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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS MACROPOROSOS COM USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Autora: Juliane Valadares e Silva

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

Coorientador: Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva

Belo Horizonte
2019

Juliane Valadares e Silva

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS MACROPOROSOS COM USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Adriano de Paula Silva

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2019

Silva, Juliane Valadares e..
S586s Síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos com uso de peróxido de hidrogênio [manuscrito] / Juliane Valadares e Silva. – 2019.
xiv, 87 f., enc.: il.

Orientadora: Maria Teresa Paulino Aguilar.
Coorientador: Adriano de Paula e Silva.

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

Bibliografia: f. 79-87.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Geopolímeros - Teses. 4. Peróxido de hidrogênio - Teses. 5. Porosidade - Teses. I. Aguilar, Maria Teresa Paulino. II. Silva, Adriano de Paula e. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

JULIANE VALADARES E SILVA

"SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS MACROPOROSOS COM USO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO"

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

Belo Horizonte, 07 de fevereiro de 2019

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar
Orientadora
UFMG

Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva
UFMG

Prof. Dr. Augusto Cesar da Silva Bezerra
CEFET/MG

Prof. Dr. Manuel Houmard
UFMG

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Em especial, à minha orientadora Prof.ª Dr.ª Maria Teresa Paulino Aguilar pela orientação durante a realização da pesquisa e pela contribuição na minha formação como pessoa, pesquisadora e acadêmica.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Adriano de Paula por todo auxílio na realização do mestrado.

À Universidade Federal de Minas Gerais pelo apoio. À todos os professores do Departamento de Materiais e Construção Civil. Aos laboratórios de: Biocombustíveis, CeNano^2, Materiais Metálicos, Concreto, Raio X e seus técnicos e laboratoristas que auxiliaram na realização das análises.

À Metacaulim do Brasil pela disponibilização do metacaulim utilizado e à Diatom pela doação do silicato de potássio.

Ao professor Augusto Bezerra do CEFET e seus alunos pelos ensaios, pela parceria e pela disponibilização de seu laboratório e equipamentos para realização de análises.

Aos amigos do laboratório Fabiana, Laura Medina, Natanael, Leonardo, Pedro, Emanuelle, Bruna, Josiane, Maria Elisa, Nayara, Luana que me apoiaram e me ajudaram tanto na pesquisa quanto na organização do nosso espaço de trabalho, e em especial à Dayana que me ajudou em todos os momentos.

À toda minha família que sempre me apoiou e me apoia em meus objetivos. Em especial aos meus pais Ivonise e João Paulo, obrigada nunca será o bastante para demonstrar a gratidão que sinto por vocês. E ao meu irmão, Heleno.

À todos meus amigos, principalmente às amigas de Ipatinga.

Aos membros da banca pela disponibilidade e colaboração.

Agradeço à todos que contribuíram de alguma forma para que a realização dessa pesquisa fosse possível.

RESUMO

Os materiais ativados alcalinamente que possuem baixos teores de cálcio, comumente chamados de geopolímeros, são ligantes obtidos através da ativação alcalina de materiais ricos em aluminossilicatos, destacando-se o metacaulim, uma argila calcinada com alto teor de sílica e alumina. As propriedades do geopolímero permitem seu uso em refratários, filtros e biotecnologia. Também podem ser utilizados para fins estruturais e pavimentação. Na forma de espumas os geopolímeros podem ser aliados a construção civil, podendo ser utilizados como material de construção leves e/ou isolantes. Neste trabalho as espumas geopoliméricas foram produzidas através da introdução de um agente formador de poros ou bolhas na matriz geopolimérica. A quantidade e teor de surfactante influencia na formação, volume dos poros, na distribuição porosimétrica e na morfologia. O objetivo desse trabalho foi a produção e estudo de um geopolímero poroso. O geopolímero poroso produzido tem como precursor metacaulim, como ativador foram avaliadas as misturas de silicato de potássio com hidróxido de potássio e também a de silicato de sódio com hidróxido de sódio, ambas utilizando solução de hidróxido com molaridade de 8 e 10 mol/L, e como agente formador de poros foi utilizado o peróxido de hidrogênio em diferentes teores. A ocorrência da geopolimerização foi avaliada por difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A caracterização da espuma quanto a porosidade e densidade foi realizada pelo método de Arquimedes. Suas propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de resistência à compressão. Observou-se, através das técnicas de DRX e FTIR, que nas pastas ativadas alcalinamente, tanto com utilização de KOH ou NaOH, ocorreu a geopolimerização. A variação da molaridade dos ativadores alterou a porosidade, densidade e resistência mecânica das pastas. O teor de peróxido de hidrogênio adicionado controla a formação dos poros através da liberação de oxigênio e, consequentemente, a densidade e resistência mecânica do material.

Palavras-chave: Geopolímero. Ativação alcalina. Espuma geopolimérica. Peróxido de Hidrogênio. Porosidade.

ABSTRACT

The alkaline activated materials with low calcium contents, commonly called geopolymers, are binders obtained through the alkaline activation of materials rich in aluminosilicates, especially metakaolin, a calcined clay with a high content of silica and alumina. The geopolymer properties allow its use in refractories, filters and biotechnology. They can also be used for structural purposes and paving. Geopolymer foam can be aplied in civil construction, and can be used as lightweight building material or insulation. In this work geopolymer foams were produced by the introduction of a foaming agent or bubbles into the geopolymer matrix. The amount and content of surfactant influences the formation, pore volume, porosimetric distribution and morphology. This work aimed to produce and to study a porous geopolymer. The porous geopolymer was produced with metakaolin as the precursor. The mixtures of potassium silicate with potassium hydroxide and also of sodium silicate with sodium hydroxide were evaluated, both using 8 and 10 mol/L hydroxide solution and as foaming agent the hydrogen peroxide was used at different levels. The occurrence of the geopolymerization was evaluated by X-ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The foam porosity and density characterization was performed by the Archimedes method. Its mechanical properties was evaluated by tests of compression strength. It was observed, through XRD and FTIR that the alkaline activated material went through the geopolymerization reaction with either KOH or NaOH use. The activators molarity variation interfered in porosity, density and mechanical strength of the pastes. The added hydrogen peroxide controls the formation of pores through the release of oxygen and, consequently, the density and mechanical strength of the material.

