V. Alkaline cements. *Alkaline cements and concretes*, v. 1, p. 11-129, 1994.

SHROTRI KUNAL et al. Dynamic mechanical properties of geopolymer-organic polymer composites. *Geopolymer 2005 Proceedings*, p. 65-68, 2005.

LECOMTE, I. et al. Synthesis and characterization of new inorganic polymeric composites based on kaolin or white clay and on ground-granulated blast furnace slag. *Journal of materials research*, v. 18, n. 11, p. 2571-2579, 2003.

LEITE, Mônica Batista. Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados reciclados de resíduos de construção e demolição. 2001.

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

LIMA, F.T. Caracterização Micro e Nano Estrutural de Compósitos Geopoliméricos Metacauliníticos. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2004.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary Cementitious Materials. *Cement and Concrete Research*, v 41, n. 12, p. 1244-1256, 2011.

MAURI, J. *et al.* Geopolymeric mortar: study of degradation by sodium sulfate and sulfuric acid. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 14, n. 3, p. 1039-1046, 2009.

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

MEHTA, P.Kumar; MONTEIRO, Paulo J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. IBRACON, 2008.

OSÓRIO, Paulo Dias Lopes. Concepção de um saferoom anti-tornado em betão geopolimérico. 2006. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE DO MINHO.

PALOMO, A. S. *et al.* Alkali-activated fly ashes. A cement for the future. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1323-1329, 1999

PALOMO, A. *et al.* Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 997-1004, 1999b.

PALOMO, A. S., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Alkali-activation of fly ashes: A NMR study of the reaction products, *Journal of American Ceramics Society*, P. 1141-1145, 2004.

PEREIRA, D. S. T. Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado com Fibras de Aço para Pavimentação. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 202 p, Rio de Janeiro, 2006.

PEREIRA, A.M., *et al.* O uso da cinza de bagaço de cana-de-açúcar na produção de matrizes ativadas alcalinamente. 57º Congresso Brasileiro do Concreto, 2015.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 41, n. 17, p. 4242-4251, 2002.

PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Reflexões sobre distribuição granulométrica e sua correlação com a reologia de concretos refratários. *Ceramic News, Special South América*, p. 6-13, 1999.

PINTO, A.T. Sistemas Ligantes Obtidos por Activação Alcalina do Metacaulino. Tese Doutorado, Universidade do Minho, Portugal. 2004.

PROVIS, John L *et al.* Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 12, p. 3075-3085, 2005.

PROVIS, J. L. Modeling the Formation of Geopolymers. Thesis of the Department of Chemical and Biomolecular Engineering, the University of Melbourne, 2006.

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jan Stephanus Jakob (Ed.). Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications. Elsevier, 2009.

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

PROVIS, John L.; VAN DEVENTER, Jannie SJ (Ed.). Alkali Activated Materials: State-of-the-art Report, RILEM TC 224-AAM. Dordrecht: Springer, 2014.

PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, v. 59, n. 9, p. 191-202, 1940.

REPETTE, W. L. Cimentos Especiais de Base Mineral. In: ISAIA, G. C. *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. v. 2, p. 825-862.

ROY, Della M. Alkali-activated cements opportunities and challenges. *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 2, p. 249-254, 1999.

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

SANTOS, E. A. *et al.* Influence of diatomite addition in the properties of geopolymeric pastes: fluid loss control volume, thickening time and compressive strength. *Cerâmica*, v. 61, n. 359, p. 309-316, 2015.

SEVERO, C.G.S. *et al.* Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.8.2, 2013a.

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

SHI, Caijun. Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 12, p. 1789-1799, 1996.

Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - SNIC. Resultados Preliminares. Disponível em: <http://www.snic.org.br/>, acesso 30 de abr/2016.

SINGH, P.; BASTW, T.; TRIGG, M. Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al RMN-MAS. *Journal of Materials Science*. V.40, n15, 2005, p. 3951 – 3961.

SILVA, F. J. Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 271 p, Rio de Janeiro, 2000.

SILVA, F. J. *et al.* Cimentos geopoliméricos. *Revista Matéria*, v. 7, n. 3, p. 12, 2002.

SILVA, A. C. R. Comportamento do Concreto Geopolimérico para Pavimento sob Carregamento Cíclico. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 184 p, Rio de Janeiro, 2006.

SILVERSTRIM, T.; ROSTAMI, H.; LARRALDE, J. e SAMADI, A. (1997), Silicatebinder, US Patent 5601643, 1995, filed May 16, 1996. Disponível em: <http://www.google.es/patents/US5601643>, acesso 21 out/2014.

THOMAZ, E. C. S. Desempenho do concreto geopolimérico. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2000.

TORGAL, F.P. *et al.* S.Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland no contexto da economia do carbono. *Revista APEB*, mai. 2005.

TORGAL, Fernando Pacheco; JALALI, Said. Ligantes geopoliméricos: uma alternativa ao cimento Portland. 2010.

TORGAL, F.P. *et al.* Composition, strength and workability of alkali-activated metakaolin based mortars. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 9, p. 3732-3745, 2011.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, n10, p. 3932-3941, 1999.

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

VARGAS, A. S.; DALMOLIN, D. C. C.; VILELA A. C. F.; JALILI, S.; GOMES, J. P. C.. Ativação Alcalina de Cinzas Volantes Utilizando Solução Combinada de NaOH E Ca(OH)_2 . 61º CONGRESSO ANUAL DA ABM, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

WEERDT, K.D. Geopolymers – Stateofthe art. Coin Project report 37. 2011.