

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE METACAULIM E
MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL**

Autora: Cristiane Bom Conselho Sales Alvarenga

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

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte

Janeiro/2018

Cristiane Bom Conselho Sales Alvarenga

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACALIM E
MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilari
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2018

A473s Alvarenga, Cristiane Bom Conselho Sales.
Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal [manuscrito] / Cristiane Bom Conselho Sales Alvarenga. – 2018.
67 f., enc.: il.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilár.
Coorientadora: Augusta Cerceau Isaac Neta.

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

Bibliografia: f. 61-67.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.
3. Geopolímeros - Teses. 4. Metacaulim - Teses. I. Aguilár, Maria Teresa Paulino. II. Isaac Neta, Augusta Cerceau. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

CRISTIANE DO BOM CONSELHO SALES ALVARENGA

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS À BASE DE METACAULIM E MICROPARTÍCULAS DE VIDRO SODA-CAL"

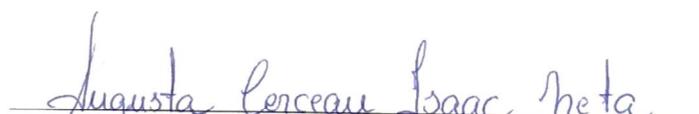
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 31 de janeiro de 2018

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
Orientadora
UFMG



Prof. Dra. Augusta Cerceau Isaac Neta
(Coorientadora)
UFMG



Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
CEFET/MG



Prof. Dr. Guilherme Jorge Brigoline Silva
UFOP

Dedico aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Para elaboração desta dissertação de mestrado contei com a contribuição de diversas instituições e a cooperação de amigos, que gentilmente, se dispuseram a me ajudar.

Em especial, à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Teresa Paulino Aguilar, pela orientação competente, atenção cuidadosa e parceria fundamental para o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Augusta Cerceau Isaac Neta por ter se disposto a ser coorientadora desta pesquisa, contribuindo com sua experiência.

À Universidade Federal de Minas Gerais, pelo apoio institucional. Aos professores do Programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia de Materiais e do Departamento de Química, que participaram, tanto das disciplinas ministradas, como transmitindo experiência durante a elaboração desta pesquisa.

À Universidade de Aveiro, em especial ao professor João Antônio Labrincha e Rui Novais e toda equipe do Departamento de Engenharia Materiais e Cerâmicas de Portugal, pelo exemplo de colaboração acadêmica, pelos ensinamentos e disponibilidade ao realizar os ensaios necessários para conclusão desta pesquisa.

À Universidade do Estado de Minas Gerais e ao Laboratório de Ensaio, Modelagem e Prototipagem pela ajuda na preparação dos moldes cilíndricos e na realização dos ensaios preliminares de resistência à compressão na máquina de ensaios universais.

À Distribuidora de Vidros Pestana, pela disponibilização dos resíduos de vidro utilizados nesta pesquisa.

À Metacaulim do Brasil, pela doação de todo o metacaulim utilizado nesta pesquisa e pelo apoio técnico do engenheiro Guilherme Gallo.

À Universidade Federal de São João Del-Rey em especial ao Prof. Dr. Adriano Azevedo por compartilhar sua experiência na mesma área de pesquisa.

À professora Cleide Barbosa Soares do CEFET, por ter se disponibilizado em levar as amostras para os ensaios realizados em Portugal, meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, pelas facilidades criadas para a utilização dos laboratórios da Phoster Tecnologia de Aglomerações.

Aos colegas do Laboratório de Materiais da UFMG, Dayana, Juliane, Natanael, Leonardo, Eduardo, Pedro, Ricardo, Bruna, Emanuelle e Fernanda, que tanto me apoiaram e com quem compartilhei, mais de perto, dúvidas e conhecimentos.

As amigas e colegas de trabalho, em especial, Rubiane, Jéssica, Flávia Alvarenga e Cláudia Souza pelo suporte e pela grande ajuda nas análises químicas e de ressonância magnética.

Também gostaria de expressar minha gratidão aos familiares, que, tenho certeza, rezaram e torceram por mim, muito especial ao meu marido, Bruno, que me incentivou em todas as fases desta pesquisa.

Aos meus queridos pais, Fernando e Rose, que não mediram esforços durante toda minha formação acadêmica. Sempre presentes e participativos, uma base forte para minha vida pessoal e profissional. A eles, minha eterna gratidão.

Finalmente aos meus queridos filhos, Davi e Heitor, motivo maior da minha vida e incentivo para meu constante crescimento.

RESUMO

Materiais alternativos, cujo processo de produção cause menor impacto ambiental em relação ao cimento tradicional, são alvo de pesquisas em todo mundo. Dentre esses materiais destacam-se os compostos álcali ativados com baixo teor de cálcio, comumente denominados de geopolímeros. Estes ligantes são obtidos pela ativação alcalina de materiais ricos em sílica e alumina, com destaque para os metacaulins e resíduos industriais. Devido às suas propriedades diferenciadas, os aluminossilicatos ativados podem ser utilizados em diversas aplicações. Muitos estudos indicam ser necessário a adição, ao metacaulim, de sílica na forma de silicatos de sódio ou potássio de modo a aumentar o teor de sílica. Considerando que os resíduos de vidro, na condição de micropartículas, constituem um passivo ambiental e são altamente reativos e ricos em sílica, considera-se viável sua utilização como fonte de sílica na obtenção de geopolímeros. Contudo, ainda existem lacunas a serem esclarecidas, tanto no que se refere à síntese como à caracterização. Nesse sentido, este trabalho avalia a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização, do metacaulim com uso de silicato de potássio, com e sem substituição parcial do precursor por 12,5% em peso de micropartículas de vidro soda-cal de cor âmbar. Foram avaliados os precursores e os materiais ativados quanto à composição química, superfície específica, pozolanicidade, arranjo atômico e coordenação do ^{27}Al e ^{29}Si . Os materiais sintetizados também foram avaliados quanto a massa específica e resistência à compressão. Os resultados indicam que é possível a geopolimerização com uso de micropartículas de vidro soda cal âmbar em substituição a 12,5% em peso de metacaulim. Essa substituição também favorece o desempenho mecânico dos compostos aos 28 dias, com um aumento de 37% para cura em estufa e 44% na cura em temperatura ambiente.

Palavras-chave: metacaulim, micropartículas de vidro soda cal, ativação alcalina, tipo de cura, geopolimerização, geopolímeros.

ABSTRACT

Alternative materials, whose production process causes less environmental impact compared to traditional concrete, are the target of research throughout the world. Among these materials include alkali activated compounds with low calcium content, commonly called geopolymers. These binders are obtained by the alkaline activation of materials rich in silica and alumina, with emphasis on the metakaolin and industrial waste. Due to their differentiated properties, aluminosilicates, activated can be used in several applications. Many studies indicate be necessary in addition to metakaolin, silica in the form of sodium or potassium silicates in order to increase the silica content. Whereas the glass waste, on condition of microparticles constitute an environmental liability and are highly reactive and high in silica, your use shall be deemed viable as a source of silica in geopolymers. However, there are still gaps to be clarified, both as regards how to synthesis and characterization. In this sense, this paper evaluates the efficiency of alkaline activation with a focus on the geopolymerization reaction, of metakaolin using potassium silicate, with and without partial replacement of precursor by 12.5% by weight from soda lime microparticles glass amber coloured. The precursors and activated materials were evaluated as to the chemical composition, specific surface, pozolanicity, atomic arrangement and ^{27}Al and ^{29}Si coordinations. The synthesized materials were also evaluated for specific mass and compressive strength. The results indicate that geopolymerization with the use of glass amber soda lime microparticles in place of 12.5% by weight metakaolin is possible. This substitution also favors the mechanical performance of the compounds at 28 days, with an increase of 37% to cure at 40° C and 44% in curing at ambient temperature.

Key words: metakaolin, glass soda lime microparticles, alkaline activation, curing type, geopolymerization, geopolymer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Considerações iniciais.....	5
3.2. Materiais precursores.....	8
3.2.1. Metacaulim.....	11
3.2.2. Vidro.....	13
3.3. Ativadores Alcalinos.....	16
3.4. Mecanismos de geopolimerização.....	19
3.5. Propriedades e aplicações dos geopolímeros na construção civil.....	23
4. MATERIAS E MÉTODOS	27
4.1. Materiais.....	29
4.2. Métodos.....	30
4.2.1. Caracterização dos materiais precursores.....	30
4.2.2. Síntese dos geopolímeros.....	35
4.2.3. Caracterização dos geopolímeros.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1. Caracterização dos precursores.....	42
5.2. Síntese dos geopolímeros.....	49
5.3. Caracterização dos geopolímeros.....	50
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Utilização de materiais ativados alcalinamente na Rússia entre 1962 e 1994.	6
Figura 2 - Materiais (indicados pela cor azul) e processos (indicados pela cor laranja) envolvidos na produção de um concreto ativado por alcalinos.	7
Figura 3 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al.	9
Figura 4 - Diagrama ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO	10
Figura 5 - Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero.	11
Figura 6 - Caracterização estrutural do metacaulim.	12
Figura 7 - Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do metacaulim.	13
Figura 8 – Diagrama quaternário $\text{Me}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	17
Figura 9 – Liberação de aluminatos e silicatos como monômeros.	20
Figura 10 – Cátions posicionados nos anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias.	21
Figura 11 – Evolução do Gel 1 para o Gel 2.	21
Figura 12 - Ordem tridimensional na escala nanométrica do produto de reação principal.	22
Figura 13 – (a) pavimentação E-Crete da <i>Westgate Freeway</i> em Port Melbourne - Austrália e (b) painéis pré-moldados E-Crete VicRoads.	24
Figura 14 – (a) Laje de piso residencial (b) calçada.	24
Figura 15 – Melton Library & Learning Hub na Austrália construído com pré-moldados e concreto usinado geopolimérico; à esquerda inferior durante a obra e à direita a edificação pronta.	25
Figura 16 - Etapas do trabalho experimental.	28
Figura 17 - Origem do resíduo de vidro âmbar.	29
Figura 18 - Moagem do resíduo de vidro âmbar.	29
Figura 19 - Espectrômetro PW 4400/40 Axios da PANalytical.	31
Figura 20 – Coulter Fluid Module para análise de difração à laser.	32
Figura 21 - Micromeritics Gemini 2380.	32
Figura 22 - Difratorômetro Geigerflex da Rigaku.	33
Figura 23 - Espectrômetro de infravermelho Tensor 27 da Bruker.	33
Figura 24 – Equipamento de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al – Ascend 700 - Bruker.	34
Figura 25 – Equipamento de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si – 400 Ultra Shield - Bruker.	34
Figura 26 – Tipos de fôrmas utilizadas na pesquisa exploratória.	36
Figura 27 – Confeção das fôrmas para moldagem dos corpos de prova na UEMG.	37
Figura 28 – Preparação da solução de KOH.	38
Figura 29 – Metacaulim e pó de vidro âmbar secos em estufa.	38

Figura 30 – Preparação das pastas geopoliméricas.....	39
Figura 31 – Moldagem dos corpos de prova.....	39
Figura 32 – Vibração dos corpos de prova.....	40
Figura 33 – Nivelamento, proteção e desforma dos CP's.....	40
Figura 34 – Máquina de Ensaio Universal Instron 5582.....	41
Figura 35 – Distribuição granulométrica do metacaulim e vidro âmbar obtida por espalhamento de feixe a laser.....	43
Figura 36 – Resultados do ensaio de adsorção gasosa obtida via BET do metacaulim e vidro âmbar.....	44
Figura 37 – Difratoograma de raios X do metacaulim e vidro âmbar.....	45
Figura 38 – Resultados da espectroscopia por infravermelho do metacaulim e vidro âmbar.....	46
Figura 39 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{27}Al do metacaulim.....	47
Figura 40 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{29}Si do metacaulim.....	48
Figura 41 – Difratoograma de raios X dos geopolímeros.....	51
Figura 42 – Resultados da espectroscopia por infravermelho dos geopolímeros.....	52
Figura 43 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{27}Al dos geopolímeros.....	53
Figura 44 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{29}Si dos geopolímeros.....	54
Figura 45 – Densidade dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.....	55
Figura 46 – Resistência à compressão dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.....	56
Figura 47 – Resistência à compressão específica dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Monômeros para formação dos geopolímeros de acordo com a relação Si/Al.....	8
Tabela 2 - Classificação dos vidros quanto à cor.	14
Tabela 3 - Geometria, material, dimensão e execução das fôrmas experimentais.....	30
Tabela 4 - Composição química do metacaulim e vidro âmbar.....	43
Tabela 5 - Diâmetro médio de partículas do metacaulim e vidro âmbar obtida por espalhamento de feixe a laser.....	44
Tabela 6 - Atribuição de bandas de absorção obtidos por espectroscopia por infravermelho para o metacaulim e vidro âmbar.....	47
Tabela 7 - Resultados da pozolanicidade obtido pelo ensaio de Chapelle modificado do metacaulim e vidro âmbar.	49
Tabela 8 - Composição das misturas geopoliméricas com as proporções de precursores e ativadores.	50
Tabela 9 - Razões atômicas e molares das misturas geopoliméricas com e sem vidro.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Al - Alumínio

Al_2O_3 - Óxido de alumínio (alumina)

Ca - Cálcio

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Hidróxido de cálcio

CaO - Óxido de cálcio

cm^{-1} - Número de onda

DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DRX - Difração de raios - X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

M - Molaridade ou mol/l

MPa - MegaPascal

μm - Micrômetro

CO_2 - Dióxido de carbono

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

C-A-S-H - Aluminossilicato de cálcio hidratado

Fe_2O_3 - Óxido de ferro III (hematita)

H_2O - Água

K_2O - Óxido de potássio

KOH - Hidróxido de potássio

MgO - Óxido de magnésio

N_2 - Gás nitrogênio

Na_2O - Óxido de sódio

N-A-S-(H) - Gel alcalino aluminossilicato

NaOH - Hidróxido de sódio

O_2 - Oxigênio

Si - Silício

SiO_2 - Dióxido de silício

SiO_3 - Trióxido de silício

SO_2 - Dióxido de enxofre

TiO_2 - Dióxido de titânio

1. INTRODUÇÃO

A indústria mundial de materiais de construção busca desenvolver cimentos ecoeficientes como uma ferramenta chave para um futuro sustentável. Dentre esses cimentos destacam-se os obtidos pela ativação alcalina de matérias primas (precursores) ricas em sílica e alumina, o que dá origem a um material com propriedades comparáveis às do cimento Portland. Provis e Bernal, (2014) classificam os aglutinantes ativados por alcalinos em duas categorias. Na primeira categoria, os materiais são produzidos com precursores com elevado teor de cálcio ($Ca / (Si + Al) = 1$), como as escórias de alto forno. Na segunda, eles são produzidos com precursores que possuem baixo teor de cálcio, como as argilas calcinadas (com destaque para o metacaulim) e as cinzas volantes dando origem a um material tradicionalmente conhecido como geopolímero.

Os materiais geopoliméricos apresentam elevado desempenho mecânico nas primeiras idades, boa aderência, durabilidade, ausência da reação álcali-agregado, resistentes ao ataque químico de ácidos e sais, resistentes em altas temperaturas sem emissão de gases tóxicos, entre outros (DUXSON et al., 2007a; TORRES-CARRASCO, 2015). Os geopolímeros podem ser utilizados na recuperação de estruturas, pavimentação de rodovias, produção de pré-moldados, monolíticos porosos, obras de arte, acabamentos em geral, entre outros. (VAN DEVENTER; PROVIS; DUXON, 2012; PROVIS; BERNAL, 2014; NOVAIS, 2016b; NAZARI; SANJAYAN, 2017). Também podem ser utilizados para estabilizar e imobilizar resíduos, devido às suas propriedades zeolíticas (PANIAS; GIANOPOULOU, 2007; BARRIE et al., 2015; MELLADO et al., 2017). No entanto, os geopolímeros não se propõem a ser um substituto para o cimento convencional em toda sua gama de aplicações, tendo em vista as suas limitações na cadeia de suprimentos. Além disso, constitui um desafio prático viabilizar sua aplicação, uma vez que esses cimentos exigem um controle cuidadoso da formulação, produção e da cura. Segundo Provis, (2017) aglutinantes ativados por álcalis podem se tornar produtos eficazes para a construção civil, se obtidos a partir de matérias-primas locais, em proporções bem formuladas de precursores e ativadores, e com controle de qualidade de produção adequado.

No que se refere a produção, em especial, à manipulação de álcalis, recentes pesquisas caminham para uma nova geração de geopolímeros a partir da ativação alcalina-térmica. Ke *et al.* (2015) produziram novos compostos, denominados "*just add water*" ou "*one-part-mixing*", pela adição de água a uma mistura obtida da calcinação à 800 °C de lama vermelha (rica em alumina e cálcio) e pastilhas de hidróxido de sódio. Estudos de Duxon e Provis, em 2008, já identificavam um potencial nesse tipo de síntese em comparação com a tradicional.

No tocante a matérias primas locais, a comunidade científica busca incorporar como precursores subprodutos industriais como a sílica, cinzas de casca de arroz, resíduos de vidro, bagaço de cana, feldspatos alcalinos, cal, casca de ovo calcinada, entre outros (BERNAL *et al.*, 2015; CYR; IDIR; POINOT, 2012; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2008; NAZARI; BAGHERI; RIAHI, 2011; NOVAIS *et al.*, 2016b; PUERTAS; TORRES-CARRASCO, 2014). Quanto aos ativadores, os mais utilizados são os hidróxidos e silicatos de metais alcalinos. Phair e Van Deventer (2002) investigaram os geopolímeros ativados por aluminato de sódio e os resultados mostram que, em certos casos, foram mecanicamente superiores aos geopolímeros tradicionais ativados com silicato de sódio. Bernal *et al.*, 2015 mencionam que em algumas aplicações são utilizados carbonatos de metais alcalinos ou sulfatos. Estudos de Dimas, Giannopoulou e Panias, (2009) indicam ser necessário adicionar ao metacaulim sílica na forma de silicatos de sódio ou potássio de forma a aumentar a razão Si/Al e conseqüentemente melhorar a dureza e a resistência à compressão dos materiais produzidos. Com enfoque em matérias primas locais, Habert, D’Espinoze de Lacaillerie e Roussel, (2011) sugerem que o uso de resíduos com uma relação adequada de Si/Al poderia minimizar a proporção de solução de silicatos utilizada. Dessa forma, considerando que os resíduos de vidro, na forma de micropartículas, constituem um passivo ambiental e são altamente reativos e ricos em sílica (SALES *et al.*, 2015), seria viável sua utilização como fonte de sílica na obtenção de geopolímeros.

Neste contexto este trabalho avalia a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização, do metacaulim com uso de silicato de potássio, com e sem substituição parcial do precursor por 12,5% em peso de micropartículas de vidro soda-cal âmbar. Este percentual se baseou no trabalho de Novais, (2017b) que utilizou como ativador o hidróxido de sódio. Para tal é feita a caracterização dos precursores,

estudada a síntese e caracterizados os materiais sintetizados quanto a ocorrência da geopolimerização e desempenho.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar geopolímeros, com e sem substituição parcial de metacaulim, por micropartículas de vidro soda-cal âmbar ativadas por KOH.

Com base no objetivo geral, os seguintes objetivos específicos deverão ser atingidos:

- Avaliar a adequação de precursores e ativadores;
- Avaliar a eficiência da ativação alcalina com vista à reação de geopolimerização;
- Avaliar a eficiência da ativação alcalina com relação ao desempenho mecânico do material.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São abordados os seguintes temas relativos a geopolímeros: considerações gerais, materiais precursores, ativadores alcalinos, mecanismos de geopolimerização e aplicação de geopolímeros na construção civil.