Palavras-chave: Geopolymer. Alcali Ativation. Geopolymer foam. Hydrogen peroxide. Porosity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVO 3
2.1. Objetivo geral 3
2.2. Objetivos específicos 3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1. Geopolímeros 4
3.1.1. Considerações gerais 4
3.1.2. Síntese de geopolímeros 11
3.1.3. Caracterização 18
3.1.3.1. Difração de Raios-X 18
3.1.3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 20
3.1.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 22
3.2. Geopolímero poroso 25
3.2.1. Considerações gerais 25
3.2.2. Síntese de geopolímero poroso 29
4 MATERIAIS E MÉTODOS 32
4.1. Matérias-primas 34
4.2. Método 37
4.2.1. Caraterização do precursor 37
4.2.2. Síntese e caracterização do geopolímero de referência 38
4.2.2.1. Preparação da solução ativadora 38
4.2.2.2. Produção das pastas geopoliméricas 39
4.2.2.3. Caracterização das pastas geopoliméricas 41
4.2.3. Síntese e caracterização do geopolímero poroso 43
4.2.3.1. Produção da solução ativadora 43
4.2.3.2. Agente surfactante 43

4.2.3.3. Produção do geopolímero poroso 43
4.2.3.4. Caracterização do geopolímero poroso 45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 46
5.1. Caracterização do metacaulim 46
5.2. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com KOH 8 mol/L 49
5.2.1. Síntese 49
5.2.2. Caracterização das pastas 50
5.3. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com KOH 10 mol/L 55
5.3.1. Síntese 55
5.3.2. Caracterização das pastas 56
5.4. Caracterização das pastas geopolímero ativadas com NaOH 8 mol/L 61
5.4.1. Síntese 61
5.4.2. Caracterização das pastas 62
5.5. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com NaOH 10 mol/L 67
5.5.1. Síntese 67
5.5.2. Caracterização das pastas 68
5.6. Análise comparativa de resultados 73
5.6.1. Influência da molaridade 73
5.6.2. Influência do tipo de ativador alcalino 75
5.6.3. Influência da adição de peróxido 76
6 CONCLUSÃO 77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Classificação dos materiais ativados alcalinamente com comparação entre o cimento Portland e os sulfoaluminatos de cálcio.....7
Figura 3.2 - Materiais (cor azul) e processos (cor rosa) envolvidos na produção de um concreto alcalinamente ativado. 8
Figura 3.3 - Aplicações dos materiais geopoliméricos.....10
Figura 3.4 - Etapa 1 da ativação alcalina – quebra da ligação Si-O-Si.....13
Figura 3.5 - Etapa 1 da ativação alcalina – quebra da ligação Si-O-Al..... 13
Figura 3.6 - Etapa 2 da ativação alcalina. 14
Figura 3.7 - Modelo de geopolimerização 15
Figura 3.8 - Monômeros base dos geopolímeros. 16
Figura 3.9 - Difratograma para Na, K - PSS e K-PSS referente a Tabela 3.3 19
Figura 3.10 - (esquerda) Espectro do infravermelho para o aluminossilicato (caulinita, metacaulim MK-750) e para o geopolímero; (direita) espectro do Na-polisialato (siloxo) plotado em transmitância e absorbância. 22
Figura 3.11 - Ilustração das diferentes coordenações da sílica tetraédrica e sua notação. 23
Figura 3.12 - Alcance da mudança química do ^{29}Si para $Q_n(mAl)$ formando blocos de silicatos e aluminossilicatos.....24
Figura 3.13 - Espectos de NMR de ^{27}Al MAS que mostram as diferentes coordenações de Al em (a) metacaulim, (b) Na-geopolímero de metaucaulim com relação Si/Al de 2,15, (c) cinzas volantes e (d) Na-geopolímero de ativação de NaOH de cinzas volantes (20h, 85C). 24
Figura 3.14 - Imagem da microestrutura de um geopolímero poroso de cinza volante usando 3 wt% de surfactante. 26
Figura 3.15 - Imagem do geopolímero poroso de cinza volante formado com diferentes concentrações de alumínio em pó: A) 0,01 wt%, B) 0,02 wt%, C) 0,03 wt%, D) 0,05 wt%. 26
Figura 3.16 - Imagem de geopolímero poroso de cinza volante utilizando peróxido de hidrogênio nas concentrações: a) 0,03 wt%, b) 0,15 wt%, c) 0,3 wt%, d) 0,9 wt%, c) 1,2 wt%. 27
Figura 3.17 - Imagem dos macroporos de um geopolímero poroso de metacaulim (ativado com hidróxido de potássio) usando a sílica ativa para formar poros. 27

Figura 3.18 - Esquema da produção de geopolímero poroso pelo método de Espuma Direta.....30
Figura 4.1 - Fluxograma esquemático das etapas do trabalho.....33
Figura 4.2 - Deionizador do Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica.....34
Figura 4.3 - Preparação das soluções de hidróxido Na e K. 39
Figura 4.4 - Preparação da pasta geopolimérica.....40
Figura 4.5 - Molde e vibração das pastas de referência.....40
Figura 4.6 - Corpos de Prova (CP) prontos protegidos por plástico filme.....40
Figura 4.7 - Balança Marte para pesagem usando método Arquimedes.....42
Figura 4.8 - Equipamento medidor de densidade real e moinho de bola. 42
Figura 4.9 - Peróxido de hidrogênio diluído.....44
Figura 5.1 - Difratograma do metacaulim. 47
Figura 5.2 - Espectro de FTIR do metacaulim.....48
Figura 5.3 - Macroestrutura das pastas ativadas com KOH 8 mol/L. 50
Figura 5.4 - Difratograma do metacaulim e pastas ativadas alcalinamente com KOH 8 mol/L. 51
Figura 5.5 - Espectro de FTIR do metacaulim e das pastas ativadas com KOH 8 mol/L 52
Figura 5.6 - Variação da porosidade com diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de KOH 8 mol/L.....53
Figura 5.7 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas ativadas com KOH 8 mol/L.....54
Figura 5.8 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idade de 3, 7 e 28 dias nas pastas com a utilização de solução ativadora de KOH 8 mol/L.....55
Figura 5.9 - Macroestrutura das pastas ativadas com KOH 10 mol/L. 56
Figura 5.10 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando KOH 10 mol/L.....57
Figura 5.11 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativadas com KOH 10 mol/L.....58
Figura 5.12 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de KOH 10 mol/L.....59

Figura 5.13 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio para pasta ativada com KOH 10 mol/L. 60
Figura 5.14 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idade de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de KOH 10 mol/L. 61
Figura 5.15 - Macroestrutura das pastas ativadas com NaOH 8 mol/L. 62
Figura 5.16 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando NaOH 8 mol/L. 63
Figura 5.17 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativada com NaOH 8 mol/L 64
Figura 5.18 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 8 mol/L. 65
Figura 5.19 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 8mol/L. 66
Figura 5.20 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idade de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de NaOH 8 mol/L. 67
Figura 5.21 - Macroestrutura das pastas ativadas com NaOH 10 mol/L. 68
Figura 5.22 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando NaOH 10 mol/L. 69
Figura 5.23 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativadas com NaOH 10 mol/L 70
Figura 5.24 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de NaOH 10 mol/L. 71
Figura 5.25 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 10 mol/L. 71
Figura 5.26 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idade de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de NaOH 10 mol/L 72
Figura 5.27 - Variação de resistência mecânica do corpo de prova de referência para cada tipo de ativador (KOH e NaOH) e molaridade (8 e 10 mol/L). 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Classe de precursores 7
Tabela 3.2 - Razões Molares dos óxidos da mistura 17
Tabela 3.3 - 2θ max para (Na, K) – poli(sialato-siloxo), (Na, K) – PSS, e K – poli(sialato-siloxo), K - PSS 19
Tabela 3.4 - 2θ max para algumas estruturas de silico-aluminatos sintéticas e naturais 20
Tabela 3.5 - Bandas características e suas interpretações 21
Tabela 4.1 - Especificações do Silicato de Potássio.....35
Tabela 4.2 - Especificações do Silicato de Sódio 35
Tabela 4.3 - Especificações do Hidróxido de Potássio de Alta Pureza.....36
Tabela 4.4 - Especificações do Hidróxido de Sódio de Alta Pureza 36
Tabela 4.5 - Especificações do Peróxido de Hidrogênio.....37
Tabela 4.7 - Quantidade de corpos de prova de geopolímero por moldagem 45
Tabela 5.1 - Composição química em peso (%) do precursor metacaulim HP Ultra.....46
Tabela 5.2 - Proporção mássica dos materiais utilizados 49
Tabela 5.3 - Razões molares da mistura com utilização de solução de KOH 8 mol/L 49
Tabela 5.4 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de KOH 10 mol/L 56
Tabela 5.5 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de NaOH 8 mol/L 61
Tabela 5.6 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de NaOH 10 mol/L 67

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

Al - Alumínio

AlO_4 - Aluminato

Al_2O_3 - Óxido de alumínio (alumina)

Ca - Cálcio

COPASA MG - Companhia de Saneamento de Minas Gerais

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

DRX - Difração de Raios-X

FRX - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Na - Sódio

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

Na,K-PSS – Sódio, Potássio – polisialato siloxo

K - Potássio

PG 1 - Pasta geopolimérica porosa com 0,1% de peróxido de hidrogênio

PG 2 - Pasta geopolimérica porosa com 0,3% de peróxido de hidrogênio

PG 3 - Pasta geopolimérica porosa com 0,5% de peróxido de hidrogênio

PH - Peróxido de Hidrogênio

REF - Pasta geopolimérica de referência

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

Si - Silício

SiO_2 - Dióxido de silício

SiO_4 - Silicato

SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

Segundo Zhang *et al*. (2014), o concreto de cimento Portland se tornou, no último século, o produto manufaturado mais produzido no mundo. SNIC (2019) afirma que a produção nacional de dezembro/2017 a dezembro/2018 de cimento Portland foi de 52,7 milhões de toneladas. Essa produção vem associada a grandes impactos ambientais no que diz respeito a extração de materiais primas não renováveis, liberação de CO_2 e o gasto de energia na queima do clínquer (SUPINO *et al*.,2016). De acordo com Van Deventer *et al.* (2010) as indústrias de cimento e concreto continuam a crescer em países como China, Índia, Oriente médio e outros lugares da Ásia devido ao desenvolvimento em infraestrutura e urbanização, entretanto já existe escassez de cimento em alguns locais. Dessa forma, segundo Zhang *et al*. (2014) uma potencial escassez futura em matéria prima de baixo custo é o principal aspecto a ser considerado em relação a indústria do cimento e do concreto. Além disso, há também um crescimento na demanda de materiais com melhores performances no quesito resistência mecânica e durabilidade, além da necessidade de novas tecnologias que reutilizam resíduos visando minimizar riscos ao ambiente e à saúde (PROVIS, 2014).

Neste contexto há grandes incentivos a inovação no desenvolvimento e uso de novos materiais de construção (PROVIS, 2014). Os ligantes álcali-ativados se apresentam como alternativa, visto que podem ser produzidos com uma vasta diversidade de precursores aluminossilicatos (PROVIS, 2018), inclusive podendo incorporar subprodutos industriais como resíduos do beneficiamento do caulim, resíduos da serragem do granito e resíduos de vidro (SEVERO *et al*. 2013a, NOVAIS *et al*. 2016a; MORAIS *et al*. 2016). Além disso, os materiais álcali-ativados apresentam elevado desempenho mecânico nas primeiras idades, resistência ao fogo e a ácidos, a ciclos de gelo e degelo, estabilidade dimensional, excelente aderência aos agregados e reforços, baixo calor de hidratação, imunidade a reação álcali-agregado e resistência a ataques químicos (TORGAL *et al*., 2005; DUXSON, 2007a; TORRES-CARRASCO, 2015).

A ativação alcalina, segundo Provis (2018) é um termo aplicado a reação de aluminossilicatos sólidos (precursores) sob condição alcalina (induzida por um ativador alcalino) para produzir uma pasta endurecida, e de acordo com Severo *et*

al.(2013b) é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com materiais alcalinos e alcalinos terrosos. Os materiais ativados alcalinamente se dividem em dois tipos (PALOMO *et al*., 1999; TORGAL *et al*., 2005; DAVIDOVITS, 2013). O primeiro tipo se caracteriza pela ativação de materiais com alto teor de Si e Ca por meio de soluções alcalinas de baixa e média concentração, tendo como produto o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O segundo tipo utiliza soluções alcalinas de alta concentração para ativar materiais compostos principalmente por Al e Si, com baixa concentração de cálcio, nomeados geopolímero (PROVIS, 2018).

É possível pela adição de um agente surfactante, um pó de metal ou peróxido de hidrogênio (NOVAIS *et al*., 2016a; HAJIMOHAMMADI *et al.,* 2017) ou até mesmo através da introdução de bolhas de ar na mistura (DUCMAN E KORAT, 2016) a produção do geopolímero poroso. Segundo Bai e Colombo (2018), o método de introdução direta de poros é a técnica mais utilizada para a produção de geopolímero poroso. Além disso, Prud'homme *et al.* (2011a), afirmam que é possível a produção de espumas através da reação de policondensação que promove a formação do geopolímero.

Os geopolímeros porosos têm sido utilizados para isolamento térmico (NOVAIS et al. 2016b) e acústico (HAJIMOHAMMADI *et al.,* 2017), absorção de metais pesados, como chumbo em águas residuais e estabilização de pH (NOVAIS *et al.,* 2016c). Segundo Masi *et al*. (2014), eles também podem ser aplicados como materiais de construção leves, entretanto o tamanho do poro, sua distribuição e sua coalescência devem ser controladas para que seja conseguido uma rede de poros homogênea, visto que, de acordo com Hajimohammadi *et al.* (2017) a resistência da espuma geopolimérica é determinada não somente pela resistência inerente ao geopolímero, mas também pelo tamanho e distribuição dos poros.

Neste contexto este trabalho se propôs produzir e avaliar a síntese de geopolímero poroso com a utilização de metacaulim como precursor e quatro diferentes misturas ativadoras, sendo elas: silicato de potássio com hidróxido de potássio a 8 mol/L e 10 mol/L, e silicato de sódio com hidróxido de sódio a 8 mol/L e 10 mol/L. Foi avaliada a resistência mecânica, a macro e microestrutura do material obtido e a porosidade e densidade nos mesmos.

2 OBJETIVO

Os objetivos desse trabalho serão divididos em geral e específico, como pode ser visto nos itens que se seguem.

2.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é a síntese e caracterização de geopolímeros macroporosos produzidos com a utilização de peróxido de hidrogênio.

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- estudar a ativação do metacaulim para a síntese de uma pasta geopolimérica de referência;
- avaliar a influência do tipo de cátion presente no ativador (Na ou K) e também da concentração da solução de hidróxido de potássio e sódio utilizada (8 mol/L e 10 mol/L);
- avaliar a influência do teor de peróxido na densidade do geopolímero;
- avaliar a influência do teor de peróxido no desempenho mecânico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do presente estudo aborda informações importantes sobre os geopolímeros e os geopolímeros porosos ressaltando as características particulares de cada material assim como sua produção. O objetivo desta revisão é auxiliar a interpretação dos resultados obtidos através da pesquisa sobre os assuntos abordados.