3.1. Considerações iniciais

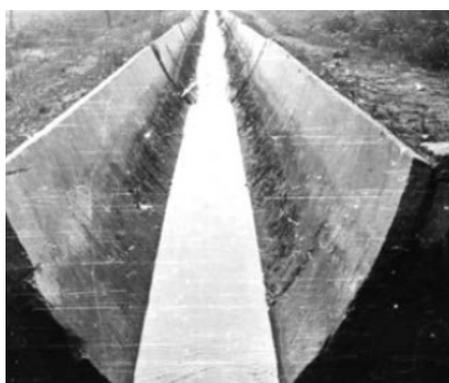
O desenvolvimento de materiais de construção inovadores e ecoeficientes, que causem menor impacto ambiental em toda extensão do ciclo de vida torna-se vital para a sustentabilidade do planeta (PACHECO-TORGAL; LABRINCHA, 2013). Nessa linha estão os aglutinantes obtidos pela ativação alcalina de precursores ricos em sílica e alumina que exibem propriedades comparáveis às do cimento Portland. Quando os materiais precursores apresentam baixo teor de cálcio, sua ativação leva a produção de um material denominado geopolímero. Segundo Provis, Lukey e Van Deventer, 2005 os geopolímeros são constituídos por um aglomerado de zeólitas nano cristalinas unidas entre si por uma fase amorfa. A característica que identifica os geopolímeros é a formação de uma fase de ligação que compreende um gel de aluminossilicato alcalino em que os alumínios e silícios estão ligados em uma estrutura tetraédrica tridimensional (DAVIDOVITS, 1991; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; REES *et al.*, 2008).

De acordo com Torres-Carrasco, (2015) a utilização de materiais pétreos formados por compostos ricos em sílica, alumina ou cinzas vulcânicas, obtidos a partir de ativação alcalina, não é recente. Este fato fica evidente, quando se estuda a durabilidade e resistência de construções que antecedem a chegada do império romano, e que resistem até os dias de hoje. A justificativa para esta sobrevivência está provavelmente relacionada à química inerente da ativação dos aluminossilicatos que contribuem favoravelmente para a perenidade destas construções. São várias as pesquisas que buscam compreender esta química e reaproveitá-la para melhorar a qualidade dos cimentos. Pesquisadores ucranianos iniciaram estudos de aluminossilicatos ativados alcalinamente na década de 1957 (KRIVENKO, 1994). No entanto, o tema teve maior

destaque quando Davidovits¹ publicou, em 1985, seus primeiros resultados com ativação de diferentes tipos aluminossilicatos. Os polímeros inorgânicos resultantes da geoquímica foram designados por ele de geopolímeros. Segundo Provis e Van Deventer, (2009) esses materiais foram originalmente desenvolvidos como uma alternativa de produto resistente ao fogo e simultaneamente não inflamáveis, depois de uma série de incêndios que aconteceram na França entre os anos de 1970/73. Um grupo de cientistas ucranianos inspecionou algumas estruturas de concreto construídas na Rússia com cimento de escória ativados alcalinamente. Dentre as obras estudadas cita-se o duto aberto para canalização de água construído em 1964, a linha férrea entre Moscou e São Petersburgo construída em 1989 e o edifício residencial Berezina Street 2 construído em 1994 (Figura 1). Nas três obras analisadas os materiais ativados alcalinamente apresentaram melhor desempenho mecânico se comparados aos materiais produzidos em concreto de cimento Portland da mesma região (TORRES-CARRASCO, 2015).



Edifício (1994)



Canalização de água (1962-1964)



Ferrovia Moscou/São Petersburgo (1989)

Figura 1 – Utilização de materiais ativados alcalinamente na Rússia entre 1962 e 1994.

Fonte: Carrasco 2015

Desse modo, o desenvolvimento de cimentos alternativos, ecoeficientes, obtidos por processos que envolvam menores emissões para a atmosfera e baixo consumo de energia, constituem uma linha de pesquisa de interesse em todo o mundo. Estudos mostram que muitos são os materiais usados como matéria prima (precursores) na

¹ Davidovits, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs, Keynote Conference on Geopolymer 2002, Melbourne, Australia, Proceedings in CD.

síntese de geopolímeros. As argilas calcinadas (metacaulim), as escórias de alto forno e as cinzas volantes são as mais estudadas. No entanto, incorporar subprodutos industriais como a sílica, casca de arroz, resíduos de vidro, feldspatos alcalinos, cal, casca de ovo calcinada, na matriz geopoliméricas poderia ser uma solução interessante, econômica e ecológica para os materiais precursores (CYR; IDIR; POINOT, 2012; HAJJAJI *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2013; NAZARI; BAGHERI; RIAHI, 2011; PROVIS; BERNAL, 2014; TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2015).

A Figura 2 apresenta uma ilustração dos materiais e processos envolvidos na produção de um concreto ativado por alcalinos. Segundo Provis, (2017) fatores como proporções da mistura, a fonte e o teor do ativador, os requisitos de transporte, e o mix de energia utilizado na produção de todos os componentes são relevantes para uma adequada avaliação ambiental.

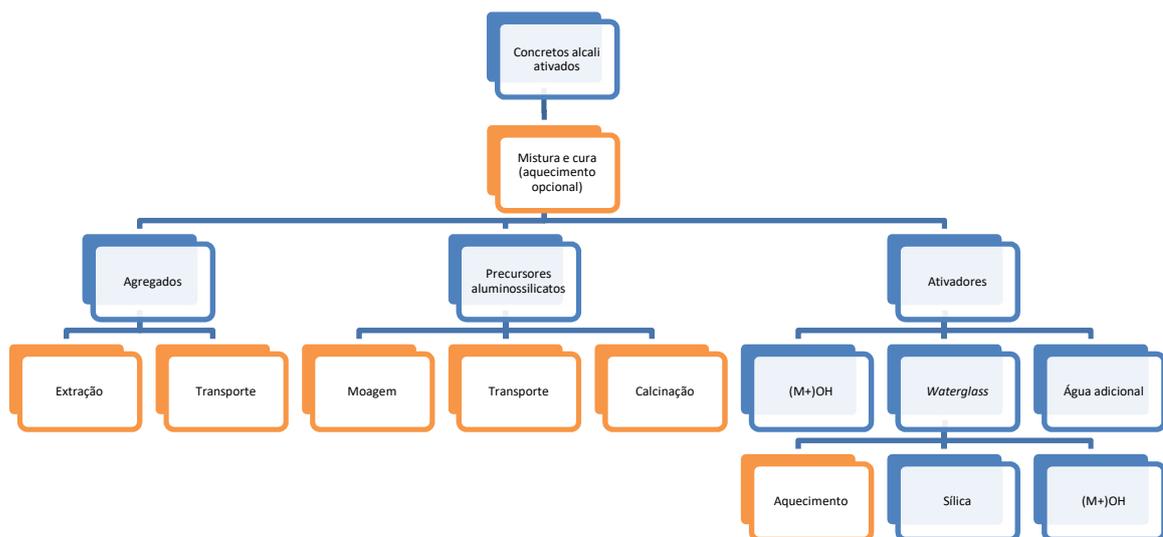


Figura 2 - Materiais (indicados pela cor azul) e processos (indicados pela cor laranja) envolvidos na produção de um concreto ativado por alcalinos.

Fonte: Adaptado Provis 2017

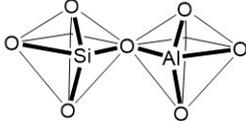
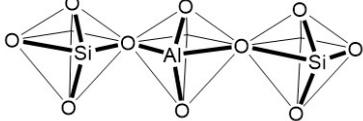
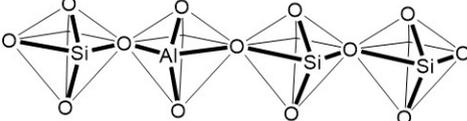
Palomo *et al.*, (2014) consideram que a ciência do cimento deve intensificar seus esforços para empreender uma transição tecnológica dos materiais tradicionais para os ecoeficientes. Eles demonstram ter uma grande versatilidade para aplicações industriais, contudo, não existe uma legislação específica na área de materiais álcali ativados. Para tal, os mesmos autores vislumbram a possibilidade de se basear na legislação existente para atender a necessidade de regulamentação na fabricação e produção de cimentos alcalinos e concretos.

3.2. Materiais precursores

De modo geral, quaisquer materiais que contenham silício e alumínio em sua composição podem ser usados como fonte precursora para a geopolimerização. Apesar das características macroscópicas similares entre os geopolímeros preparados com diferentes fontes de aluminossilicatos, o produto final varia consideravelmente em função da microestrutura e das propriedades físicas, mecânicas, químicas e térmicas dos precursores. A alta variabilidade encontrada na composição química das diversas fontes disponíveis em cada região do mundo, dificulta a comparação dos dados encontrados na literatura. Desta forma, a seleção de uma fonte ideal ocorre em função do tipo de aplicação e da demanda específica do produto final (DUXSON; PROVIS, 2008; LUZ; LINS, 2008).

Davidovits, (2002) classificou os geopolímeros em função da razão Si/Al das ligações poliméricas (Si-O-Al) formadas a partir de seus precursores: poli-sialato (1:1), poli-sialato-siloxo (2:1) e poli-sialato-dissiloxo (3:1) (Tabela 1).

Tabela 1 - Monômeros para formação dos geopolímeros de acordo com a relação Si/Al.

Razão Si/Al	Monômero	Estrutura 3D
1:1	Poli-sialato -Si-O-Al-O-	
2:1	Poli-sialato-siloxo -Si-O-Al-O-Si-O-	
3:1	Poli-sialato-dissiloxo -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	

Fonte: Adaptado Davidovits (1999; 2002)

O mesmo autor resume ainda aplicações em diferentes áreas segundo a mesma relação Si/Al Figura 3.

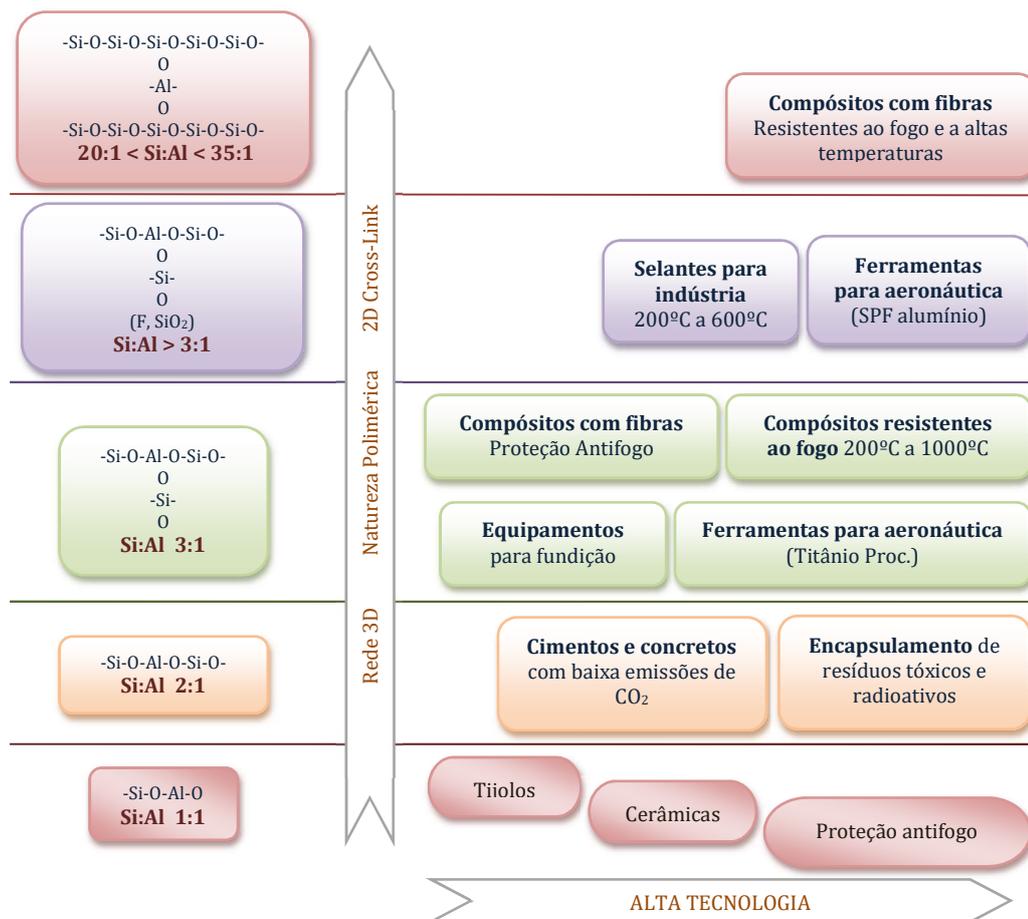


Figura 3 – Tipo de aplicações de geopolímeros de acordo com a razão Si/Al.
Fonte: Davidovists (2002)

A razão molar entre o SiO₂/Al₂O₃ presente nos materiais precursores afeta significativamente o grau de polimerização (PIMRAKSA *et al.*, 2011). Um aumento nessa relação Si/Al tende a gerar efeitos positivos na resistência mecânica das misturas ativadas (OZER; SOYER-UZUN, 2015). No entanto, Provis e Van Deventer, (2014) salientam que os produtos formados nos extremos ($1 > \text{Si:Al} > 5$) podem não ser adequados para aplicações na construção civil, pois tendem a apresentar baixas resistência à compressão, estabilidade térmica, e resistência química, além de apresentar uma tendência a dissolução na água.

Segundo Provis, Palomo e Shi, (2015) os materiais precursores são estruturalmente desordenados (amorfos) e podem apresentar características vítreas (como nas cinzas volantes e escórias de alto forno), ou apresentar estruturas em camadas provocadas por tratamentos térmicos (como no metacaulim e nas outras argilas calcinadas). O teor de cálcio disponível nos precursores tem influência direta na nanoestrutura dos

materiais álcali ativados. Um sistema com elevado teor de cálcio forma um gel de hidrato de aluminossilicato de cálcio com uma estrutura semelhante a tobermorite, enquanto sistemas com baixo teor de cálcio tendem a gerar um gel de aluminossilicato alcalino com uma estrutura pseudo-zeolítica altamente reticulada e desordenada. (Shi, Fernández-Jiménez; Palomo, 2011) apresentam um diagrama ternário em função dos teores de: SiO_2 , Al_2O_3 e CaO (Figura 4).

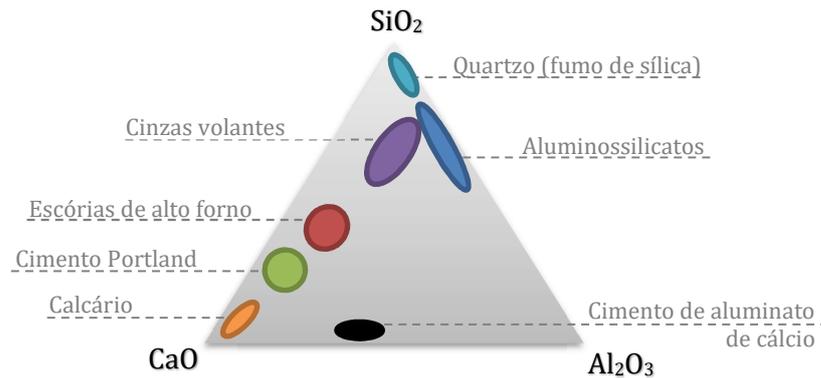


Figura 4 - Diagrama ternário SiO_2 , Al_2O_3 e CaO .
Fonte: Adaptado Shi et al. (2011).

Outro fator importante para a seleção de uma fonte precursora é a determinação do tamanho médio das partículas. Nazari, Bagheri e Riahi, (2011) verificaram que partículas mais finas com elevada área superficial tendem a formar estruturas mais densas e, portanto, mais resistentes. Komnitsas e Zaharaki, (2007), confirmam que quanto menor o tamanho das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, mais eficiente a geopolimerização. Wongsá *et al.*, (2016) estudaram as propriedades do concreto geopolimérico leve, contendo cinzas volantes como aglomerante e cinzas de fumo como agregados. Eles usaram uma solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio como ativadores alcalinos. Analisou-se a resistência à compressão, resistência à ruptura, resistência à abrasão superficial, densidade, condutividade térmica e velocidade de pulso ultra-sônico. Os resultados indicaram que as cinzas volantes e as cinzas de fumo poderiam ser usadas para produzir concreto geopolimérico leve. Zhang *et al.*, (2016) avaliaram as propriedades físicas, cristalográficas e químicas de cinzas volantes com vistas ao processo de geopolimerização e à resistência mecânica. Eles propuseram uma equação para classificar os materiais precursores de acordo com as resistências à compressão obtidas. O índice apresentou bom desempenho e pode ser usado na seleção de

materiais precursores adequados para ativação alcalina de geopolímeros de alta resistência.

3.2.1. Metacaulim

Um dos precursores mais utilizados no mundo é o metacaulim, obtido da calcinação do caulim, mineral rico em caulinita (HE *et al.*, 2012; HAJJAJI *et al.*, 2013). No Brasil existem grandes reservas de caulim na região amazônica e sua composição química é diversificada em função da origem. A sua produção tem início com a localização de depósitos de argilas caulínicas e lavagem do material retirado nas minas. O caulim resultante desse processo é coletado e bombeado para a usina de beneficiamento (MANTUANO NETTO, 2006). Para a calcinação, dependendo da natureza do material, normalmente emprega-se uma temperatura que varia entre 500°C e 750°C. Os materiais precursores usados na geopolimerização variam acentuadamente de acordo com o tamanho de partícula, pureza e a cristalinidade da caulinita a partir da qual foram derivadas (PROVIS; BERNAL, 2014). A Figura 5 mostra o processo de calcinação para obtenção do metacaulim. O consumo de energia e a emissão de gases tóxicos são menores se comparados a produção de cimento Portland. Isso ocorre devido a dois fatores, às maiores temperaturas exigidas no forno de calcinação do clínquer e as emissões de CO₂ liberadas no processo de produção do cimento, enquanto no metacaulim o vapor liberado é H₂O. Em uma segunda etapa o metacaulim é misturado à solução ativadora e/ou resíduos para confecção dos geopolímeros.

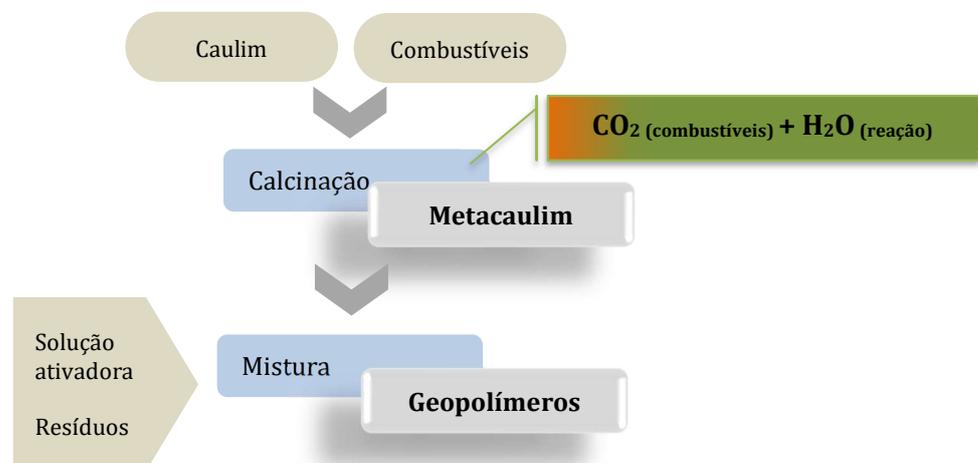


Figura 5 - Representação esquemática do processo de calcinação do metacaulim e produção do geopolímero.

A reatividade do aluminossilicato em um ambiente alcalino, ocorre principalmente pelo desarranjo das estruturas de alumínio, que octaedralmente coordenadas na caulinita, se transformam em tetraedros no metacaulim. O resultado da perda dos grupos de hidroxila, durante o aquecimento, são ligações Al-O-Al altamente energéticas e favoráveis à reação. Além disso a dissolução das camadas de alumínio deixa os locais de silício acessíveis para a solução alcalina, tornando o metacaulim um precursor altamente reativo (PROVIS; BERNAL, 2014).