3.1. Geopolímeros

3.1.1. Considerações gerais

O nome geopolímero foi introduzido por Davidovits (2011) na década de 1970. Davidovits almejava, segundo Severo *et al.* (2013b), produzir um material não inflamável e resistente ao fogo. Sua pesquisa, no entanto, resultou em um material silico-aluminoso ativado alcalinamente, que pode ser utilizado em várias aplicações além de resistência ao fogo, como isolamento térmico, em biotecnologia, compósitos para reparos infraestruturais, contenção de resíduos radioativos e tóxicos, em cimentos e concretos, entre outros (DAVIDOVITS, 2011). Geopolímeros são materiais resultantes da reação de aluminossilicatos (precursores) com uma solução alcalina de hidróxido e/ou silicato (solução ativadora) (DUXSON et al. 2007a; SEVERO et al. 2013b; PROVIS, 2018). Além disso, de acordo com Feng *et al.* (2012) são estruturas produzidas pela condensação de unidades tetraédricas de SiO_4 e AlO_4 ligadas através da divisão de átomos de oxigênio, com ións de metais alcalinos balanceando as cargas associadas ao alumínio tetraédrico.

O termo geopolímero foi utilizado pois esse material é constituído principalmente por óxidos de alumínio e de silício, que são os principais constituintes da crosta terrestre, derivando assim o prefixo “geo”. O sufixo “polímero” se refere ao processo ocorrido no material durante sua síntese: a polimerização (BUCHWALD *et al.*, 2005; DAVIDOVITS, 2011). Além disso Osório (2006) afirma que o termo “geopolímero” tenta traduzir a natureza deste material, um polímero inorgânico.

Estudos em materiais semelhantes ao geopolímero não são recentes. Os estudos realizados em materiais ativados alcalinamente se iniciaram nas décadas de 1940-50,

segundo Krivenko (2008). Viktor Glukhovsky, do Instituto de Engenharia Civil de Kiev, na Ucrânia, era o principal pesquisador (SEVERO *et al*., 2013b). Segundo Pinto (2004), Glukosvsky percebeu o excelente comportamento dos cimentos antigos em relação aos cimentos do tipo Portland, e assim começou a pesquisar o que chamou de cimento solo. Osório (2006) afirma que os materiais ativados alcalinamente apesar de serem considerados um novo tipo de material há evidências da sua utilização pelos romanos (Séc I da nossa era), como no Panteão Romano, no Coliseu, ou nas Termas de Caracala (PINTO, 2004). Além disso, Joseph Davidovits realizou estudos sobre as pirâmides egípcias e concluiu que essas construções podem ter sido construídas com um ligante alcalino produzido pelo homem e não por meio de rochas naturais, comprovando, em 1988, os estudos que Glukhovsky desenvolveu na década de 40 (GONÇALVES, 2016).

A ativação alcalina pode ser dividida em dois tipos: pastas com alta concentração de cálcio e pasta com baixa concentração de cálcio ativadas alcalinamente, formando os geopolímeros. O primeiro tipo se caracteriza pela ativação de materiais com alto teor de Si e Ca por meio de soluções alcalinas de baixa e média concentração, tendo como produto o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Nesse tipo utiliza-se precursores como a escória de alto forno. O segundo tipo utiliza soluções alcalinas de alto pH para ativar materiais compostos principalmente por Al e Si. Os precursores comumente utilizados nesse tipo são as cinzas volantes e o metacaulim, ativados com hidróxidos de metal alcalino ou soluções de silicato (PALOMO *et al*., 1999; TORGAL *et al*., 2005; DAVIDOVITS, 2013; PROVIS, 2014).

De acordo com Severo *et al.* (2013b) e Duxson *et al.* (2007a), para ativação alcalina de aluminossilicatos se utilizam substâncias alcalinas e alcalinas terrosas, nomeadas segundo Pinto (2004) como:

- hidróxidos (ROH, $R(OH)_2$),

- sais de ácidos fracos (R_2CO_3, R_2S, RF),

- sais de ácidos fortes (Na_2SO_4, $Ca_2SO_4.2H_2O$),

- ou sais silicatados do tipo $R_2.(n)SiO_2$.

Sendo R um íon alcalino Na, K, ou alcalino terroso Ca e n um número inteiro.

Pinto (2004) afirma que a ativação alcalina pode ser realizada em aluminossilicatos isentos de cálcio, como a caulinita, se sujeita a determinadas condições de temperatura e pressão, ou preferencialmente tendo sido submetido a tratamento térmico de desidroxilação (perda de hidroxilas), que provoca alterações estruturais na organização molecular, propiciando melhores condições de reação. A reação de desidroxilação do caulim transformando-o em metacaulim, mostrada na equação 3.1, ocorre em um aquecimento entre 500 °C a 900 °C, tornando-o um material muito mais reativo conferindo-lhe propriedades pozolânicas.

$$\underset{\text{(caulinita)}}{Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O} \rightarrow \underset{\text{(metacaulinita)}}{Al_2O_3.2SiO_2} + 2H_2O \quad (3.1)$$

Segundo Severo *et al.* (2013b) a ativação alcalina no caso dos precursores cauliníticos ocorre a liberação dos elementos Al e Si em um meio fortemente alcalino, que permite a dissolução da sílica e da alumina (SiO_2 e Al_2O_3), além de hidrolisar a superfície da matéria prima. É necessário também a presença de um cátion na solução (ativadores) para o balanceamento de carga.

Devido a vasta variedade de materiais aluminossilicosos susceptíveis a ativação alcalina vários nomes foram apresentados por Severo *et al*. (2013b) para indicar esses materiais ativados alcalinamente, como: cimento ativado alcalinamente, geopolímeros, cerâmica alcalina, geocimento, concreto de polímero inorgânico. Provis e Van Deventer (2014) e Van Deventer *et al.* (2010) ilustram a classificação dos materiais atividados alcalinamente a partir dos sistemas cimentantes de cimento Portland e silicoaluminosos como mostrado na Figura 3.1, onde é possível constatar que os geopolímeros são um subconjunto dos materiais ativados alcalinamente.

Materiais ricos em aluminossilicatos como metacaulim, cinzas volantes e escória de alto forno, devido a abundância e quantidade de sílica e alumina que possuem, são comumente utilizados para ativação alcalina, porém outros precursores também podem ser utilizados e são evidenciados na Tabela 3.1. Os resíduos ricos em sílica amorfa ou alumina, como o vidro, também podem ser empregados colaborando com a sustentabilidade (NOVAIS *et al.*, 2016a).

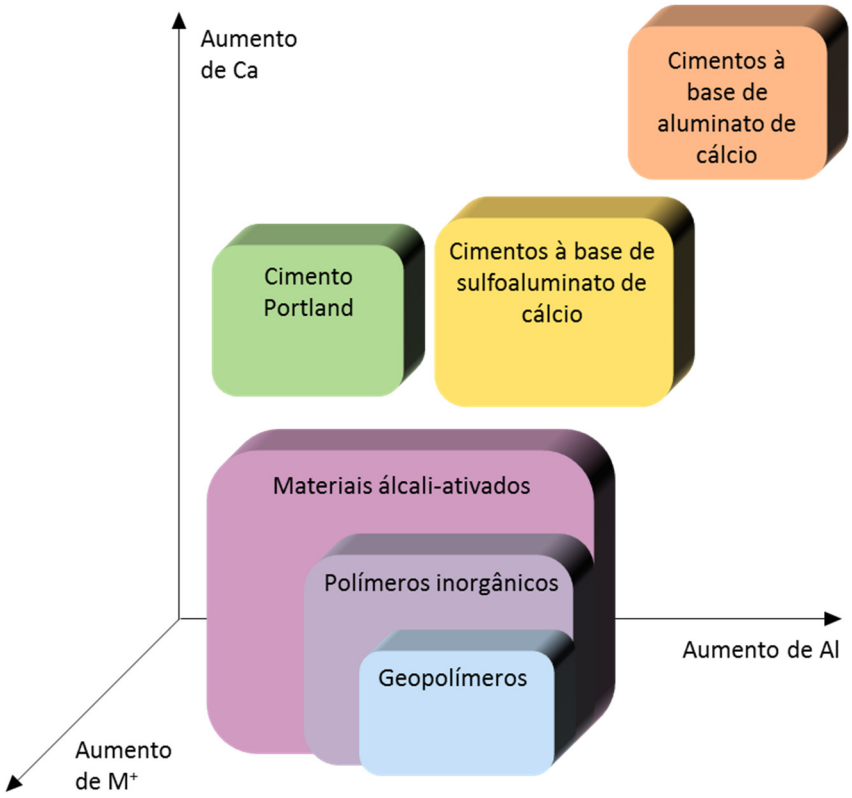


Figura 3.1 – Classificação dos materiais ativados alcalinamente com comparação entre o cimento Portland e os sulfoaluminatos de cálcio.
Fonte: Adaptado de Provis e Van Deventer (2014) e Van Deventer *et al.* (2010)

Tabela 3.1 - Classe de precursores

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

Fonte: Gonçalves (2016)

Segundo Provis (2018) a variedade de precursores aluminossilicatos que podem ser utilizados para a produção dos geopolímeros se diferem em termos de viabilidade, reatividade e custo ao redor do mundo. Essa variabilidade significa que essa classe

de material é muito versátil e localmente adaptável, tornando-o provavelmente um componente-chave de uma gama de materiais cimentícios usados em todo o mundo no desenvolvimento futuro de uma indústria de materiais de construção sustentável. Além de todas as qualidades do geopolímero, Davidovits (2011) pontua em seu livro que a produção de uma tonelada de cimento geopolimérico, utilizando como precursor a caulinita, gera 0,18 toneladas de CO_2, relativo a queima de combustível necessária para a calcinação do material, comparado com 1 tonelada de CO_2 liberada na produção de cimento Portland, o que resulta em uma redução de aproximadamente seis vezes na emissão de CO_2 na produção do geopolímero. A potencial redução na emissão de CO_2 relacionada aos materiais alcalinamente ativados em detrimentos ao cimento Portland vem fazendo com que haja o aumento do reconhecimento e do interesse nesses materiais atualmente (PROVIS, 2014). Entretanto fatores como proporções da mistura, a fonte e o teor do ativador, os requisitos de transporte dos agregados e precursores, e a energia utilizada na produção de todos os componentes são relevantes para uma adequada avaliação em relação a sustentabilidade. A Figura 3.2 apresenta os materiais e processos envolvidos na produção de um concreto álcali-ativado.

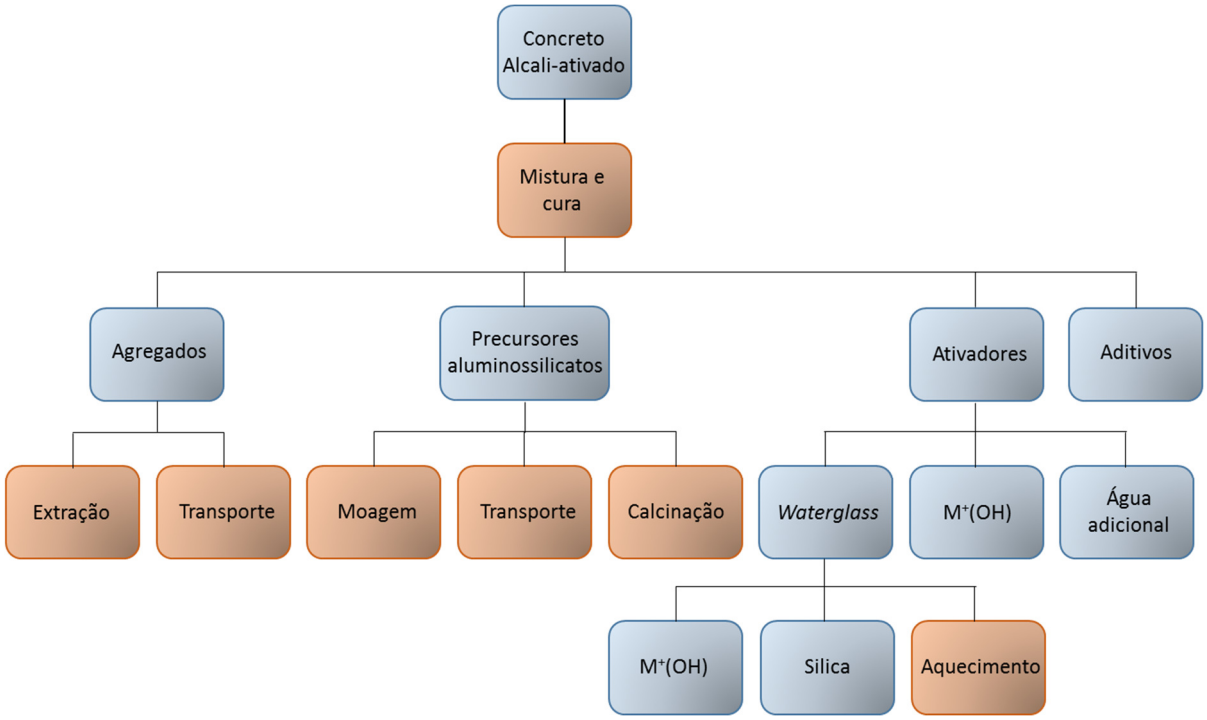


Figura 3.2 – Materiais (cor azul) e processos (cor rosa) envolvidos na produção de um concreto alcalinamente ativado.

Fonte: Adaptado de Provis (2018)

De acordo com Severo *et al.* (2013b), a quantidade de Si e Al disponível para a reação, e principalmente a reatividade desses componentes, pode alterar as propriedades do geopolímero produzido. Yuan *et al*. (2016) ainda afirma que a microestrutura e as propriedades mecânicas dos geopolímeros são afetadas por diversos parâmetros incluindo a composição química e a reatividade das matérias primas, natureza e concentração da solução ativadora e o procedimento de cura. Dessa forma é de extrema importância que haja um entendimento completo da reatividade da matéria prima com o meio alcalino, para que sejam alcançadas as propriedades requeridas. Os parâmetros de cura: temperatura, tempo e umidade devem ser observados. Uma cura adequada depende tanto do precursor como das condições às quais o material é submetido. Os geopolímeros são produzidos à temperatura ambiente, entretanto o aumento de temperatura pode beneficiar as propriedades desse material, além disso a umidade deve ser avaliada, pois evita a perda de integridade micro e macroestrutural do material produzido (SEVERO *et al*., 2013b).