No trabalho de Duxson, (2006) são apresentados resultados da caracterização estrutural de um metacaulim (Figura 6). Pelo difratograma de raios X, a estrutura parece desordenada, com o halo presente entre $2\theta = 18^\circ$ e 35° indicativo da presença de material amorfo. Pela ressonância magnética do ^{27}Al podem ser observadas populações relativamente iguais de alumínio nas coordenações tetraédricas, pentaédricas e hexaédricas com o oxigênio. E, por último, pela ressonância magnética do ^{29}Si a estrutura pode ser descrita como sendo composta por centros de silício Q4. Rowles et al., (2007) afirmam que as mudanças observadas nas ressonâncias do ^{29}Si da caulinita para o metacaulim, sugerem que a rede Si se destaca da rede Al, uma vez que as interações do vizinho mais próximo influenciam o seu deslocamento químico.

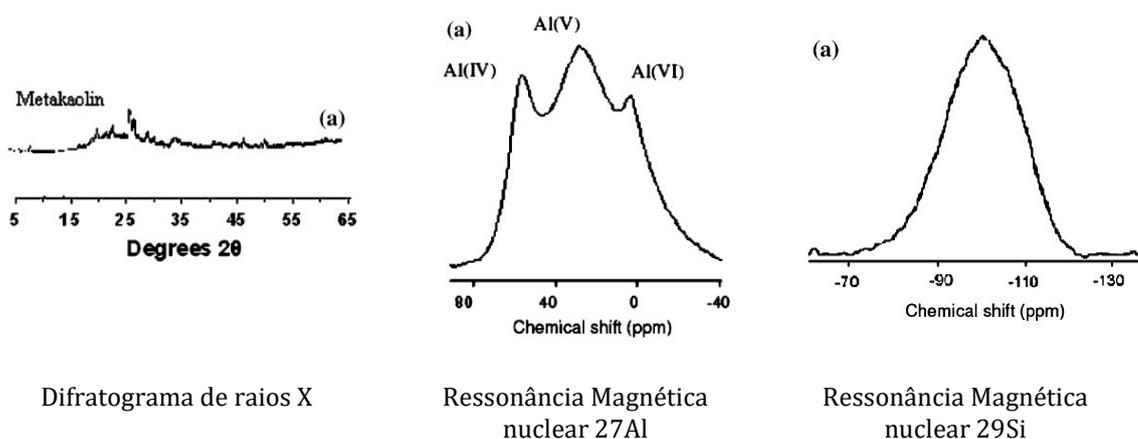


Figura 6 - Caracterização estrutural do metacaulim.
Fonte: Duxon 2007a

Segundo Luz e Lins, (2008) o metacaulim por não ser um resíduo industrial, possui um maior controle de reatividade, cor, impurezas e desempenho, sendo a sua finura muito valorizada no contexto de melhor desempenho. He et al., (2012) e Hajjaji, (2013) utilizaram nas suas pesquisas o metacaulim como material precursor para produção

de geopolímeros. Burciaga-Diaz, Escalante-Garcia e Gorokhovsky, (2012) utilizaram metacaulim de baixa pureza para produzir materiais cimentícios geopoliméricos de menor custo.

Pacheco-Torgal e Labrincha, (2013) fazem uma comparação entre o metacaulim e alguns outros materiais precursores, no que diz respeito ao tamanho médio de partículas e área superficial. Entre os materiais apresentados (Figura 7), quanto menor o tamanho das partículas e maior área superficial, cresce a performance e o grau tecnológico dos materiais. Nessa linha o metacaulim pode ser considerado superior ao cimento Portland e cinzas volantes. Os autores acreditam que, as pesquisas caminham para utilização de fumo de sílica e nano sílica.

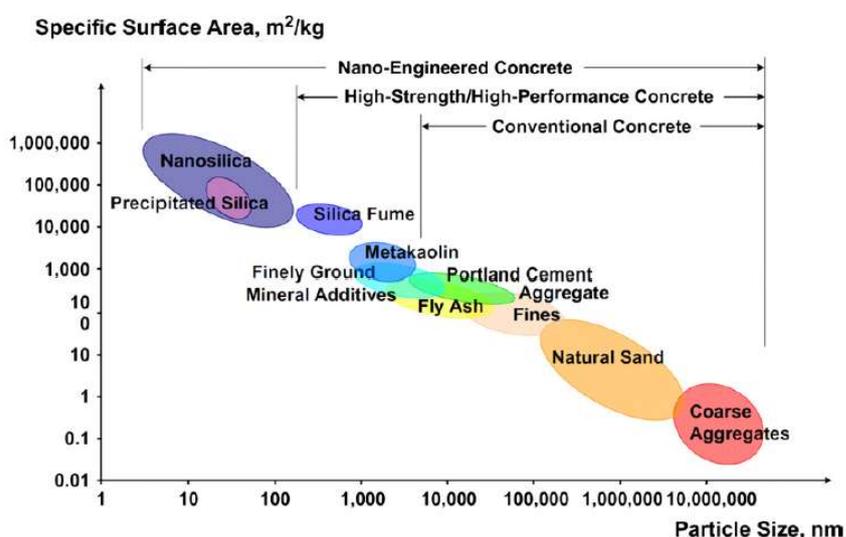


Figura 7 - Caracterização dimensional (área superficial e tamanho de partícula) do metacaulim.
Fonte: Torgal e Labrincha (2013)

Percebe-se que são grandes as variações encontradas nos metacaulins, no que se refere a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a área superficial e tamanho médio de partícula. Essa ampla gama de fontes torna improvável a existência de formulação e receitas específicas e otimizadas para a produção de geopolímeros.

3.2.2. Vidro

O vidro é obtido por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento de viscosidade até atingir rigidez (CALLISTER, 2006). São vários os tipos de vidros, os

soda-cal representam cerca de 90% do total produzido. Eles apresentam em sua constituição a predominância de sílica com estrutura não cristalina. São amplamente utilizados para a fabricação da maior parte das garrafas, frascos, potes, janelas, fechamentos, bulbos, produtos para iluminação, dentre outros. Dependendo da sua composição química apresentam diferentes colorações, que contribuem para bloquear e/ou refletir a radiação responsável pelo aquecimento (infravermelha) e ao mesmo tempo permitir a passagem da luz visível. As cores de vidros mais comuns são: incolor, verde, azul e âmbar (Tabela 2). A cor âmbar é formada pela combinação dos íons Fe^{3+} e S^- juntamente com os íons Na^+ . A tonalidade é obtida com o uso de carbono na forma de carvão: adicionando mais carvão reduz-se mais o enxofre de sulfeto (S^-) e se obtém uma cor mais âmbar escura (MARTINS; PINTO, 2004).

Tabela 2 – Classificação dos vidros quanto à cor.

Cor do Vidro	Fe_2O_3	FeO	Cr_2O_3	Cr_2O_3 CoO	Cr_2O_3 CoO NiO	Cr_2O_3 Fe Cr	Cr_2O_3 Fe Cr Se	Cr_2O_3 FeCr Co	Fe^{3+} $\text{S}^- \text{Na}^+$
Amarelo/esverdeado	■								
Azul/cerâmico		■							
Verde esmeralda			■						
Verde geórgia				■					
Verde champanhe					■				
Branco						■			
Rosado							■		
Azulada								■	
Âmbar									■

Fonte: Sales, (2014)

O vidro apresenta alta taxa de reaproveitamento e reciclagem primária (matéria-prima para novo vidro). Segundo dados da Associação Compromisso Empresarial para Reciclagem (CEMPRE, 2017), no Brasil os resíduos de vidro correspondem, em média, a 3% dos resíduos urbanos produzidos, dos quais 1% é proveniente de embalagens e o restante provém de quebras durante o processo de fabricação, tratamento, furação, corte e manuseio de peças de vidro. Os resíduos que se apresentam na forma de micropartículas oriundos de corte e/ou beneficiamento dos vidros, não têm um destino definido. Apesar de ser um material inerte, se dispostos em rios, provoca turbidez da água, assoreamento dos rios e pode aumentar o potencial hidrogeniônico (pH) (LUZ; RIBEIRO, 2005). Esse material, além de não ser biodegradável, é descartado diretamente em aterros sanitários. A relativa facilidade de aquisição e seu baixo custo

fazem do resíduo de vidro uma opção atraente para aplicação em diferentes setores e produtos da construção civil (SHAKHMENKO; KORJAKINS; BUMANIS, 2010; BADANOIU *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2017).

Alguns estudos, como os realizados por Arulrajah *et al.*, (2016) avaliaram a resistência à compressão de geopolímeros produzidos utilizando resíduos industriais (vidro reciclado e cinzas volantes) em unidades de alvenaria. O resíduo de vidro foi utilizado como material de preenchimento (*filler*) e as cinzas volantes foram utilizadas como um precursor nos geopolímeros. Como ativador utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio. Os resultados mostram que a utilização do geopolímero contendo resíduo de vidro e cinzas volantes apresentaram resistência à compressão suficiente para ser utilizada como unidades de alvenaria estrutural de geopolímero. Torres-Carrasco e Puertas em 2015 exploram a viabilidade da geração de geopolímeros utilizando cinzas volantes e resíduos de vidro como parte da ativação alcalina. Os pesquisadores concluem que o principal produto da reação, em todos os sistemas estudados, foi um gel hidratado de alumino silicato alcalino ao qual atribuem as propriedades mecânicas dos geopolímeros. Sales *et al.*, (2015) utiliza resíduo de vidro soda-cal de cores diferentes em substituição a parte do cimento Portland. Em outro estudo (Maranan *et al.*, 2015), os autores avaliaram a resistência à flexão de vigas de concreto de geopolímero reforçadas com barras de polímero e fibra de vidro. Os resultados mostraram que o diâmetro da barra não teve efeito significativo sobre o desempenho a flexão das vigas. A resistência mecânica foi adequada para assegurar uma boa ligação entre as barras e o concreto. Hao *et al.*, (2013) utilizaram o resíduo de vidros de painéis solares para síntese de geopolímeros à base de metacaulim. Foi avaliada a taxa de sólido-líquido nas propriedades, onde uma parte de metacaulim foi substituída por resíduo de vidro. Os resultados experimentais mostraram que a relação sólido-líquido afetou consideravelmente as propriedades do geopolímero e que a influência do vidro foi positiva sobre a resistência à compressão do geopolímero à base de metacaulim em idades precoces. Cyr, Idir e Poinoto, (2012) mostram que é possível utilizar resíduo de vidro como material precursor base para a produção de geopolímeros, e, ao contrário dos geopolímeros à base de metacaulim, não foi necessário uso de “*waterglass*” para o endurecimento, uma vez que resíduo de vidro contém uma alta proporção de álcalis. Foi necessário a ativação térmica a 40°C ou 60°C

para se obter uma resistência superior a 50 Mpa aos 7 dias. De acordo com alguns autores, o vidro ativado por meio alcalino entraria na categoria de polímeros inorgânicos, principalmente devido ao seu baixo teor de Al. No entanto, considerando as análises feitas no mesmo estudo parece razoável classificar os materiais de cimento de vidro alcalinos como geopolímeros. Isso porque eles estariam mais próximos dos geopolímeros à base de cinzas volantes e metacaulim do que os aglutinantes com base de cálcio como os de cimento Portland e as escórias de alto forno.

3.3. Ativadores Alcalinos

Os hidróxidos e silicatos de metais alcalinos MOH ou alcalinos-terrosos $M(OH)_2$ são os principais ativadores empregados na produção de geopolímeros. Eles são utilizados, na maioria das vezes, na forma de uma solução aquosa previamente preparada. O alto grau de liberação de calor associado à dissolução dos hidróxidos em água poderia gerar tensões térmicas prejudiciais durante a geopolimerização (PROVIS; VAN DEVENTER, 2014). Esse processo é chamado de “*two-part-mixing*” uma vez que a solução é previamente preparada e depois é feita a mistura com os precursores. Soluções de sódio e potássio com pH maior que 13 implicam em riscos à saúde de quem as manipula, uma vez que as mesmas são corrosivas.

Outra possível forma de utilização dos hidróxidos alcalinos é através da calcinação dos mesmos juntamente com aluminossilicatos sólidos para formar um precursor que seja produzido apenas adicionando água que são chamados de “*one-part-mixing*” ou “*just add water*”. Feng, Provis e Van Deventer, (2012) produziram precursores pela ativação térmica da albite com hidróxido e carbonato de sódio. Os geopolímeros sintetizados através da ativação térmica da albite com NaOH mostram uma maior resistência à compressão do que as produzidas com Na_2CO_3 na mesma dosagem. Eles concluem que a ativação de aluminossilicatos naturais, por tratamento térmico tem grande potencial no desenvolvimento de novos monocomponentes geopoliméricos.

O hidróxido de sódio (NaOH) e o silicato de sódio (Na_2SiO_3) são os mais usados, embora soluções com hidróxido de potássio apresentem maior potencial de reação. Isso ocorre devido ao tamanho do seu raio de hidratação e conseqüentemente maior número de moléculas de H_2O associadas ao íon K^+ (PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Deste modo,

os precursores ativados com KOH, na maioria das vezes, apresentam melhores valores de resistência à compressão em comparação com geopolímeros sintetizados a partir de soluções de NaOH. No entanto, os aglutinantes de aluminossilicato ativados por KOH foram menos estudados e existem evidências que as diferenças nas propriedades dos materiais alcalinos são complexas (DUXSON *et al.*, 2007b). As misturas ativadas por KOH exibem uma menor tendência para a cristalização do que as suas homólogas contendo NaOH.

Os ativados alcalinos apresentam significativa importância no desenvolvimento da estrutura dos geopolímeros. Teoricamente, todo material aluminossilicato pode ser ativado alcalinamente em um meio básico com alta solubilidade. Segundo Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, (2011) a incorporação de um quarto elemento (os álcalis) ao sistema ternário poderia levar a muitas inovações no desenvolvimento de novos aglutinantes. Desta forma, o diagrama de fase quaternária CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O levaria em consideração as fases puras e compatibilidade entre elas (Figura 8).

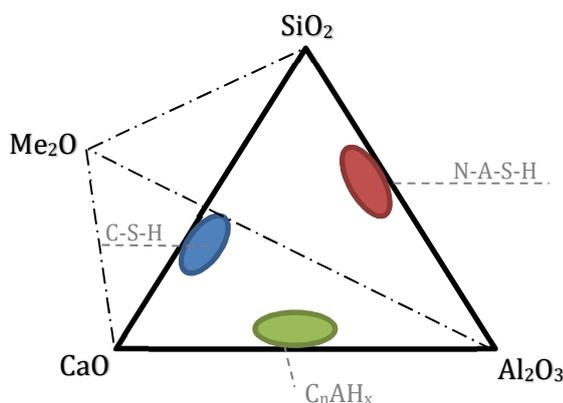


Figura 8 – Diagrama quaternário Me₂O-CaO-SiO₂-Al₂O₃.(H₂O).
Fonte: Shi,*et al.* (2011)

A ativação alcalina de materiais aluminossilicatos é um processo químico que transforma estruturas parcial ou totalmente amorfas, vítreas ou metaestáveis em estruturas compactas de cimento (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2006). A química da ativação baseia-se na elevação da alcalinidade do meio para dissolver o silício e o alumínio por hidrólise da superfície das partículas (DUXSON *et al.*, 2007b). A escolha da natureza e a concentração dos ativadores precisa levar em consideração a estrutura e as propriedades mecânicas dos produtos que se deseja obter, além da sua

disponibilidade e o custo. Segundo Torres-Carrasco, (2015), melhores propriedades são obtidas quando os ativadores são compostos por soluções de silicatos alcalinos hidratados. Deve-se levar em consideração dois fatores importantes na utilização do silicato na preparação dos geopolímeros: a concentração de sílica e a relação molar² $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$. Uma dissolução com uma relação molar alta (3.3) possui uma desejável proporção de espécies poliméricas (SiO_4^{4-}) e dímeros ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$). Para valores de pH inferiores a 10 a solução começa a gelificar e para evitar este fenômeno adiciona-se MOH. O controle da relação $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ feito pela adição de MOH forma uma solução ativadora composta pela mistura de silicato e hidróxido que é conhecida como “*waterglass*”. Soutsos *et al.*, (2016), estudaram os fatores que afetam a resistência à compressão de geopolímeros fabricados com cinzas volantes. Foi utilizado uma mistura de hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativador químico, e como resultado eles obtiveram uma resistência à compressão de 70 MPa aos 28 dias. Os resultados mostraram que a presença de silicatos na solução é um parâmetro importante que afeta a resistência.

Segundo Provis e Bernal, (2014) a principal desvantagem associada ao uso de soluções de silicato alcalino na ativação alcalina está relacionada à alta viscosidade dessas soluções. As soluções de silicato de potássio mostram uma viscosidade muito menor do que os silicatos de sódio. Isso ocorre, pois, o K^+ , um cátion relativamente hidratado, não restringe o movimento da água na mesma extensão que a Na^+ , portanto uma solução concentrada de silicato de potássio pode fluir com menos restrição.

Estudos de Singh *et al.*, (2015) apresentam uma revisão da literatura sobre os avanços em geopolímeros produzidos por ativação alcalina de alumino silicatos. São discutidas as propriedades de argamassas e concretos de cimentos geopoliméricos no estado frescos e endurecidos, estudou-se também a zona de transição interfacial entre agregado e o geopolímero e sua ligação com reforço de aço, assim como a resistência a temperaturas elevadas. Os resultados da pesquisa revelaram que os concretos geopoliméricos apresentam propriedades similares ao de concreto de cimento Portland, e tem potencial para ser usado em aplicações de engenharia civil. Favier *et al.*, (2013) analisaram as propriedades elásticas das suspensões reativas de metacaulim

² Na razão molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ do silicato alcalino, onde M é o metal alcalino (normalmente Na^+ ou K^+).

em soluções de silicato de sódio e verificaram melhores resistências mecânicas quando comparadas ao cimento Portland. Segundo Weerdt, (2011), o hidróxido sódio é menos expansivo, e apresenta uma perda significativa de solubilidade em baixas temperaturas, podendo ocorrer inclusive precipitações. Duxson, (2006) afirma que o tipo de cátion envolvido na reação de ativação afeta o desenvolvimento estrutural do sistema. Em geral, a atuação do íon OH⁻ é de catalisador da reação e a atuação do cátion de metal alcalino é de formação estrutural do elemento. Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali, (2008) mostram que o mecanismo de reação dos geopolímeros consiste em um modelo de três passos: dissolução, organização e endurecimento. Além disso, os produtos da reação dependem em grande parte dos ativadores e dos materiais precursores. Sistemas (Si + Ca) formam um gel C-S-H como o principal produto da reação. Enquanto sistemas (Si + Al), os produtos de reação são estruturas tipo zeólitas.

3.4. Mecanismos de geopolimerização

Estudos sobre os mecanismos de geopolimerização de materiais ricos em sílica e alumina com baixo teor de cálcio são mais recentes se comparados aos aglutinantes formados por escórias de alto forno com elevado teor de cálcio (TORRES-CARRASCO, 2015). Segundo Provis e Bernal, (2014) nas discussões sobre a química dos aglutinantes ativados por álcali, é essencial primeiro identificar os sistemas de acordo com os tipos de gel predominante da estrutura. No primeiro, com elevado teor de cálcio ($Ca / (Si + Al) = 1$), é formado um gel de cálcio alumino silicato hidratado C-A-S-H³ e no segundo, pobre em cálcio, um gel alumino silicato alcalino N-A-S-(H). Uma descrição mais completa desses sistemas poderia ser feita como N, K-(C)-A-S-(H) considerando que o sódio pode ser substituído por potássio e componentes menores, opcionais ou potencialmente ausentes da estrutura do gel mostrados entre parênteses.

Segundo Torres-Carrasco, (2015) em 1994, Glukhovsky propôs um mecanismo de reação para a geopolimerização organizado em três estágios: destruição-coagulação,

³ Os óxidos presentes na química da geopolimerização serão identificados pelas seguintes abreviações: S para representar SiO₂; A para Al₂O₃; C para CaO; N para Na₂O; K para K₂O; H para H₂O. O (H) será mostrado entre parênteses quando a água não for um componente estrutural importante do gel.

coagulação-condensação, condensação-cristalização que foi revisado por Duxson *et al.*, (2007c), Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, (2011) e Palomo *et al.*, (2014).

Nesse novo modelo, Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, (2011) apresentam como primeiro passo a dissolução das partículas sólidas dos precursores vítreos e/ou amorfos em uma solução alcalina com $\text{pH} > 10$. Nesse estágio inicial são liberados aluminatos e silicatos provavelmente como monômeros (Figura 9).

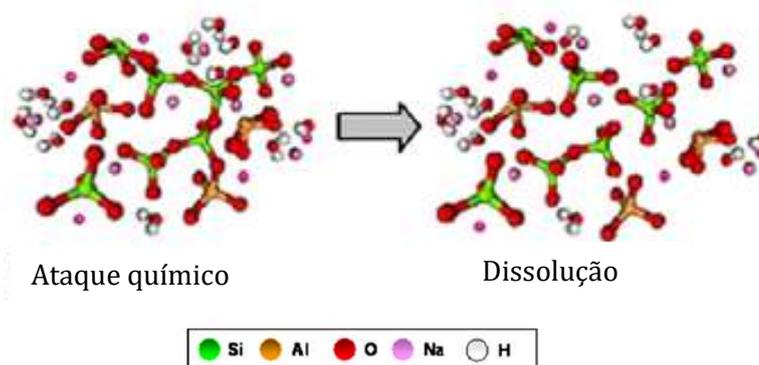


Figura 9 – Liberação de aluminatos e silicatos como monômeros.
Fonte: Shi (2011)

As moléculas menores se aglutinam e formam moléculas maiores que se precipitam sob a forma de um gel. Nessa precipitação de polímeros pode ser observado um pequeno grau de ordem estrutural, que de acordo com dados de RMN e FTIR favorecem a formação de um composto metaestável rico em Al. Os tetraedros de Si e Al se ligam inicialmente para formar anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias (geralmente alternadas de alumínio e silício), isto é, unidades de construção secundária com predominância de unidades Q4 (4Al) (PALOMO; ALONSO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2004; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). Os cátions que neutralizam a carga elétrica resultante da substituição de um silício com um tetraedro de alumínio ficam posicionados nas aberturas deixadas na estrutura mostradas na Figura 10.

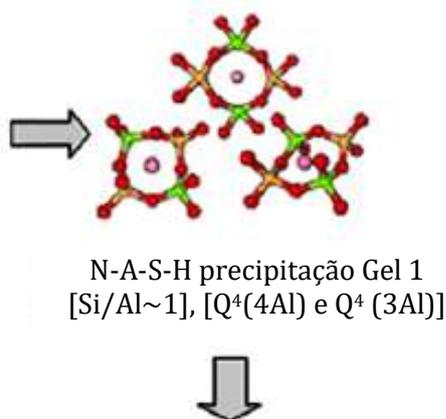


Figura 10 – Cátions posicionados nos anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias.
Fonte: Shi (2011)

O alto teor de alumínio neste produto da reação intermediária (denominado Gel 1, Si/Al \approx 1) pode ser explicado pela maior concentração de íons Al³⁺ no meio alcalino nas primeiras horas do processo. Essa concentração mais alta, por sua vez, pode ser atribuída à dissolução mais rápida do alumínio do que o silício. Isso ocorre porque as ligações Al-O são mais fracas e, portanto, mais facilmente quebradas do que as ligações Si-O. (PALOMO; ALONSO; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, 2004; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). A medida que a reação avança, novos grupos de Si-O da fonte sólida inicial se dissolvem, favorecendo a evolução do Gel 1 (rico em Al) em um novo Gel 2 (Si/Al \approx 2) apresentado na Figura 11.

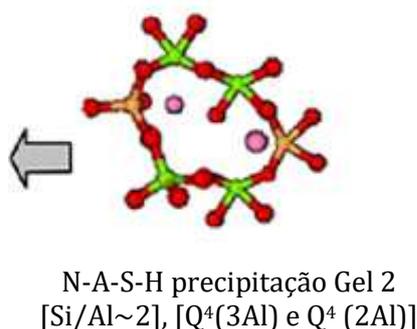


Figura 11 – Evolução do Gel 1 para o Gel 2.
Fonte: Shi (2011)

As mudanças observadas nos espectros de RMN de ²⁹Si e FTIR confirmam essa mudança de fase. A intensidade dos sinais de RMN associados a estruturas ligeiramente

condensadas (Q4 (4Al)) diminui, enquanto aumenta a intensidade dos sinais associados à presença de estruturas condensadas (Q4 (3Al) e Q4 (2Al)). O aumento da relação Si/Al melhora consideravelmente as propriedades mecânicas dos géis de aluminossilicato formados (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). Entretanto, essa ordem tridimensional, apresentada na Figura 12, existe apenas na escala atômica a nanométrica. Na escala microestrutural, o produto de reação principal é um gel de aluminossilicato alcalino amorfo, (N-A-S-H), cuja composição química varia dependendo do material de partida, do tipo de ativador alcalino usado e das condições da síntese.

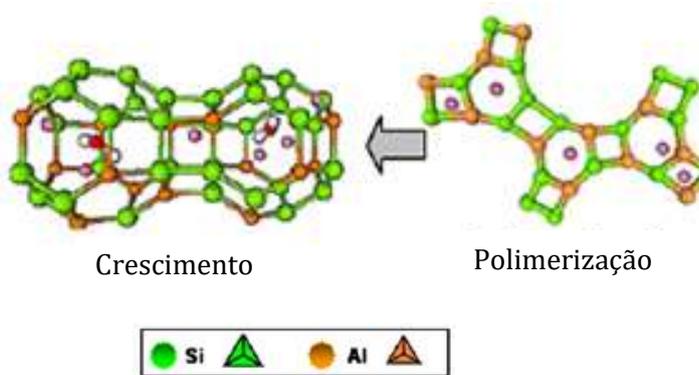


Figura 12 - Ordem tridimensional na escala nanométrica do produto de reação principal.
Fonte: Shi (2011)

Este modelo foi recentemente revisado por Duxson e Provis, (2008) para avaliar o mecanismo de reação no processo “*just add water*”. Os aluminossilicatos amorfos se dissolvem rapidamente em um pH elevado, criando rapidamente uma solução de aluminossilicato supersaturado. Em soluções concentradas, o resultado é a formação de um gel N-A-S-H, à medida que os oligômeros na fase aquosa se condensam em grandes redes. A água nominalmente consumida durante a dissolução é liberada no processo. Enquanto a água constitui o meio de reação, encontra-se dentro dos poros do gel. Este tipo de estrutura de gel é comumente referido como bifásico, sendo as fases o ligante de aluminossilicato e a água. Esses processos de reorganização estrutural determinam a composição final do gel N-A-S-H, bem como a microestrutura do cimento, dois fatores críticos no desenvolvimento de muitas propriedades físicas do material resultante. Segundo Provis 2015, sistemas C-A-S-H reduzem a porosidade, enquanto sistemas N-A-S-(H), são mais porosos e parecem contribuir significativamente para uma maior ligação de cloretos.

Assi *et al.*, (2016) investigam os efeitos de dois tipos de solução ativadora nos procedimentos de cura e na resistência a compressão de concreto geopolimérico à base de cinzas volantes. Eles estudaram a microestrutura das pastas, a densidade e absorção dos vazios. Para as soluções ativadoras utilizaram hidróxido de sódio com sílica de fumo e água, e solução de hidróxido de sódio, silicato de sódio e água. Os resultados mostram uma alta resistência à compressão, sendo esta diretamente afetada pela fonte de cinzas volantes. Os resultados indicam ainda que a resistência à compressão não é significativamente afetada pela condição de cura, quando sílica de fumo é utilizada na solução ativadora, em comparação com a de silicato de sódio.

3.5. Propriedades e aplicações dos geopolímeros na construção civil

As pesquisas em laboratório evidenciam propriedades benéficas atribuídas aos materiais álcali ativados. Esses materiais se destacam por apresentarem elevada resistência à flexão e à compressão, tanto nas idades iniciais quanto nas finais, resistência a altas temperaturas, incluindo propriedades de isolamento térmico, estabilidade ao ataque químico (incluindo ácido), estabilidade dimensional, forte adesão a superfícies metálicas e não metálicas, passivação efetiva do aço de reforço, baixa permeabilidade a fluídos e íons de cloreto, baixo custo, incorporação de resíduos industriais na cadeia de produção (PROVIS; BERNAL, 2014). Entretanto, para viabilizar as aplicações industriais do concreto geopolimérico é necessário levar em consideração alguns itens como: os dados de teste de durabilidade acelerada, as previsões de vida em serviço e analisar se os métodos de projeto de engenharia existentes para o concreto estrutural de cimento Portland são aplicáveis ao concreto geopolimérico. Além disso, cada mercado possui peculiaridades próprias, pois as cadeias de logística, fornecimento e produção para o concreto geopoliméricos são diferentes. Nazari e Sanjayan, (2017) sugerem que pequenos projetos de baixo risco devem ser incentivados para criar confiança na execução de projetos mais complexos. Provis e Bernal, (2014) destacam como exemplo de aplicação de concretos ativados alcalinamente, as empresas Pyrament na América do Norte e a E-Crete na Austrália, com obras de infraestrutura civil e projetos de construção residencial. A Figura 13a mostra a pavimentação da via Westgate Freeway, concluída em Port Melbourne, que exigiu a organização e implantação de toda cadeia de comercialização e produção E-

Crete de concreto geopolimérico. O projeto foi aprovado para uso por um consórcio de construção que incluía empresas multinacionais de construção e empresas de engenharia. Na Figura 13b mostra a instalação de painéis pré-moldados E-Crete de 55 MPa para VicRoads.



Figura 13 – (a) pavimentação E-Crete da *Westgate Freeway* em Port Melbourne - Austrália e (b) painéis pré-moldados E-Crete VicRoads.
Fonte: Nazari; Sanjayan (2017)

Outros exemplos de projetos de construção civil usando concretos E-Crete na Austrália são uma laje de piso residencial (Figura 14a) e uma calçada feita no local (Figura 14b).



Figura 14 – (a) Laje de piso residencial (b) calçada.
Fonte: Provis; Bernal (2014)

No projeto *Melton Library & Learning Hub*, foram utilizados painéis pré-moldados Zeobond da E-Crete e concreto usinado no local (Figura 14). Este projeto ganhou

prêmios de sustentabilidade e foi o primeiro edifício na Austrália a alcançar uma classificação cinco estrelas do conselho Green Building.



Figura 15 – Melton Library & Learning Hub na Austrália construído com pré-moldados e concreto usinado geopolimérico; à esquerda inferior durante a obra e à direita a edificação pronta.

Fonte: Nazari; Sanjayan (2017); Provis; Bernal (2014)

Shadnia, Zhang e Li, (2015) estudam experimentalmente as propriedades mecânicas e térmicas da argamassa geopolimérica sintetizada com cinzas volantes de baixo teor de cálcio, onde foram adicionadas diferentes quantidades de PCM (material de mudança de fase). Os resultados indicam que tanto o peso unitário quanto a resistência à compressão diminuem ligeiramente após incorporação dos PCM. Contudo, a resistência à compressão com até 20% de material incorporado é suficientemente elevada para aplicações na construção civil. Outro ponto destacado foi o aumento da capacidade térmica e diminuição da condutividade, sendo indicado para fechamento de edifícios para obter um melhor conforto interno da edificação.

Diferentes autores mostram que alta durabilidade dos geopolímeros está relacionada a sua elevada resistência aos ataques de ácidos e sulfatos, a baixa porosidade e permeabilidade ao oxigênio, ao menor percentual de problemas relacionados à expansão pela reação álcali-agregado (BOUGUERMOUH *et al.*, 2017; MELLADO *et al.*, 2017). Fernández-Jiménez *et al.*, (2008b) apresentam estudos que mostra que os geopolímeros também mantêm suas boas propriedades mecânicas em altas temperaturas.

Wang *et al.*, (2016) estudam a influência do material de mudança de fase nas propriedades mecânicas e térmicas de argamassas geopolimérica de argila. Os autores descrevem uma nova forma de preparar argamassa de geopolímero incorporando parafina como material de absorção de calor e perlita expandida como material de suporte, usando o método de absorção à vácuo. Os resultados mostram que a parafina imobilizada na estrutura de rede tridimensional durante o processo de mudança de fase é evidenciada por microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial, resistência à compressão, densidade e condutividade térmica.

4. MATERIAS E MÉTODOS

Para o presente estudo, de natureza experimental, foram sintetizados geopolímeros com e sem substituição de 12,5%, em peso, de metacaulim por resíduos de vidro sodal ativado por hidróxido de potássio. Parte das amostras foram submetidas a cura em temperatura ambiente e parte submetida a cura em estufa a 40°C por 24hs. Inicialmente foram caracterizados os materiais precursores, em seguida foi realizada uma pesquisa exploratória que embasou a síntese dos geopolímeros, e por último, foi avaliada a eficiência da ativação alcalina, com vista à reação de geopolimerização. As amostras foram confeccionadas no laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, onde foram realizados os ensaios de massa específica e resistência à compressão. As caracterizações química e física dos materiais precursores e dos geopolímeros foram realizadas no laboratório da Universidade de Aveiro em Portugal (Centro de Investigação em Materiais Cerâmicos e Compósitos – CICECO). Os ensaios seguiram os critérios de cada laboratório em que foram realizados, uma vez que os procedimentos para geopolímeros não são preconizados em normas. As etapas do trabalho experimental estão apresentadas no fluxograma da Figura 16.

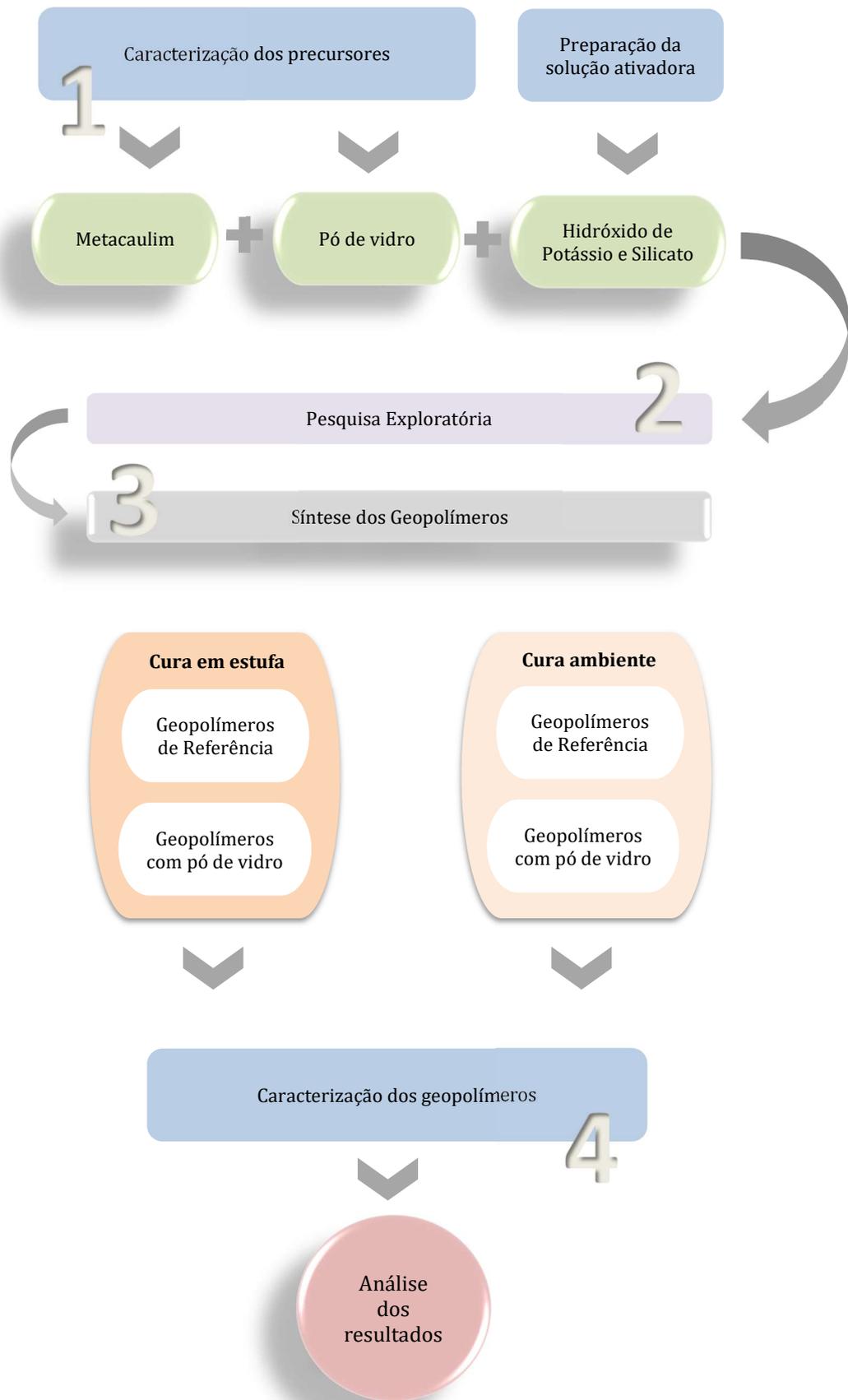


Figura 16 - Etapas do trabalho experimental

4.1. Materiais

O metacaulim utilizado no trabalho foi o Metacaulim HP Ultra comercializado e fornecido pela Metacaulim do Brasil. As micropartículas de vidro foram produzidas a partir de pedaços de vidros âmbar resultantes de quebra e/ou sobras de cortes. O material coletado na Indústria Brasileira de Vidros Pestana, situada na cidade de Belo Horizonte, MG, foi lavado, seco e submetido manualmente a pré-redução para facilitar a etapa seguinte de trituração (Figura 17).



Figura 17 - Origem do resíduo de vidro âmbar.

Após o processo de pré-redução, os pedaços de vidro foram triturados a seco em um moinho de bolas de aço, por 24 horas no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG (Figura 18). As micropartículas de vidro produzidas foram separadas e acondicionadas em sacos plásticos.



Figura 18 - Moagem do resíduo de vidro âmbar.

Para o preparo da solução ativadora foram utilizados o Silicato de Potássio K2140, lote 170215KC, da Diatom Mineração Ltda, composição, em peso, de 12,8% de K₂O, 27,4% de SiO₂ e 59,8% de H₂O e o Hidróxido de Potássio de alta pureza (86,1%), lote 31700, da Neon. A água deionizada utilizada no preparo da solução de KOH foi adquirida no Laboratório Acqua de Recursos Minerais e Biodiversidade da UFMG. Na pesquisa exploratória foram testadas fôrmas para a moldagem dos corpos de prova em diferentes geometrias e materiais listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Geometria, material, dimensão e execução das fôrmas experimentais.

Geometria	Material	Dimensão (cm)	Execução
Cúbica	Acrílico	5	Corte e montagem
	Termoplástico ABS	4	Prototipagem 3D
	Peças de Lego	4	Montagem
	Silicone	2,5	-
	Silicone	3,2	-
Cilíndrica	Acrílico	φ2,8 h-75	-
	PVC	φ2,1 h-4,2	Corte

4.2. Métodos

O trabalho foi realizado em quatro etapas, que teve início com caracterização dos materiais precursores. Em seguida foi realizada a pesquisa exploratória que estabeleceu as diretrizes para a síntese dos geopolímeros. Por último, foi analisada a eficiência da ativação alcalina para obtenção dos geopolímeros.