Os materiais alcalinamente ativados apresentam diversas propriedades que tornam sua utilização interessante. Essas propriedades são: elevada resistência à compressão, resistência ao fogo, baixa retração, resistência a ácidos e baixa condutividade térmica. Essas características, de acordo com pesquisas realizadas nesse material, mostram que ele pode ser um substituto à altura do cimento Portland (SEVERO *et al*., 2013b), e permitem uma variedade muito grande para sua utilização. Segundo Pinto (2004), a utilização dos geopolímeros se divide em duas linhas de atuação. A primeira voltada a utilização em larga escala, como para a construção, onde se busca a obtenção de materiais de baixo custo. Neste tipo de utilização as materias primas podem ser o metacaulim, escórias granuladas e cinzas volante, ou qualquer precursor em que a razão atômica entre Si/Al seja de 1 a 3. A segunda linha de atuação utiliza materiais mais sofisticados, mais caros, onde a razão atômica entre Si/Al pode chegar até 35. Neste caso o metacaulim é o material precursor mais apropriado que sofrerá alterações no teor de sílica. A Figura 3.3 evidencia as possíveis utilizações dos materiais geopoliméricos.

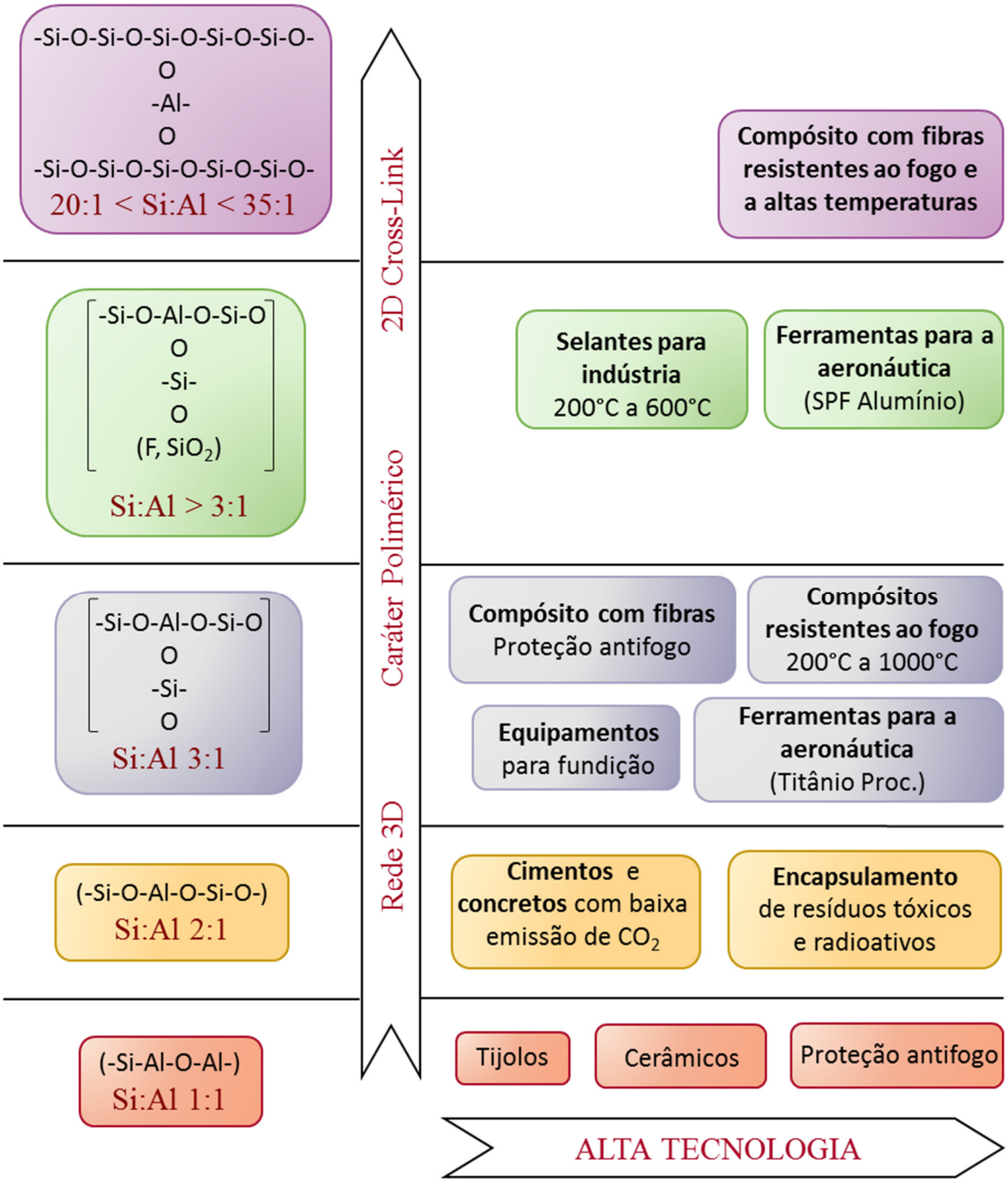


Figura 3.3 – Aplicações dos materiais geopoliméricos.

Fonte: Adaptado de Davidovits (2002)

O escopo de utilização do geopolímero é amplo e já foi demonstrado nas seguintes aplicações:

- concreto e concreto armado,
- concreto pré-moldado armado ou não,
- argamassas, grautes e rebocos,

- espumas e concretos de baixa densidade,
- matrizes para imobilização de materiais tóxicos ou resíduos nucleares, orgânicos ou inorgânicos (PROVIS, 2018).

Segundo Pinto (2004) os produtos formados pela ativação alcalina são semelhantes as zeólitas naturais possuindo elevada resistência mecânica e durabilidade. Provis *et al.* (2005) adiciona que na geopolimerização forma-se estruturas nanocristalinas, zeólitas nanocristalinas, e além disso as condições físico-químicas em que as zeólitas são obtidas a partir do metacaulim são muito similares as usadas na geopolimerização. A temperatura e a quantidade de água são geralmente mais altas no sistema de síntese de zeólita do que na geopolimerização, mas não existe uma distinção clara entre as condições em que cada um é obtido. De acordo com Olawale (2013) a composição química do geopolímero é similiar a das zeólita, entretanto com uma microestrutura amorfa. Prud'homme *et al.* (2011a) afirma que a natureza do cátion alcalino utilizado, sódio ou potássio, pode também induzir a formação de um composto zeolítico, que constituirá de pelo menos mais um tipo de rede além da rede de sílica e aluminossilicato. Segundo Pinto (2004), a grande semelhança com a estrutura porosa das zeólitas permite aos geopolímeros o confinamento de resíduos radioativos, metais pesados, materiais tóxicos e também rejeitos de tratamento de efluentes.