4.2.1. Caracterização dos materiais precursores

A caracterização química do metacaulim e do pó de vidro soda-cal na cor âmbar, precursores utilizados, foi realizada por fluorescência de raios X (FRX) e perda ao fogo. A distribuição granulométrica foi avaliada por difração a laser. A adsorção gasosa (BET) foi utilizada para determinação da área superficial e o ensaio de Chapelle modificado para averiguar a atividade pozolânica dos materiais. A estrutura do arranjo atômico e as fases presentes foram avaliadas por difração de raios X (DRX) e

espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A ressonância nuclear magnética (RMN) foi utilizada para identificar a presença ^{29}Si e ^{27}Al .

a) Composição química

A análise química dos elementos foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios X, uma técnica que permite identificar os elementos presentes em uma amostra, assim como estabelecer a proporção qualitativa dos seus elementos. Foi utilizado um equipamento Panalytical PW 4400/40 Axios, com radiação $\text{CrK}\alpha$, nas condições de 50 kV e 20 mA. A perda ao rubro (LOI) foi determinada por gravimetria calcinando a amostra em mufla elétrica até 1000 °C durante 3 horas (patamar) à temperatura máxima (Figura 19).



Figura 19 - Espectrômetro PW 4400/40 Axios da PANalytical.

b) Distribuição granulométrica

A difração a laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. O método Fraunhofer foi utilizado para partículas com tamanhos entre 0,4 μm a 2000 μm e simultaneamente por dispersão diferencial de intensidade de polarização (PIDS) para tamanhos menores, entre 0,4 μm e 0,04 μm . O equipamento utilizado foi o analisador Coulter LS230 (Figura 20).



Figura 20 – Coulter Fluid Module para análise de difração à laser.

c) Área superficial

O método de adsorção gasosa via Brunauer, Emmett e Teller (BET) permite analisar imperfeições ou irregularidades na superfície e estrutura de poros internos cuja dimensão excede a resolução da microscopia eletrônica ou até o nível atômico. A técnica permite medir a área superficial, porosidade o tamanho das partículas e de distribuição de poros, densidade, fractalidade, realizando a caracterização morfológica e textural do sólido.

As áreas das superfícies específicas do metacaulim e pó de vidro foram medidas por adsorção de N_2 usando um método BET de 5 pontos em um analisador de área de superfície Micromeritics Gemini 2380 com ca. 250 mg de peso (Figura 21). As condições padrão de pré-tratamento foram 105 °C e vácuo por 12 h.



Figura 21 - Micromeritics Gemini 2380.

d) Estrutura do arranjo atômico

A difração de raios X é um método utilizado para a caracterização da estrutura do arranjo atômico dos materiais e avaliação qualitativa das fases cristalinas presentes no material. As fases presentes no metacaulim e no vidro âmbar foram determinadas em um difratômetro Rigaku Geigerflex D/max-Series, radiação $\text{CuK}\alpha$, $10\text{-}80^\circ$, 0.02° 2θ step-scan e 10 s/passos (Figura 22).



Figura 22 - Difratômetro Geigerflex da Rigaku.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método que tem como base as diferentes frequências de absorção para determinação do arranjo atômico e dos grupos funcionais presentes. A espectroscopia do metacaulim foi realizada no equipamento FTIR Tensor 27 da marca Bruker, com o acessório de ATR Golden gate, resolução 4 cm^{-1} , scans 256, modo de absorvência (Figura 23).



Figura 23 - Espectrômetro de infravermelho Tensor 27 da Bruker.

A ressonância magnética nuclear é uma técnica espectroscópica que faz uso de radiação eletromagnética e utiliza das propriedades magnéticas intrínsecas de núcleos atômicos específicos para revelar a estrutura, identidade, concentração e comportamento das moléculas. Para os ensaios de RMN no estado sólido foram utilizados os equipamentos Bruker, modelo Ascend 700 MHz, com campo de 16,4 Tesla, observando ^{27}Al a 139,09 MHz, por análises de pulsos simples com rotação no ângulo mágico, em rotores de 4 mm, girando a 14,0 kHz, tempo de repetição 0,5 s e pulso de $0,28\ \mu\text{s}$ (Figura 24).



Figura 24 – Equipamento de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al – Ascend 700 - Bruker.

Os ensaios observando ^{29}Si foram realizados no equipamento Bruker, modelo 400 UltraShield, com campo de 9,4 Tesla e frequência de 79,49 MHz, usando técnicas de pulso simples com rotação no ângulo, em rotores de 7 mm, girando à 5 kHz, tempo de repetição de 60 s, e pulso de $2,11\ \mu\text{s}$ (Figura 25).



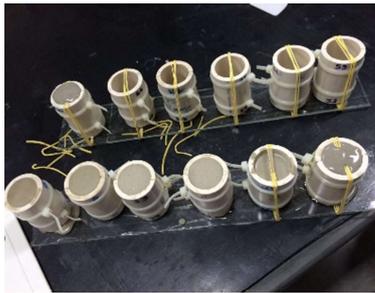
Figura 25 – Equipamento de ressonância magnética nuclear do ^{29}Si – 400 Ultra Shield - Bruker.

e) Atividade pozolânica

Existem diferentes métodos de avaliação da pozolanicidade. O ensaio utilizado nesse trabalho é o preconizado pela norma brasileira e europeia: Chappelle modificado. Este ensaio permite quantificar o hidróxido de cálcio (portlandite) fixado pelo metacaulim, em contato com numa solução de óxido de cálcio durante 16 horas à temperatura de 90°C. O óxido de cálcio livre é posteriormente quantificado por titulação ácida (com HCl), sendo o resultado do ensaio expresso em mg de hidróxido de cálcio fixado por g de metacaulim.

4.2.2. Síntese dos geopolímeros

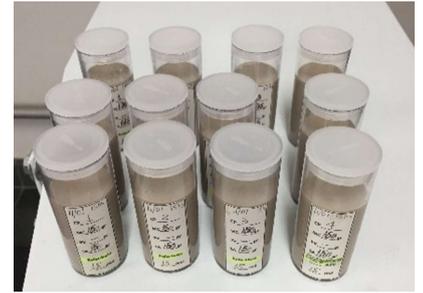
A pesquisa exploratória foi realizada inicialmente para familiarização com a produção de geopolímeros e com a utilização dos equipamentos do laboratório para que a pesquisa subsequente fosse concebida com maior compreensão e precisão. A técnica utilizada foi baseada na confecção de pequenas amostras geopoliméricas que permitiram identificar as questões que mais necessitavam de atenção e investigação. Foram realizados ensaios para avaliação dos tipos de fôrmas, técnicas de moldagem e desmoldagem dos corpos de prova. Nestes experimentos foram testadas fôrmas cilíndricas de PVC cortadas ao meio fechadas com braçadeiras de plástico (Figura 26a e b), fôrmas de tubos cilíndricos de acrílico com fundo e tampa (Figuras c), fôrmas prismáticas desmontáveis de acrílico (Figura 26d), fôrmas cúbicas individuais prototipadas em impressora 3D (Figura 26e), fôrmas cúbicas montadas com peças de Lego (Figura 26f), fôrmas cúbicas de silicone nas dimensões 3,2cm (Figura 26g) e nas dimensões 2,5 cm (Figura 26h) e, por último, fôrmas cilíndricas de PVC sem cortes (Figura 26i). Deste modo foi possível escolher as melhores técnicas identificando previamente as potenciais dificuldades.



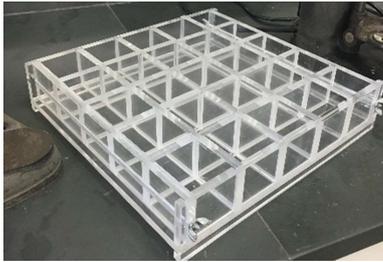
(a) Fôrma em PVC cortadas



(b) Detalhe da fôrma em PVC cortada



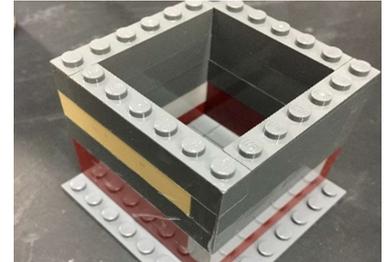
(c) Tubo de acrílico com tampa



(d) Fôrma de acrílico desmontável



(e) Fôrma prototipada 3D



(f) Fôrma de Lego



(g) Fôrmas de silicone



(h) Fôrmas de silicone



(i) Fôrma de PVC sem corte

Figura 26 – Tipos de fôrmas utilizadas na pesquisa exploratória.

A fôrma cilíndrica de PVC, sem abertura lateral, foi escolhida por apresentar menor variabilidade geométrica, menor consumo de materiais e maior facilidade de desmoldagem. Foi confeccionada utilizando tubo de PVC com 21,6 mm de diâmetro interno. A altura foi calculada considerando o dobro do diâmetro (NP EN 12390-1) e fixada em 43,2 mm. Com uma serra de fita Baldan SFC-3 as fôrmas foram cortadas na altura definida (Figura 27). O trabalho de confecção das fôrmas foi realizado na oficina da Universidade do Estado de Minas Gerais (UEMG).

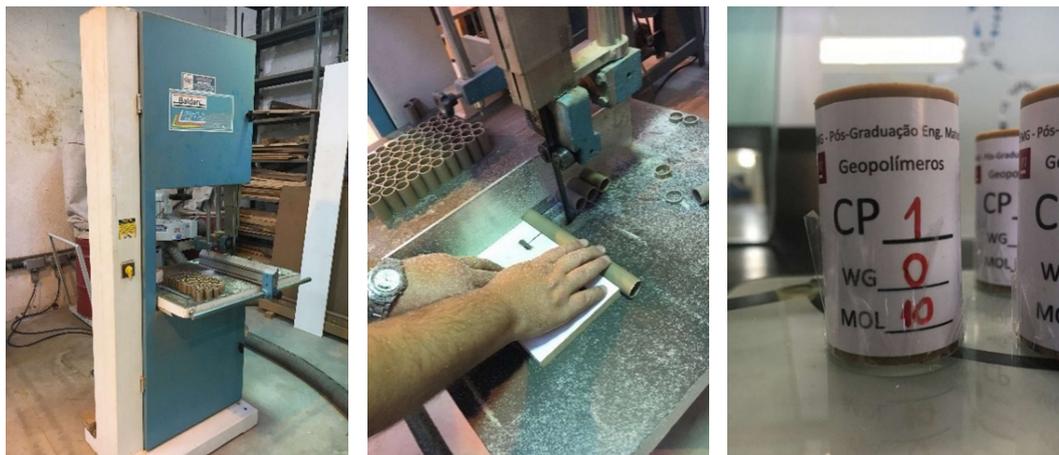


Figura 27 – Confeção das fôrmas para moldagem dos corpos de prova na UEMG.

A produção dos geopolímeros ocorreu após a escolha das fôrmas e das técnicas de moldagem e desmoldagem. Diferentes proporções entre os precursores e a solução ativadora foram calculadas com base na composição química e na literatura (DUXSON et al., 2007a; NOVAIS et al., 2016b; WENG; SAGOE-CRENTSIL, 2007). Inicialmente foi produzido um geopolímero de referência utilizando metacaulim, hidróxido e silicato ambos de potássio. Para avaliar as potencialidades da utilização dos resíduos de vidro âmbar, como fonte de sílica em geopolímeros, foi preparado um segundo geopolímero no qual 12,5%, em peso, de metacaulim foi substituído por vidro. Este percentual se baseou no trabalho de Novais, (2017b) que utilizou como ativador o hidróxido de sódio. As proporções entre os precursores e os ativadores seguiram a metodologia adotada para o de referência.

A solução de hidróxido de potássio (10 mol) foi preparada no dia anterior a moldagem dos corpos de prova. Para o preparo de 500 ml da solução foram pesadas 325,8 g de lentilhas de KOH, as quais foi adicionada água deionizada, tendo-se o cuidado de evitar um contato próximo a mistura devido a liberação de calor e vapores tóxicos durante o processo. Para homogeneização foi utilizado um misturador magnético da Lucadema, durante 1 hora. Por último, a solução foi colocada em um balão volumétrico fechado e permaneceu em repouso por 24 horas (Figura 28). Após o repouso da solução de hidróxido de potássio, foi necessário completar o volume da solução adicionando água deionizada, com pipeta volumétrica, até atingir o volume desejado. O segundo ativador, silicato de potássio, foi utilizado como adquirido sendo necessário apenas sua pesagem.



Figura 28 – Preparação da solução de KOH.

Os metacaulim e o pó de vidro foram mantidos em uma estufa por 24 horas antes da moldagem, a uma temperatura de 80°C (Figura 29) e então pesados. Todas as determinações de massa foram realizadas em uma balança digital de precisão 0,001g da BEL.



Figura 29 – Metacaulim e pó de vidro âmbar secos em estufa.

Os geopolímeros foram preparadas em duas etapas, na primeira delas foram moldados 32 corpos de provas de referência, sem o uso de pó de vidro, denominados de WG0_10M (*Waste Glass 0 e 10mol*). Na segunda etapa, mais 32 corpos de provas, foram moldados com os geopolímeros com o metacaulim parcialmente substituído (12,5% em peso) por micropartículas de vidro âmbar, denominados de WG12.5_10M (*Waste Glass 12,5% e 10mol*). No total foram confeccionados 64 corpos de prova.

O processo mecânico de preparação das pastas geopoliméricas envolveu primeiro a homogeneização do silicato de sódio e da solução de KOH em um misturador mecânico PMR70/30K por cerca de 2 min. obtendo-se uma solução ativadora alcalina com razão $K_2SiO_3:KOH$ de 1,38. A solução ativadora foi adicionada ao metacaulim na pasta de referência e a uma mistura de vidro e metacaulim na pasta contendo vidro. Ambas as pastas foram homogeneizadas por uma batedeira doméstica durante 7 min. Por fim, as misturas foram submetidas a vibração mecânica, durante 5 min., em um equipamento de vibração de peneira VSM200 da ViaTest, para reduzir as possíveis bolhas geradas no processo de homogeneização (Figura 30).



Figura 30 – Preparação das pastas geopoliméricas.

O material ativado foi vazado em moldes cilíndricos de PVC fechados na base com fita adesiva transparente e identificados. A parte superior da fôrma foi vedada com acetato de forma a evitar a perda de água e garantir maior planicidade da superfície. As fôrmas foram previamente untadas com vaselina líquida para facilitar a desforma. (Figura 31).

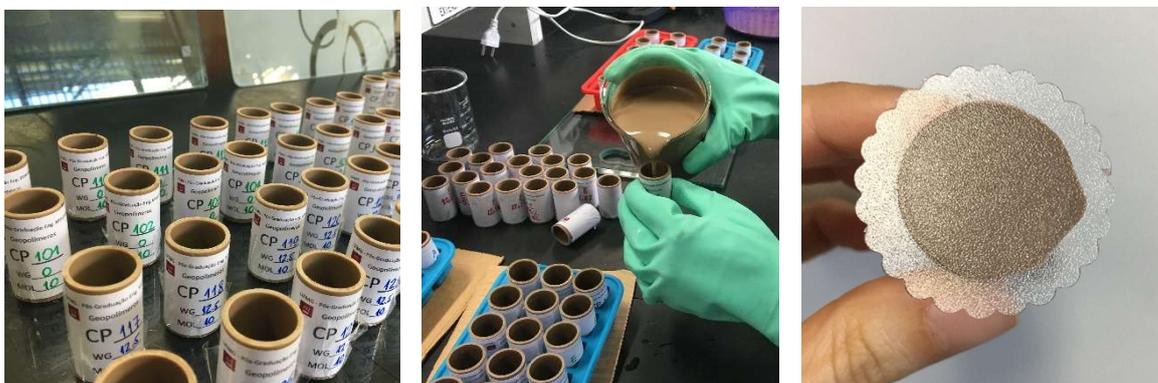


Figura 31 – Moldagem dos corpos de prova.

As fôrmas de PVC com o geopolímero, no estado fresco, foram colocadas dentro de fôrmas de silicone, para dar estabilidade, e novamente foram vibradas por mais cerca de 10min no mesmo vibrador de peneira (Figura 32).



Figura 32 – Vibração dos corpos de prova.

Para garantir ainda mais a geometria plana e regular das superfícies expostas, todos os corpos de prova foram colocados entre duas placas de vidro niveladas com prumo e envolvidas em plástico filme (Figura 33) o que eliminou a etapa de capeamento ou corte. Parte dos CP's foram curadas em uma estufa, a uma temperatura de 40 °C por 24 h e parte na temperatura ambiente. Após esse período todos os corpos de prova foram desmoldados e curados a temperatura ambiente por mais 27 dias (NOVAIS, 2016).



Figura 33 – Nivelamento, proteção e desforma dos CP's.

4.2.3. Caracterização dos geopolímeros

A ocorrência da geopolimerização foi analisada por DRX, FTIR, RMN do ^{29}Si e ^{27}Al nas mesmas condições e equipamentos utilizados para o estudo dos precursores. O

desempenho dos materiais sintetizados foi avaliado quanto a massa específica e resistência à compressão.

As amostras sintetizadas de geopolímeros foram agrupadas e identificadas da seguinte forma:

- REF. para os geopolímeros de referência sem adição de vidro âmbar;
- VID. para os geopolímeros com substituição de 12,5%, em peso, de metacaulim por vidro âmbar;
- Estufa para os geopolímeros curados em estufa a 40° por 24hs e mais 27 dias em temperatura ambiente;
- Ambiente para os geopolímeros curados em temperatura ambiente por 28 dias.

a) Resistência à compressão

Este ensaio compreende a medida da resistência aos esforços de compressão, suportados pela superfície do corpo de prova quando submetido a uma força axial dirigida para o interior da peça. Os corpos de prova para os testes de resistência à compressão foram confeccionados com diâmetro de 21,6 mm por 43,2 mm de altura. A máquina utilizada foi a Instron 5582, universal, capacidade de 100 KN. A taxa de compressão utilizada no ensaio foi de 0,01mm/s e aplicação da carga ocorreu até o colapso dos CP's (Figura 35). Antes do ensaio os corpos de prova tiveram sua massa e dimensões aferidos na balança de precisão BEL e no paquímetro IP65 da Mitutoyo. Os ensaios de resistência a compressão foram realizados após 24hs, 7 e 28 dias.



Figura 34 – Máquina de Ensaio Universal Instron 5582

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados serão apresentados em três partes, a primeira referente à caracterização física e química dos materiais precursores, a segunda aos resultados da pesquisa exploratória e síntese dos geopolímeros e por último, a caracterização dos geopolímeros produzidos com vista à reação de geopolimerização.

5.1. Caracterização dos precursores

A composição química do metacaulim e do vidro âmbar, obtida por FRX e perda ao fogo, é apresentada na Tabela 4. O metacaulim destaca-se por apresentar altas porcentagens de ambos os óxidos: 51,3% de sílica e 38,0% de alumina. No metacaulim a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é de 2,29, o que corresponde a uma relação atômica Si/Al de 1,15. Davidovits (1991, 2002) afirma que a proporção entre o silício e o alumínio determina o tipo de estrutura tridimensional dos aluminossilicatos e, conseqüente, suas características e aplicação. Dessa forma, para obtenção de cimentos e concreto (Figura 3) seria necessária uma estrutura de polissialato-siloxo (Tabela 1) que correspondem a uma relação Si/Al de no mínimo 2, ou seja, uma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 4. Outros trabalhos da literatura confirmam e usam como adequada uma razão molar de 3,3 a 4,5 (KHALE; CHAUDHARY, 2007; NOVAIS *et al.*, 2016b). Como no precursor a ser utilizado neste trabalho a relação está abaixo da recomendada faz-se necessário adequá-la. Usualmente, associa-se silicato de potássio ou sódio ao ativador alcalino como fonte de sílica suplementar. O que não exclui a possibilidade de associar ao precursor o vidro âmbar como fonte de sílica.