3.1.2. Síntese de geopolímeros

O geopolímero, habitualmente, é produzido através de uma mistura de duas partes (*two-part mix*), que envolve a preparação de um ativador alcalino que, posteriormente, é misturado com um precursor de aluminossilicato. Entretanto, para uso comercial a produção do geopolímero através de apenas uma etapa (*one-part mix*) que envolva somente a adição de água (*just add water*), da mesma maneira em que se usa o cimento Portland, seria mais conveniente (KOLOUSEK *et al., 2007;* KE *et al.,*2015; YE *et al.* 2016; YUN-MING *et al.*, 2017; PROVIS, 2018). Provis (2018) salienta que o *two-part mix* será, provavelmente, o principal método seguido no desenvolvimento inicial da ativação alcalina no mercado, e a maioria dos produtos que já estão disponíveis são produzidos seguindo esse método. Entretanto o método *one-part mix* se tornará o método com mais crescimento no futuro no âmbito da produção industrial e a

distribuição como material ensacado, assim que seu desenvolvimento estiver mais consolidado e os problemas relacionados a baixa resistência resolvidos. O crescimento da produção da mistura em duas partes é mais provável em relação a produção de pré-fabricados, em que a manipulação da química e o regime de cura pode ser mais facilmente controlada.

O geopolímero produzido seguindo apenas uma etapa possui algumas vantagens em relação a produção convencional. Uma das vantagens é a possibilidade de se evitar o manuseio da solução alcalina, que é corrosiva. Além disso o uso de solução alcalina requer grande armazenamento e maior cuidado no transporte para o lugar de aplicação, o que limita aplicações em larga escala (YUN-MING *et al*., 2017).

Segundo Ke *et al.* (2015) uma maneira de se produzir o geopolímero em uma única etapa é sintetizar uma mistura do precursor contendo grande quantidade de um álcali que seja lixiviável ao se adicionar água. De acordo com Yun-Ming *et al.* (2017) a produção de geopolímero em uma etapa envolve a produção do clínquer através da calcinação da fonte de aluminossilicato com um hidróxido alcalino sólido ou um carbonato, que é, posteriormente, pulverizado e por fim misturado com água. Kolousek *et al.* (2007) produziu geopolímero com a utilização de um precursor produzido através da calcinação do caulim com hidróxido de sódio e potássio. Feng *et al.* (2012) produziu o geopolímero através da calcinação da albita com hidróxido de sódio e carbonato de sódio. Ke *et al.* (2015), por sua vez, utilizou lama vermelha com hidróxido de sódio. Yun-Ming *et al.* (2017) produziu incialmente, de maneira convencional, um geopolímero utilizando metacaulim alcalinamente ativado com solução de hidróxido de sódio e silicato de sódio, em seguida o geopolímero curado foi pulverizado e misturado a água, formando o geopolímero de “uma parte”.

De acordo com Ke *et al.* (2015) a fase inicial de dissolução do precursor de aluminossilicato pode inviabilizar a produção de geopolímero em uma etapa devido a necessidade de um ambiente altamente alcalino, com um pH de no mínimo 11, para que a reação seja iniciada. Com a adição de uma solução alcalina, como ocorre na produção convencional em duas etapas, um alto pH é facilmente alcançado.

De acordo com a literatura (Duxson *et al*., 2007a; Shi, Fernández-Jiménez e Palomo, 2011; Palomo *et al*., 2014 e Torres-Carrasco, 2015), o processo de ativação alcalina em materiais com baixa quantidade de cálcio, a geopolimerização segundo Osório

(2006), foi definido por Glukhovsky (1994) como um processo que se divide em três etapas, essas etapas são: destruição - coagulação, coagulação - condensação e condensação – cristalinização.

Segundo Palomo *et al.* (2014) as etapas do processo de ativação alcalina para materiais com baixa quantidade de cálcio podem ser explicadas da seguinte maneira:

- Na primeira etapa, mostrada na Figura 3.4 e Figura 3.5, de destruição-coagulação, os íons de OH^- do ativador alcalino começam a reação quebrando as ligações Si-O-Si. Este ataque produz silanol (-Si-OH) e sialate (-Si-O-). A presença de cátions alcalinos (Na^+ ou K^+) neutraliza a carga negativa. Dessa forma a formação da ligação Si-O-Na^+ (ou Si-O-K^+) impede o retorno de ligações siloxane (Si-O-Si). Os grupos hidroxilas (OH^-) também afetam as ligações Si-O-Al, e as espécies dissolvidas de alumínio formam ligações complexas, principalmente, $Al(OH)_4^-$.

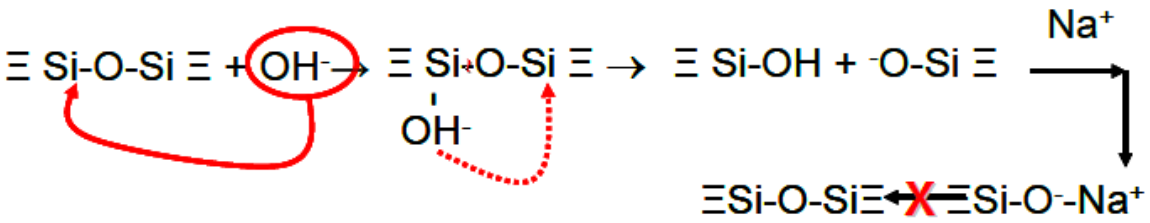


Figura 3.4 - Etapa 1 da ativação alcalina – quebra da ligação Si-O-Si.
Fonte: Palomo *et al.* (2014)

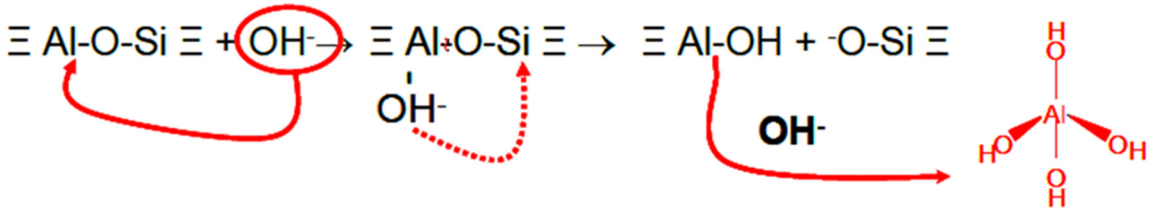


Figura 3.5 - Etapa 1 da ativação alcalina – quebra da ligação Si-O-Al.
Fonte: Palomo *et al.* (2014)

- Na segunda fase, evidenciada na Figura 3.6 (coagulação-condensação) - o acúmulo de espécies iónicas favorece o contato entre os produtos desagregados e a policondensação se inicia. Os monômeros de sílica reagem entre si formando os

dímeros, que por sua vez reagem com outros monômeros formando polímeros. Essa fase é catalisada pelos íons OH^-. Os agrupamentos formados como resultado da polimerização do ácido silícico começam a crescer em todas as direções, gerando coloides. Os aluminatos também participam da polimerização, substituindo isomorficamente os tetraedros de silício. Enquanto o metal alcalino catalisa a reação na primeira etapa, na segunda atua como um componente estrutural.