O vidro, apesar de rico em sílica (72,9%), possui baixo teor de alumina (0,82%), sendo a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 150,98. Isso indica que o vidro, individualmente, não propicia a formação dos tetraedros de alumínio o que, segundo Cyr, Idir e Poinot, (2012) retardaria o tempo de cura. Um novo precursor formado pela substituição de 12,5%, em peso, desse vidro por metacaulim teria uma relação molar de 2,74, mais alta que a do metacaulim. Entretanto, ainda exigiria a utilização do silicato associado ao ativador. Duxson *et al.*, (2007b) observou que um aumento na relação Si/Al reduz o tamanho dos poros com aumentos significativos na resistência mecânica. A

incorporação do vidro na matriz geopolimérica, aumenta também a presença de CaO que no metacaulim é muito baixa (0,09%). Maiores teores de CaO tendem a fortalecer o geopolímero pela formação de uma estrutura C-A-S, amorfa ou semicristalina, que reduz a sua porosidade (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2011; KHALE; CHAUDHARY, 2007; XU *et al.*, 2014).

Tabela 4 - Composição química do metacaulim e vidro âmbar.

(% em Peso)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	SO ₃	Outros	LOI*
Metacaulim	51,3	38,0	0,09	2,8	2,58	1,63	0,91	0,08	0,04	2,57	2,22
Vidro âmbar	72,9	0,82	9,2	0,02	0,66	-	3,58	5,99	0,25	6,58	0,37

*LOI - Perda ao fogo

A distribuição granulométrica das partículas de metacaulim e vidro âmbar, realizada por espalhamento de feixe a laser, pode ser observada na Figura 35 e na Tabela 5. O vidro âmbar apresenta um tamanho médio de partícula de 7,63 µm, ligeiramente menor que os 11,76 µm do metacaulim. Estudos mostram que partículas com tamanhos inferiores a 30 µm apresentam alta reatividade (SALES *et al.*, 2017; SHI *et al.*, 2005). Komnitsas e Zaharaki, (2007) afirmam que quanto menor o tamanho das partículas, maior será a dissolução dos aluminossilicatos, e, portanto, mais eficiente a geopolimerização. Dessa forma esses resultados indicam que a substituição parcial do metacaulim por vidro é viável quanto a granulometria.

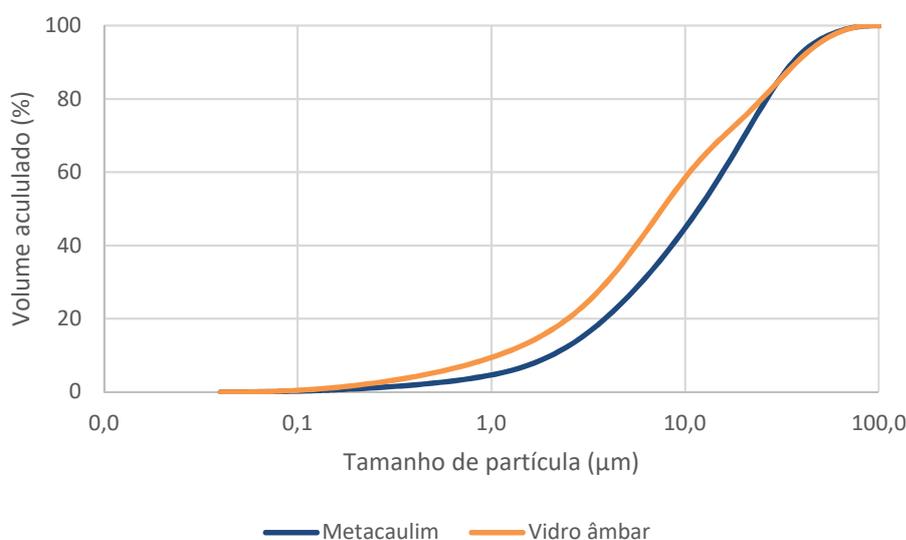


Figura 35 – Distribuição granulométrica do metacaulim e vidro âmbar obtida por espalhamento de feixe a laser.

Tabela 5 - Diâmetro médio de partículas do metacaulim e vidro âmbar obtida por espalhamento de feixe a laser.

% < μm	10%	25%	50%	75%	90%
Metacaulim	2,04	4,86	11,76	23,10	35,99
Vidro âmbar	1,08	3,20	7,63	20,09	37,77

Os resultados obtidos pelo método BET para o metacaulim e vidro âmbar são apresentados na Figura 36. Os dados permitem calcular a superfície específica do metacaulim em $14,50 \text{ m}^2/\text{g}$ e do vidro âmbar em $3,01 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando esses resultados com os obtidos na granulometria por feixe de laser, observa-se que as partículas de metacaulim apresentam, tamanho médio e área superficial maiores que as do vidro âmbar. No trabalho de Nazari, Bagheri e Riahi, (2011) verifica-se que partículas mais finas com elevada área superficial tendem a formar estruturas mais densas e, portanto, mais resistentes.

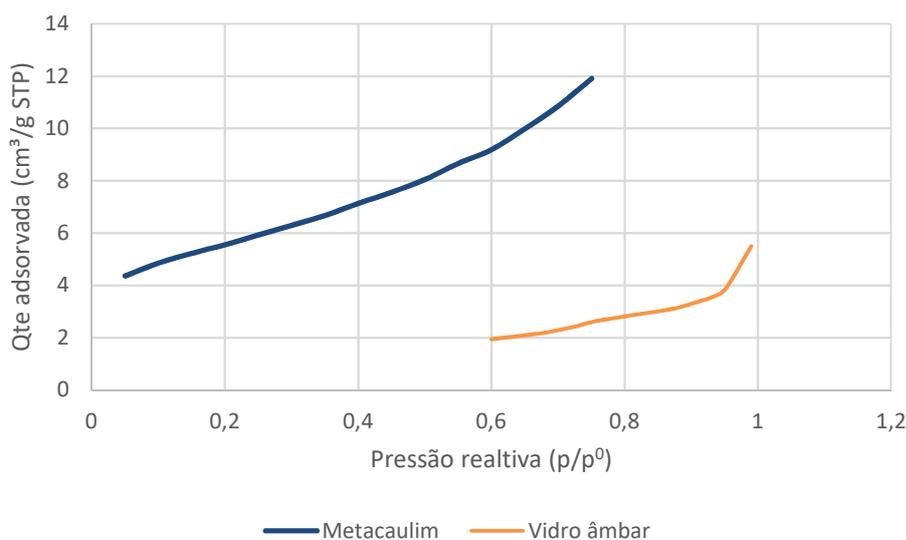


Figura 36 – Resultados do ensaio de adsorção gasosa obtida via BET do metacaulim e vidro âmbar.

A Figura 37 apresenta os resultados da difração de raios X para metacaulim e vidro âmbar. No difratograma do metacaulim, a presença de uma região curva (halo) formada pelo desvio da linha de base em $2\theta = 18^\circ$ a 30° , pode ser atribuída aos aluminossilicatos amorfos (DUXSON *et al.*, 2007a; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009). Os picos de difração detectados são indícios da existência de fases cristalinas como quartzo ($2\theta = 20,9^\circ, 26,6^\circ, 42,4^\circ, 50,2^\circ, 67,8^\circ$), moscovita ($2\theta = 17,7^\circ, 19,8^\circ, 34,9^\circ, 35,7^\circ$), anatase ($2\theta = 25,3^\circ, 55,1^\circ$) e caulinita ($2\theta = 12,4^\circ, 45,3^\circ$). A presença de caulinita pode ser relacionada à calcinação incompleta e o quartzo à impurezas no caulim. O

espectro difuso, observado em toda extensão do difratograma do vidro âmbar, assim como o halo presente em $2\theta = 15^\circ$ a 35° , indicam que o material é amorfo (CALLISTER, 2006; SHI et al., 2005; TORRES-CARRASCO; PUERTAS, 2015). Considerando que materiais com predominância de estrutura amorfa são mais reativos que os cristalinos (SCRIVENER; NONAT, 2011), pode-se inferir que o uso do vidro em substituição parcial ao metacaulim é adequado para a síntese do geopolímero.

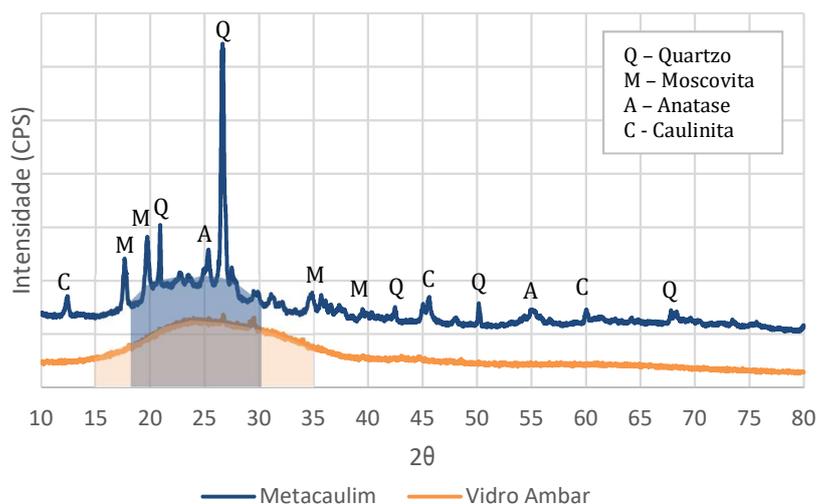


Figura 37 - Difratograma de raios X do metacaulim e vidro âmbar.

Os resultados obtidos, por espectroscopia por infravermelho, do metacaulim e vidro âmbar são apresentados na Figura 38 e na Tabela 6. Os valores dos picos de absorção para cada material são mostrados nos dois primeiros gráficos, e, no terceiro foi realizado um agrupamento dos dados para efeito de comparação. As imagens foram analisadas com base nos trabalhos de Phair e Van Deventer, (2002b), Zhang *et al.*, (2012) Valcke *et al.*, (2015). O espectro do metacaulim mostra vibrações em 1006cm^{-1} que foram relacionadas às vibrações de deformação axial (*stretching*) do Si-O-Al. Valores mais baixos na faixa que se estende de 1000 a 1100cm^{-1} corresponderiam a maior incorporação de alumínio na estrutura dos aluminossilicatos. Próximo a 910cm^{-1} também foram detectadas vibrações de deformação axial do Si-O-M (M-metal alcalino). Quatro picos de menor intensidade foram detectados nas bandas de 791 , 754 , 678 e 529cm^{-1} , e apesar de não se encontrarem totalmente dentro das faixas descritas por Zhang *et al.*, (2012) pode-se inferir as seguintes relações: em 791cm^{-1} vibrações simétricas de deformação axial do Si-O-Si no quartzo; em 754 e 678cm^{-1} vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Al na coordenação tetraédrica; em 529cm^{-1}

vibrações simétricas de deformação axial do Al-O-Si. Na literatura as vibrações mais baixas citadas estão nas proximidades da frequência de 450 cm^{-1} correspondentes à deformação angular (*bending*) das ligações Si-O-Si e poderiam ser relacionadas às vibrações detectadas em 408 cm^{-1} . Entre 1300 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} não se percebe nenhuma perturbação significativa, o que indica a ausência de água de hidratação (3450 e 1650 cm^{-1}) nos materiais precursores. Desta forma, o espectro do metacaulim indica a existência de uma rede contínua e aleatória de aluminossilicatos amorfos, favoráveis a geopolimerização. O resultado do vidro âmbar mostra três picos em torno de 992 , 778 e 438 cm^{-1} , que são referentes à rede de SiO_2 . Resultados semelhantes foram encontrados por Sales, (2014). A banda de intensidade 992 cm^{-1} provavelmente está relacionada a deformação axial assimétrica das ligações Si-O-Si, típicas de estruturas vítreas amorfas. Detectou-se vibrações a 778 cm^{-1} , relacionada a deformação axial simétrica Si-O-Si, e a banda a 438 cm^{-1} , atribuída ao modo de vibração de deformação angular do O-Si-O. Esses seriam indícios da amorficidade do vidro.

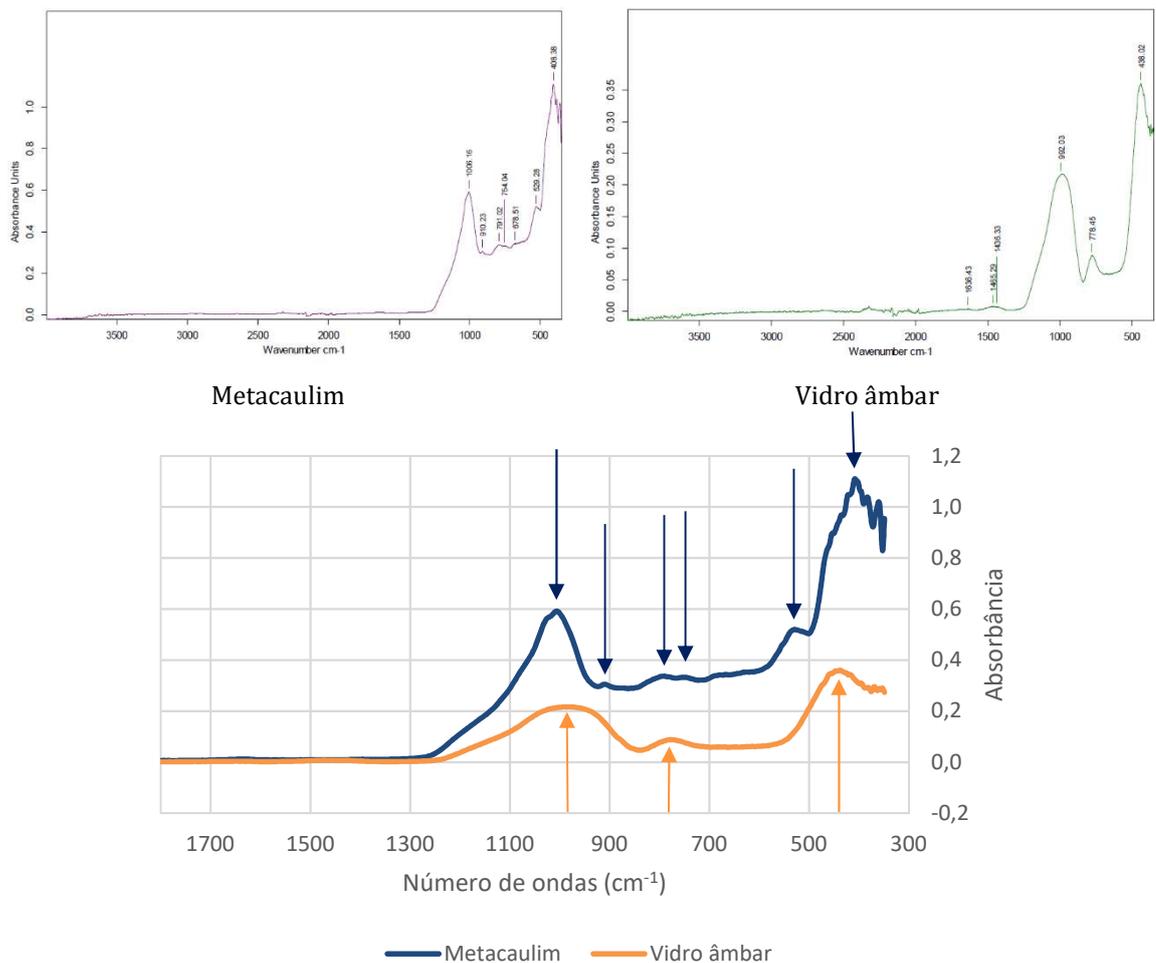


Figura 38 – Resultados da espectroscopia por infravermelho do metacaulim e vidro âmbar.

Tabela 6 – Atribuição de bandas de absorção obtidos por espectroscopia por infravermelho para o metacaulim e vidro âmbar.

cm^{-1}	Metacaulim	cm^{-1}	Vidro
1006	Si-O-Al (<i>stretching</i>)	992	Si-O-Si (<i>stretching</i>)
901	Si-O-M (<i>stretching</i>)	778	Si-O-Si (<i>stretching</i>)
791	Si-O-Si (<i>stretching</i>)	438	O-Si-O (<i>bending</i>)
754/768	Al-O-Al (<i>stretching</i>)		
529	Al-O-Si (<i>stretching</i>)		
408	Si-O-Si (<i>bending</i>)		

O espectro do ^{27}Al obtido por ressonância magnética nuclear para o metacaulim é apresentado na Figura 39. De acordo com Duxson, (2006) o alumínio nas coordenações tetraédricas (Al(IV)), pentaédricas (Al(V)) e hexaédricas (Al(VI)) são altamente reativas e durante a reação de geopolimerização são convertidas em sítios tetraédricos associados a um cátion alcalino para manter a neutralidade eletrônica. No espectro obtido observa-se a presença de sinais, em 55 ppm, referentes às coordenações tetraédricas, em 30 ppm, referentes às coordenações pentaédricas e, por último, em 5 ppm às coordenações hexaédricas. Segundo o mesmo autor, no metacaulim, são encontradas proporções aproximadamente iguais de alumínio nas coordenações citadas. No entanto, observa-se neste estudo que o alumínio na coordenação hexaédrica se encontra em maior proporção, o que indicaria a presença de caulinita, ou seja, que a calcinação foi incompleta.

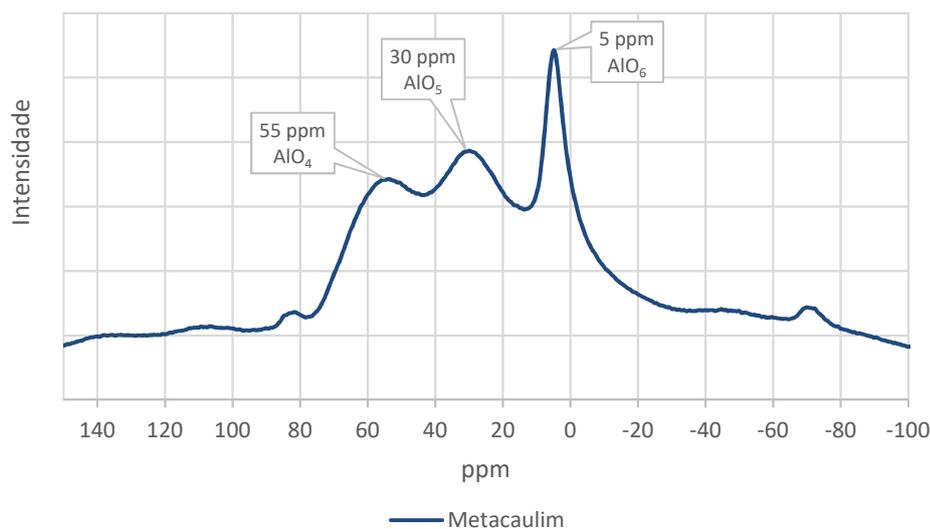


Figura 39 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{27}Al do metacaulim.

O espectro do ^{29}Si obtido por RMN para o metacaulim é apresentado na Figura 40. De acordo com Lecomte *et al.*, (2003) e Duxson (2006) o sinal próximo a -92 ppm é atribuído à silicatos 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 pico em aproximadamente -107 ppm, pode ser atribuído à um núcleo de Si ligado a outros 4 quatro silícios (Q^4). De acordo com Valcke *et al.*, (2015) essa ressonância estaria próxima de -100 ppm. Rowles *et al.*, (2007) descreve para o metacaulim ampla ressonância em 104,8 ppm ($\text{Q}^4(1\text{Al}) - \text{Q}^4(0\text{Al})$), que seriam indicativas de redes estruturais altamente desordenadas. Neste trabalho, o metacaulim apresentou um sinal em torno de -107 ppm que indica a presença de uma estrutura amorfa, Q^4 , formada pela calcinação do caulim. E o sinal em -92 ppm reforçaria os resultados da difração de raios X e da ressonância nuclear magnética do ^{27}Al , indicativos de que o material não foi calcinado adequadamente.

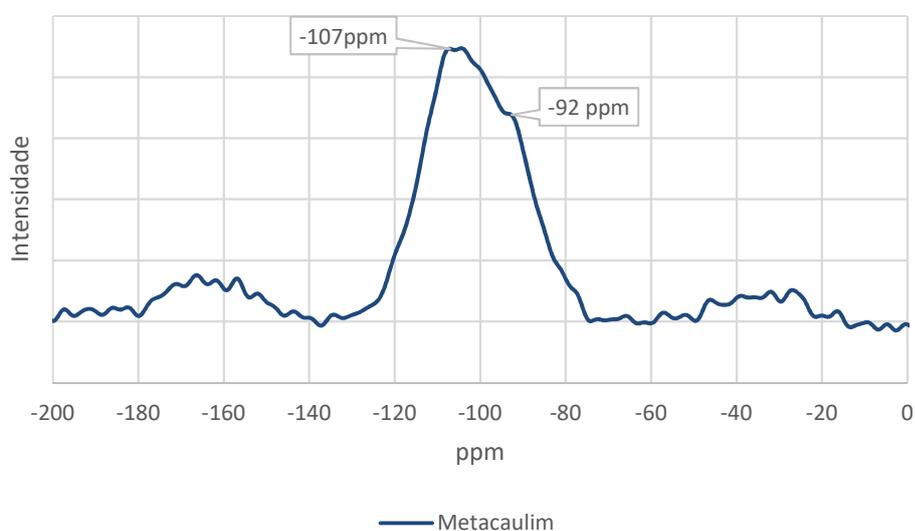


Figura 40 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{29}Si do metacaulim.

O ensaio Chappelle é comumente utilizado para avaliar a reatividade do material com hidróxido de cálcio e assim, inferir a pozolanicidade do material. Neste trabalho os dados do ensaio foram utilizados para avaliar a reatividade do metacaulim em relação ao vidro âmbar. Os dados apresentados na Tabela 6 mostram que apesar do vidro apresentar maior teor de sílica e ser amorfo ele reage em menor extensão com o

hidróxido de cálcio que o metacaulim. Isto se deve provavelmente a maior superfície específica do metacaulim, o que reforça a importância da área disponível para a reação (PÁDUA, 2012; SCRIVENER; NONAT, 2011).

Tabela 7 - Resultados da pozolanicidade obtido pelo ensaio de Chappelle modificado do metacaulim e vidro âmbar.

	Ca(OH) ₂ (mg/g)
Metacaulim	844,4
Vidro âmbar	731,2

5.2. Síntese dos geopolímeros

As Tabelas 7 e 8 apresentam as proporções e as razões molares das misturas com e sem vidro, calculadas com base na composição química dos materiais precursores e solução ativadora. Para determinação das misturas foram utilizados os critérios da equipe de Portugal coordenada pelo Prof. Labrincha, disponibilizadas em notas de aula.

Foi considerado o teor de sílica incorporado pelo uso de silicato de potássio como ativador alcalino junto ao hidróxido de potássio. Segundo Novais *et al.*, (2016b) à medida que a razão molar SiO₂/Al₂O₃ aumenta são observados efeitos positivos na resistência à compressão, entretanto, existe um limite a partir do qual essa resistência diminui. A substituição de metacaulim por vidro aumenta a razão molar de 2,3 para 2,7. O uso do silicato de potássio na preparação dos geopolímeros aumentou a razão molar das misturas de 2,3 para 3,3 nos geopolímeros de referência, e de 2,7 para 3,9 nos geopolímeros com vidro, ambos dentro dos limites (3,3 a 4,5) preconizados na literatura (KHALE; CHAUDHARY, 2007).

Na determinação do teor de ativador (Tabela 8) foram utilizados os seguintes limites para o melhor desempenho dos geopolímeros: K₂O/Al₂O₃ (0,8-1,6) K₂O/SiO₂ (0,2-0,48) H₂O/K₂O (10-25) (KHALE; CHAUDHARY, 2007). Para o controle da viscosidade foi verificada a razão molar H₂O/K₂O, uma vez que a presença da água é importante para a mobilidade iônica durante a fase de dissolução, porém o seu excesso reduz a alcalinidade da solução e diminui a trabalhabilidade.

Tabela 8 - Composição das misturas geopoliméricas com as proporções de precursores e ativadores.

(%)	Metacaulim	Vidro âmbar	K ₂ SiO ₃	KOH 10 mol/l
WG0-10M (REF.)	41,2	0,0	34,2	24,7
WG12.5-10M (VID.)	36,0	5,1	34,2	24,7

Tabela 9 - Razões atômicas e molares das misturas geopoliméricas com e sem vidro.

	Si/Al (sem silicato)	Si/Al	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (sem silicato)	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	K ₂ O/ Al ₂ O ₃	K ₂ O/ SiO ₂	H ₂ O/K ₂ O
WG0-10M (REF.)	1,2	1,7	2,3	3,3	1,0	0,3	14,2
WG12.5-10M (VID.)	1,4	2,3	2,7	3,9	1,1	0,3	14,2

5.3. Caracterização dos geopolímeros

Os padrões de DRX dos geopolímeros após cura durante 28 dias são mostrados na Figura 41, juntamente com os dos precursores. A posição dos picos de difração em $2\theta = 26^\circ$ nos geopolímeros coincide com as do metacaulim, indicando a presença de quartzo, ou seja, material não reagido nos geopolímeros. Em todas as amostras de geopolímeros, observa-se a presença de um halo, correspondente à existência de fase amorfa, entre $2\theta = 20^\circ$ a 35° , que se encontra deslocado em relação ao metacaulim ($2\theta = 18^\circ$ a 30°). Esta mudança tem sido associada à formação de novas fases amorfas, sendo indicativo da reação geopolimérica (DUXSON *et al.*, 2007a; PROVIS; VAN DEVENTER, 2009; NOVAIS *et al.*, 2016b).

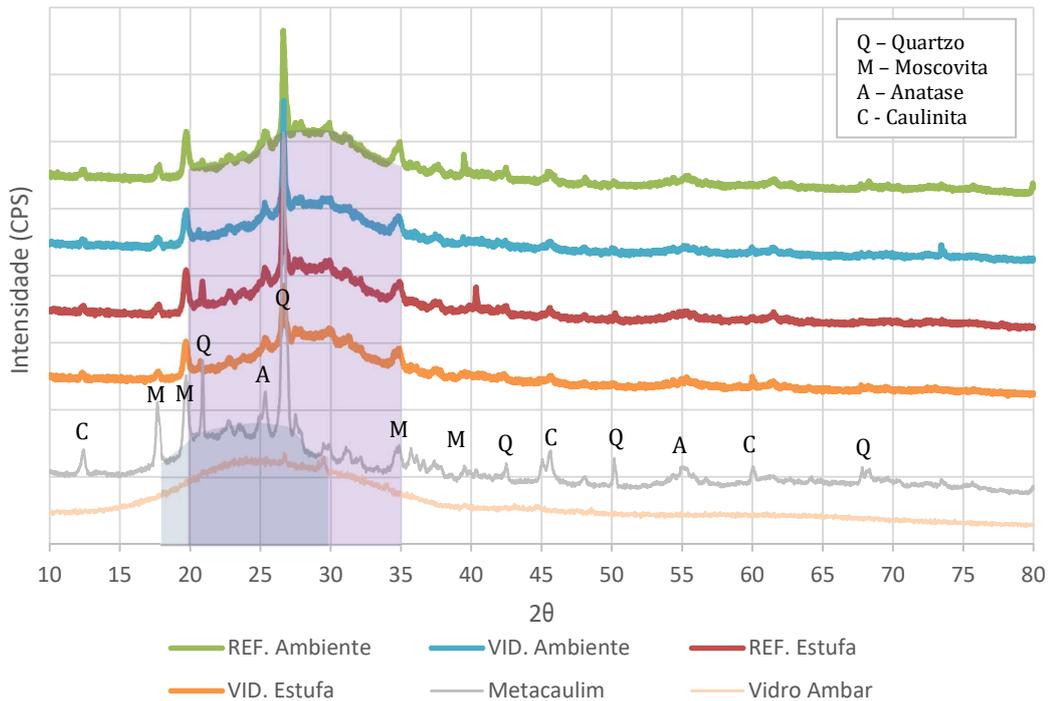


Figura 41 – Difratoograma de raios X dos geopolímeros.

Os espectros apresentados na Figura 42 foram obtidos por espectroscopia por infravermelho para os geopolímeros curados por 28 dias. Os valores dos picos de absorção para cada amostra são apresentados nos quatro primeiros gráficos, e, no quinto foi realizado um agrupamento dos dados para efeito de comparação. Percebe-se um deslocamento da banda de 1006 cm^{-1} , presente no metacaulim, para 970 cm^{-1} nos geopolímeros. Valcke *et al.*, (2015) descrevem que esse deslocamento para comprimentos de onda inferiores nos geopolímeros ocorre pelo aumento na proporção dos átomos de Al na posição tetraédrica. Esse resultado indica que as reações de geopolimerização formam um número maior de ligações Si-O-Al na estrutura de aluminossilicatos. As bandas em torno de 3450 e 1650 cm^{-1} correspondem a presença de água de hidratação decorrente da geopolimerização.

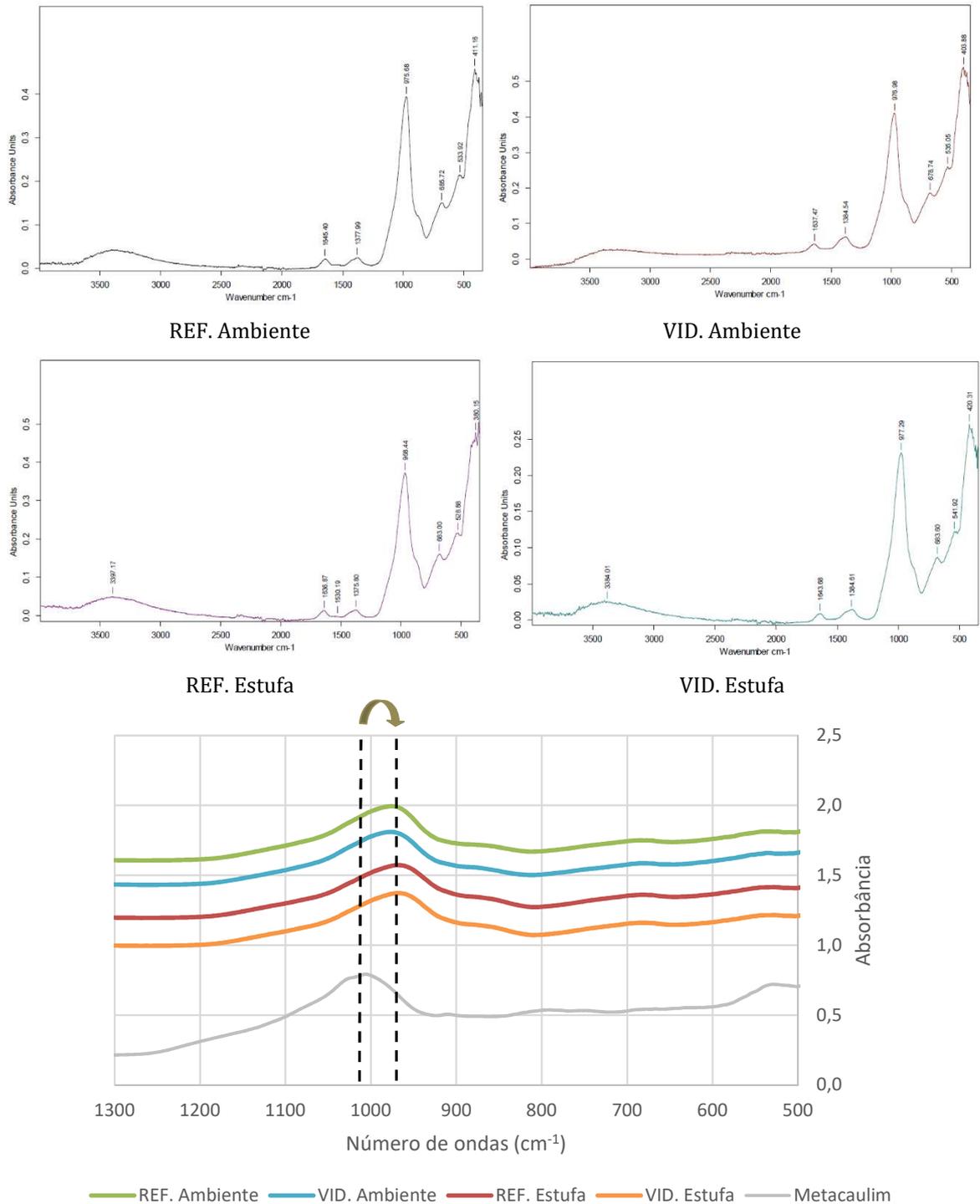


Figura 42 – Resultados da espectroscopia por infravermelho dos geopolímeros.

Os espectros do ²⁷Al obtidos por ressonância magnética nuclear dos geopolímeros, assim como do metacaulim, são apresentados na Figura 43. 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

(55 ppm), e não foi identificado picos na coordenação pentaédrica (30 ppm). É possível identificar picos em aproximadamente 5 ppm que corresponderiam ao alumínio na coordenação hexaédrica, indicando a presença de caulinita não calcinada, também identificada na difração de raios X. Esse espectro é semelhante ao observado no trabalho de Duxson, (2006) e Rowles *et al.*, (2007) que o associam ao processo de geopolimerização e sistemas de zeólitas.

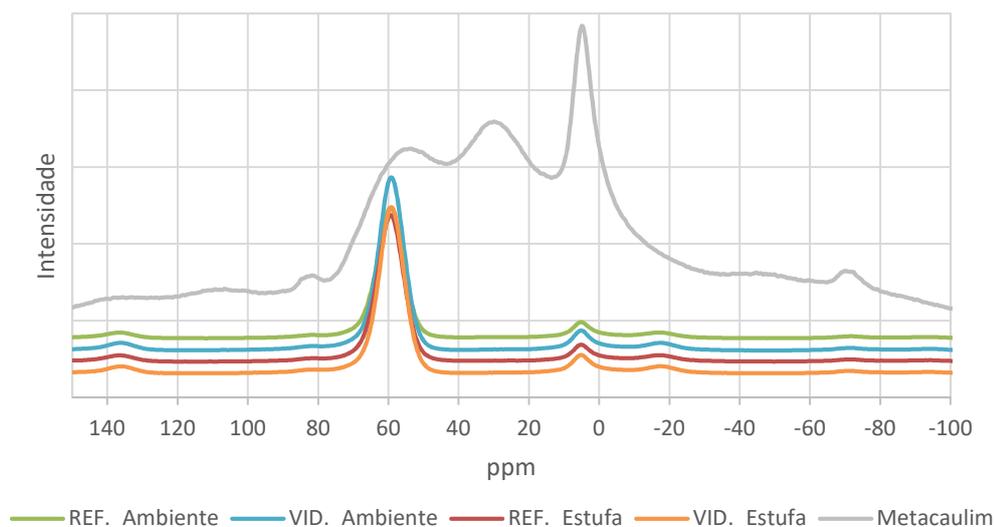


Figura 43 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{27}Al dos geopolímeros.

Os espectros do ^{29}Si obtidos por ressonância magnética nuclear dos geopolímeros assim como do metacaulim, são apresentados na Figura 44. Observa-se a permanência do sinal próximo a -92 ppm em todos os geopolímeros, que pode ser relacionado à silicatos originários do caulim (LECOMTE *et al.*, 2003). Entretanto o alargamento desse sinal indica a formação de uma nova estrutura Q^3 , provavelmente amorfa. A forte redução do sinal em -107 ppm indicaria que as unidades Q^4 foram consumidas no processo de reação geopolimérica (DUXSON, 2006).

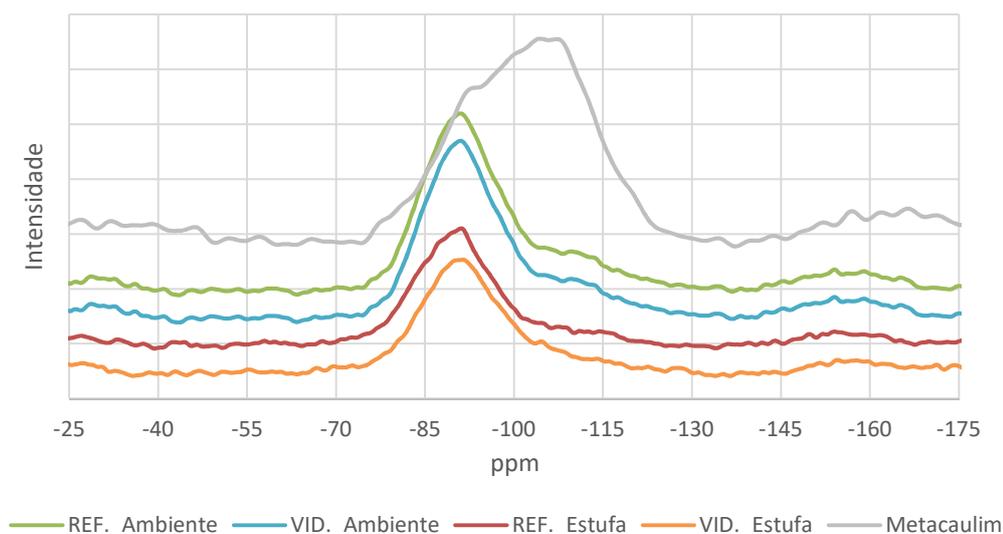


Figura 44 – Ressonância magnética nuclear no estado de ^{29}Si dos geopolímeros.

A influência do tipo de cura e da incorporação de vidro âmbar na densidade aparente dos geopolímeros podem ser vistas na Figura 45, onde são apresentados os valores médios assim como a amplitude das medidas. A densidade em todas as amostras diminuiu durante a cura, o que pode ser atribuído à liberação de água que ocorre com o decorrer da geopolimerização (PIMRAKSA et al., 2011). Percebe-se, entretanto, que no geopolímero de referência curado em estufa, a densidade é menor que nos demais nas três idades analisadas, 24 hs, 7 e 28 dias. A temperatura de 40° da estufa, provavelmente induziu um aumento na velocidade da reação de geopolimerização, que pode ter contribuído para o aumento da taxa de liberação de água. O geopolímero com vidro curado em temperatura ambiente apresentou maior densidade nas três idades e, portanto, possui menor porosidade. Este fato pode ser associado a maiores teores de CaO devido a incorporação do vidro, segundo Khale e Chaudhary, (2007), a formação de uma estrutura Ca-Al-Si, amorfa e/ou semicristalina reduz a porosidade dos geopolímeros. A amostra com vidro curada em estufa não apresentou aumento da densidade, provavelmente, a alta taxa de liberação de água inicial prejudicaria a incorporação do cálcio na estrutura.

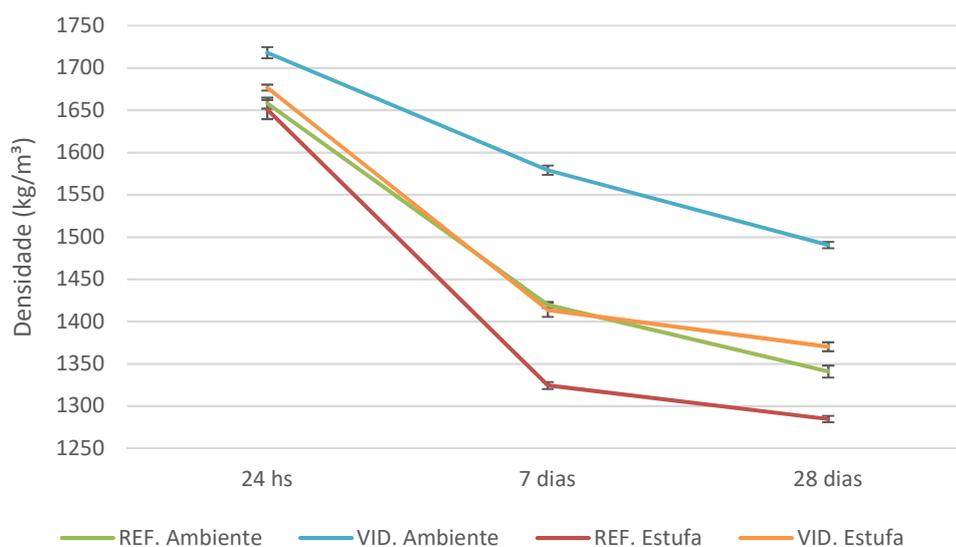


Figura 45 – Densidade dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.

A influência do tipo de cura e da incorporação de vidro âmbar na resistência à compressão podem ser vistas na Figura 46, onde são apresentados os valores médios e a amplitude das medidas. Para todas as situações são obtidas, em 24 h, resistências à compressão acima de 26 MPa.

Para os geopolímeros de referência, sem adição de vidro, nota-se que as amostras curadas em estufa atingiram resistências de 43 MPa nas primeiras 24 hs, com uma pequena elevação aos 7 dias (47 MPa), entretanto, aos 28 dias essa resistência caiu significativamente para 27 MPa. Essa diminuição da resistência à compressão aos 28 dias, a literatura a associa, no caso do ativador Na_2O , à precipitação de silicatos e aluminatos devido ao excesso de íons Na^+ presentes (ONORATO et al., 1985; ZIRL; GAROFALINI, 1992). Os íons Na^+ em excesso destroem as ligações do tipo Si-O-Si (mais fortes) onde se tem um átomo Si ligado a 4 outros silícios por ligações covalentes (Q^4) formando espécies do tipo Si-O-Na. Essas novas espécies são caracterizadas como NBO (*Non Bridging Oxygens*) e apresentam acoplamento na RMN do tipo Q^2 (núcleo de Si ligado a 2 outros átomos).

Nas amostras de referência curadas em temperatura ambiente, a resistência atingida de 26 MPa em 24 hs, caiu para 23 MPa aos 7 dias e teve uma leve alta aos 28 dias (25 MPa). Percebe-se que as amostras em estufa 40°C atingiram maiores resistências em 24 hs e aos 7 dias em comparação as amostras curadas na temperatura ambiente, um

indicativo que o aumento de temperatura na estufa acelerou à reação de geopolimerização. Entretanto, as amostras de referência curadas em estufa e em temperatura ambiente atingiram, aos 28 dias, praticamente a mesma resistência à compressão (27 e 25MPa, respectivamente).

As amostras com adição de vidro curadas em estufa, atingiram resistências à compressão de 31 MPa nas primeiras 24hs, com uma pequena elevação aos 7 dias (37 MPa) que se manteve em 37 MPa aos 28 dias. As amostras com adição de vidro curadas em temperatura ambiente, atingiram resistências à compressão de 28 MPa nas primeiras 24hs, com uma pequena queda aos 7 dias (26 MPa) que se elevou aos 28 dias para 36 MPa. Observa-se que a substituição de 12,5%, em peso, de metacaulim por vidro âmbar melhorou a resistência à compressão aos 28 dias nos dois tipos de cura. A substituição de vidro, aumentou a proporção inicial de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com efeitos positivos na resistência. Este efeito também foi observado por Ozer e Soyer-Uzun (2015) e Novais *et al.*, (2016b). Isso ocorreria uma vez que as ligações Si-O-Si são mais fortes do que as ligações Si-O-Al e Al-O-Al nos geopolímeros (BOBIRICĂ et al., 2015).

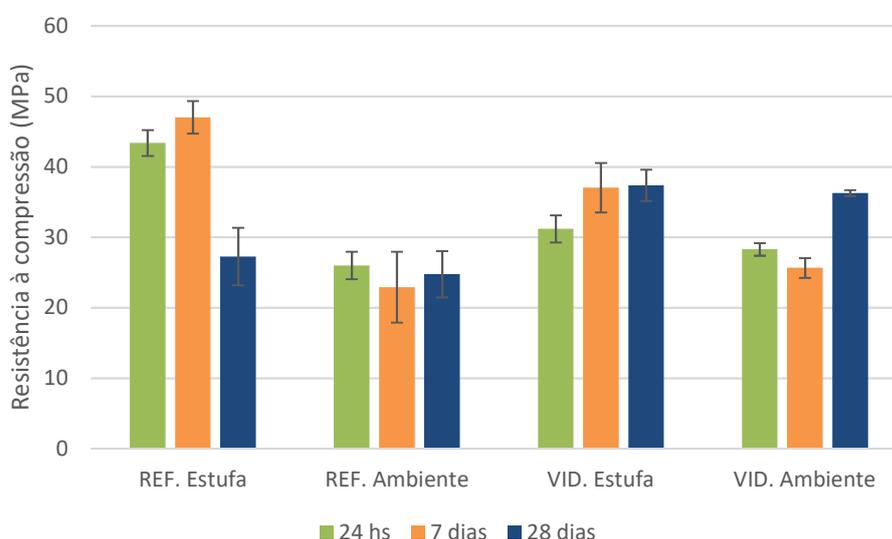


Figura 46 – Resistência à compressão dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.

Na figura 47 são apresentadas as resistências à compressão específicas médias que são calculadas dividindo-se o valor da resistência à compressão pela densidade. As mesmas tendências em relação ao resultado de compressão são observadas em todas as

amostras. Porém, as pequenas quedas de resistências à compressão observadas aos 7 dias em ambas as amostras curadas em temperatura ambiente desaparecem. Esse é um indicativo de que a diferença na densidade afetou ligeiramente os resultados de compressão simples.

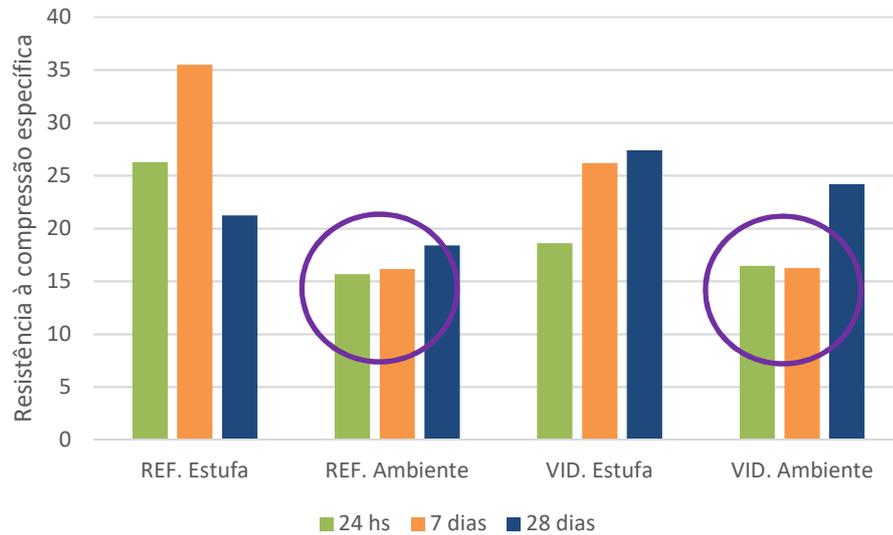


Figura 47 – Resistência à compressão específica dos geopolímeros em 24hs, 7 e 28 dias.

6. CONCLUSÕES

Com relação a adequação de precursores e ativadores:

1. A relação Si/Al do metacaulim estava abaixo dos limites indicados na literatura para geopolimerização dos cimentos e concretos geopoliméricos. Por isso, foi necessário adequar a relação Si/Al com o uso de silicato.
2. A presença de fases cristalinas no metacaulim afetou a extensão da geopolimerização, ou seja, a caulinita não reagida no precursor também foi observada nos difratogramas de raios X dos geopolímeros.
3. As bandas de absorção do espectro infravermelho do metacaulim indicaram a existência de uma rede contínua e aleatória de aluminossilicatos amorfos, favoráveis à geopolimerização. Foram observadas predominantemente as ligações de deformação axial (*stretching*) tipo Si-O-Al e deformação angular (*bending*) das ligações Si-O-Si.
4. O vidro, com baixo teor de alumina, atuou como fonte adicional de sílica.
5. O hidróxido de potássio e o silicato de potássio possibilitaram a ocorrência da geopolimerização.
6. A reatividade do metacaulim mostrou-se maior em relação à do vidro, provavelmente, devido a maior superfície específica do metacaulim, o que reforça a importância da área disponível para a reação.

Quanto a eficiência da ativação alcalina com vista à reação de geopolimerização foi constatada:

1. No difratograma de raios X, o deslocamento observado na posição do halo correspondente à fase amorfa em todas as amostras foi indicativo da ocorrência da reação geopolimérica (de $2\theta = 18^\circ$ a 30° no metacaulim para $2\theta = 20^\circ$ a 35° nos geopolímeros).
2. Pela espectroscopia de infravermelho a reação de geopolimerização foi percebida pelo aumento na proporção dos átomos de Al na posição tetraédrica, com maior número de ligações Si-O-Al. Tal fato foi constatado pelo deslocamento da banda de 1006 cm^{-1} , presente no metacaulim, para 970 cm^{-1} nos geopolímeros.

3. Os espectros do ^{27}Al obtidos por ressonância magnética nuclear também evidenciaram a ocorrência do processo de geopolimerização nas amostras. A significativa redução dos picos nas coordenações penta e hexaédricas sugerem que o material foi consumido. Além disso a presença de um pico característico na coordenação tetraédrica indica a formação das cadeias poliméricas.
4. Os espectros do ^{29}Si obtidos por ressonância magnética nuclear dos geopolímeros indicaram a reação de geopolimerização pela forte redução do sinal em -107 ppm que indicaria o consumo das unidades Q^4 . Entretanto, também foi observada a presença da caulinita não reagida pela permanência do sinal próximo a -92 ppm.

Quanto ao desempenho dos materiais:

1. Para todas as amostras de geopolímeros foram obtidas, em 24 h, resistências à compressão acima de 26 Mpa.
2. As amostras curadas em estufa a 40°C atingiram as resistências máximas mais cedo quando comparadas com as amostras curadas na temperatura ambiente um indicativo que o aumento de temperatura acelerou à reação de geopolimerização.
3. Com relação a diminuição da resistência à compressão nos geopolímeros de referência, a literatura a associa à precipitação de silicatos e aluminato devido ao excesso de íons M^+ . Esses íons em excesso destroem as ligações do tipo Si-O-Si (mais fortes) e formam espécies do tipo Si-O-Na. Essas novas espécies são caracterizadas como NBO (*Non Bridging Oxygens*) e apresentam acoplamento na RMN do tipo Q^2 .
4. A substituição de 12,5%, em peso, de metacaulim por vidro âmbar melhorou a resistência à compressão aos 28 dias nos dois tipos de cura. A substituição de vidro, aumentou a proporção inicial de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com efeitos positivos na resistência.
5. A densidade, em todas as amostras, diminuiu durante a cura, o que pode ser atribuído à liberação de água que ocorre com o decorrer da geopolimerização. Observou-se que a incorporação do vidro aumentou a densidade das amostras curadas em temperatura ambiente, provavelmente a presença de CaO

contribuiu para a redução dos poros nos geopolímeros. Na cura em estufa não foi observado esse aumento na densidade possivelmente pela alta taxa de liberação de água inicial que prejudicaria a reação do cálcio na estrutura.

6. A resistência à compressão específica apresentou as mesmas tendências da resistência à compressão ao longo do tempo, nos dois tipos de cura e com e sem incorporação do vidro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARULRAJAH, A. et al. Strength and microstructure evaluation of recycled glass-fly ash geopolymer as low-carbon masonry units. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 400–406, 2016.
- ASSI, L. N. et al. Investigation of early compressive strength of fly ash-based geopolymer concrete. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 807–815, 2016.
- BADANOIU, A. I. et al. Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 284–293, 2015.
- BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. 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.
- BARRIE, E. et al. Potential of inorganic polymers (geopolymers) made of halloysite and volcanic glass for the immobilisation of tailings from gold extraction in Ecuador. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 95–106, 2015.
- BERNAL, S. et al. Alkali-activated slag cements produced with a blended sodium carbonate / sodium silicate activator. **Advances in cement research**, v. 28, n. 4, p. 1–12, 2015.
- BOBIRICĂ, C. et al. Influence of waste glass on the microstructure and strength of inorganic polymers. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13638–13649, 2015.
- BOUGUERMOUH, K. et al. Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 463, p. 128–137, 2017.
- BURCIAGA-DIAZ, O.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; GOROKHOVSKY, A. Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 1, p. 18–24, 2012.
- CALLISTER, W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 2 ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- CEMPRE. **Compromisso empresarial para reciclagem**. Disponível em: <www.cempre.org.br>.
- CYR, M.; IDIR, R.; POINOT, T. Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 6, p. 2782–2797, 2012.
- DAVIDOVITS, J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications . Market Trends and Potential Breakthroughs . **Geopolymer 2002 Conference**, p. 1–16, 2002.

DIMAS, D.; GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 14, p. 3719–3730, 2009.

DUXSON, P. The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers. n. February, p. 389, 2006.

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

DUXSON, P. et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8–20, 2007b.

DUXSON, P. et al. The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1590–1597, 2007c.

DUXSON, P.; PROVIS, J. L. Designing precursors for geopolymer cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 12, p. 3864–3869, 2008.

FAVIER, A. et al. Mechanical properties and compositional heterogeneities of fresh geopolymer pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 9–16, 2013.

FENG, D.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Thermal activation of albite for the synthesis of one-part mix geopolymers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 2, p. 565–572, 2012.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1–3, p. 111–119, 2006.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1–3, p. 41–49, 2008a.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: Performance at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, p. 3308–3314, 2008b.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. et al. Sustainable alkali activated materials: Precursor and activator derived from industrial wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 1200–1209, 2017.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: A descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1204–1209, 2005.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 9, p. 923–931, 2011.

GIANNOPOULOU, I.; PANIAS, D. **Structure, design and applications of geopolymeric materials**. 3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, 2007

HABERT, G.; D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, J. B.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: Reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 11, p. 1229–1238, 2011.

HAJJAJI, W. et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud. **Materials and Design**, v. 52, p. 648–654, 2013.

HAO, H. et al. Utilization of Solar Panel Waste Glass for Metakaolinite-Based Geopolymer Synthesis. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 32, p. 797–803, 2013.

HE, J. et al. The strength and microstructure of two geopolymers derived from metakaolin and red mud-fly ash admixture: A comparative study. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 80–91, 2012.

HE, J. et al. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, n. 1, p. 108–118, 2013.

IPQ INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE. **NP EN 12390-1: Ensaio de betão endurecido. Forma, dimensões e outros requisitos para o ensaio de provetes e para os moldes**. Lisboa: IPQ, 2003.

KE, X. et al. One-part geopolymers based on thermally treated red Mud/NaOH blends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 5–11, 2015.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

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

KRIVENKO, P. **Alkaline Cements**. Kiev: Scientific Research Institute on Binders and Materials, 1994.

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.

LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2008.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 1–12, 2005.

MANTUANO NETTO, R. **Materiais pozolânicos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

MARANAN, G. B. et al. Evaluation of the flexural strength and serviceability of geopolymer concrete beams reinforced with glass-fibre-reinforced polymer (GFRP) bars. **Engineering Structures**, v. 101, p. 529–541, 2015.

MARTINS, J. G.; PINTO, E. L. **Materiais de construção I: o vidro** Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e Instituto Superior Técnico de Lisboa, , 2004.

MELLADO, A. et al. Resistance to acid attack of alkali-activated binders: Simple new techniques to measure susceptibility. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 355–366, 2017.

NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seeded fly ash and rice husk bark ash. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7395–7401, 2011.

NAZARI, A.; SANJAYAN, J. G. **Handbook of Low Carbon Concrete**. 1. ed. Austrália: Elsevier, 2017.

NOVAIS, R. M. et al. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 395–404, 2016a.

NOVAIS, R. M. et al. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245–255, 2016b.

ONORATO, P. I. K. et al. Bridging and Nonbridging Oxygen Atoms in Alkali Aluminosilicate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 6, p. C-148-C-150, 1985.

OZER, I.; SOYER-UZUN, S. Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 10192–10198, 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; LABRINCHA, J. A. The future of construction materials research and the seventh un Millennium Development Goal: A few insights. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 729–737, 2013.

PÁDUA, P. G. L. **Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

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

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline Activation of Fly Ashes : NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

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, 2002a.

PHAIR, J. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. **International Journal of Mineral Processing**, v. 66, n. 1–4, p. 121–143, 2002b.

PIMRAKSA, K. et al. Lightweight geopolymer made of highly porous siliceous materials with various $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 21, p. 6616–6623, 2011.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, 2017.

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

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

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Geopolymers. Structures, Processing, Properties and Industrial Applications**. 1. ed. Washington, DC: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali activated materials: State-of-the-Art Report**. 1. ed. Austrália: Springer, 2014.

PUERTAS, F.; TORRES-CARRASCO, M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. **Cement and Concrete Research**, v. 57, p. 95–104, 2014.

REES, C. A. et al. The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 318, n. 1–3, p. 97–105, 2008.

ROWLES, M. R. et al. ^{29}Si , ^{27}Al , ^1H and ^{23}Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. **Appl. Magn. Reson**, v. 32, p. 663–689, 2007.

SALES, F. A. **Estudo da atividade pozolânica de micropartículas de vidro soda-**

cal, incolor e âmbar, e sua influência no desempenho de compostos de cimento portland. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

SALES, R. B. C. et al. Study of the Influence of Chemical Composition on the Pozzolanicity of Soda-lime Glass Microparticles. **Materials Research**, v. 18, n. Suppl 2, p. 43–47, 2015.

SALES, R. B. C. et al. Durability of Mortar Made with Fine Glass Powdered Particles. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, p. 1–9, 2017.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

SHADNIA, R.; ZHANG, L.; LI, P. Experimental study of geopolymer mortar with incorporated PCM. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 95–102, 2015.

SHAKHMENKO, G.; KORJAKINS, A.; BUMANIS, G. Concrete with microfiller obtained from recycled lamp glass. **10th International Conference Modern Building Materials, Structures and Techniques**, p. 280–284, 2010.

SHI, C. et al. Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 987–993, 2005.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SINGH, B. et al. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. **Construction and Building Materials**, v. 85, p. 78–90, 2015.

SOUTSOS, M. et al. Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 110, p. 355–368, 2016.

TORRES-CARRASCO, M. **Reutilización de residuos vítreos urbanos e industriales en la fabricación de cementos alcalinos. Activación, comportamiento y durabilidad.** Madrid: Universidad Autónoma De Madrid, 2015.

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

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

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, 2012.

WANG, Z. et al. Influence of phase change material on mechanical and thermal properties of clay geopolymer mortar. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 329–334, 2016.

WEERDT, K. DE. Geopolymers – State of the art. **SINTEF Building and Infrastructure**, p. 3–37, 2011.

WENG, L.; SAGOE-CRENTSIL, K. Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I-Low Si/Al ratio systems. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2997–3006, 2007.

WONGSA, A. et al. Properties of lightweight fly ash geopolymer concrete containing bottom ash as aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 637–643, 2016.

XU, H. et al. Effect of blast furnace slag grades on fly ash based geopolymer waste forms. **Fuel**, v. 133, p. 332–340, 2014.

ZHANG, Z. et al. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. the activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23–33, 2012.

ZHANG, Z. et al. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymer manufacture. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 163–173, 2016.

ZIRL, D. M.; GAROFALINI, S. H. Structure of Sodium Aluminosilicate Glass Surfaces. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 62, p. 2353–2362, 1992.