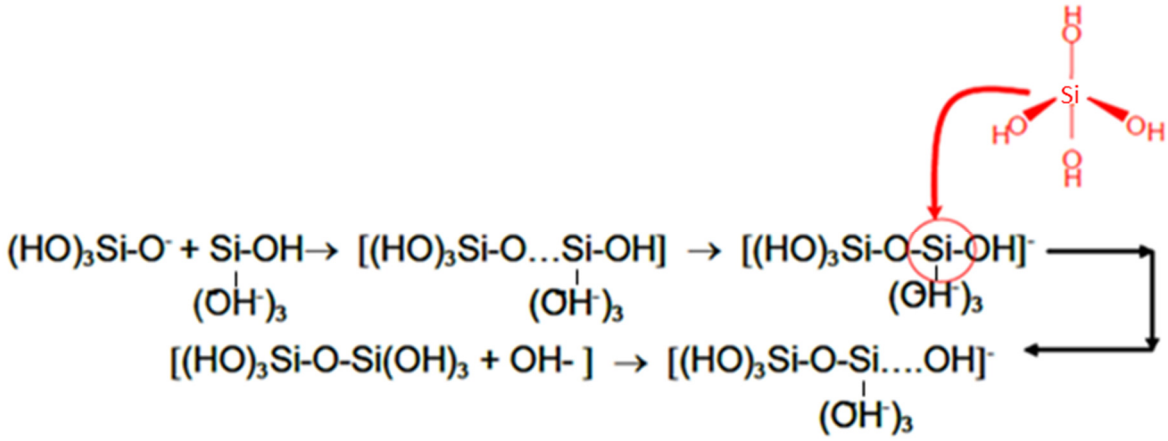


Figura 3.6 - Etapa 2 da ativação alcalina.
Fonte: Adaptado de Palomo *et al.* (2014)

- A terceira etapa (condensação – cristalização) – ocorre a precipitação dos produtos da reação favorecida pela presença de partículas na fase sólida inicial. A composição destes produtos depende da mineralogia e composição química dos materiais primários, do ativador alcalino usado e das condições de cura.

Segundo Torres-Carrasco (2015), o modelo de geopolimerização proposto por Glukhovsky foi revisado por alguns autores como: Duxson et al. (2007b), Palomo *et al*. (2005) e Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011) que ilustram esse novo modelo do processo de ativação alcalina, como mostrado na Figura 3.7. Segundo os autores inicialmente as partículas se dissolvem em contato com uma solução alcalina de pH superior à 10. Nesta etapa os silicatos e aluminatos são liberados provavelmente na forma de monômeros. Em seguida moléculas pequenas se aglutinam para formar grandes moléculas e precipitam em forma de gel, onde pode ser observado um pequeno grau de ordem estrutural (precipitação polimérica). Segundo dados de NMR e FTIR, as condições existentes neste estágio favorecem a formação de um composto rico em Al metaestável. Os SiO_4 e AlO_4 tetraédricos se juntem para formar anéis

contendo quatro unidades tetraédricas secundárias. 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. A alta taxa de alumínio nessa reação intermediária (denominada Gel 1, Si/Al ≈ 1) pode ser explicada pela alta concentração de íons Al^{3+} nas primeiras horas da reação. A alta concentração pode ser atribuída a rápida dissolução do alumínio quando comparado ao silício. Isto ocorre devido as ligações Al-O serem mais fracas do que as ligações de Si-O (PALOMO *et al.*, 2004; PROVIS *et al.*, 2005; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, PALOMO, 2005). Com o avanço da reação, as ligações Si-O do precursor se dissolvem, favorecendo a evolução do Gel 1 (rico em Al) em um novo Gel 2 (Si/Al ≈ 2). Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011) salientam que essa ordem tridimensional existe apenas numa escala atômica à nanométrica, na escala microestrutural o principal produto da reação é um gel aluminossilicato alcalino amorfo, (N–A–S–H), cuja composição varia dependendo do precursor, do tipo de ativador alcalino usado e das condições de síntese.

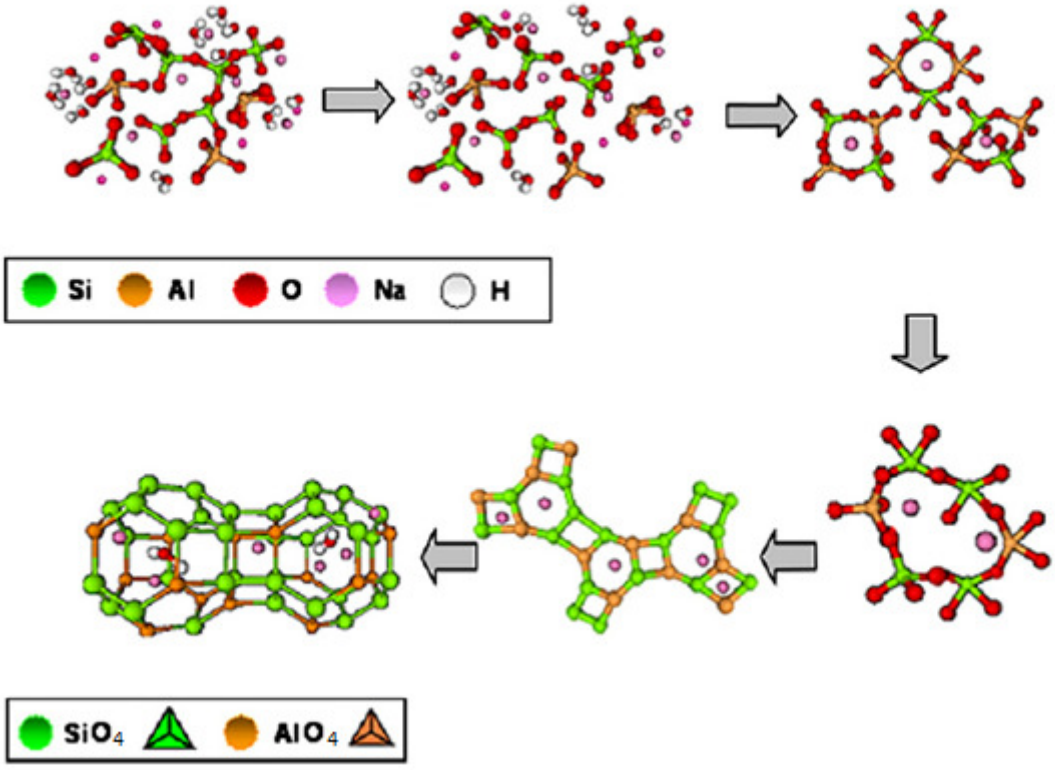


Figura 3.7 - Modelo de geopolimerização.
Fonte: Adaptado Shi, Fernández-Jiménez e Palomo (2011)

Segundo Yuan *et al.* (2016) a concentração de íons OH^- na pasta deve atender as necessidades mínimas para a reação de geopolimerização. Entretanto, caso a

concentração de íons –OH esteja alta, ou sob alta alcalinidade, a reação de geopolimerização pode ser inibida. Um excesso de íons –OH resulta em uma precipitação prematura do gel aluminossilicato o que impede o contato e reação entre as partículas de metacaulim e o ativador alcalino, e subsequentemente afeta a reação, incluindo a difusão dos grupos iônicos e o rearranjo da microestrutura.

Segundo Olawale (2013), diferentemente do cimento Portland, os geopolímeros não formam silicatos de cálcio hidratados (CSHs) na formação da pasta para o seu endurecimento, mas utilizam a policondensação da sílica e da alumina para obter resistência mecânica. Segundo Davidovits (1994), obtém-se na síntese de geopolímeros três monômeros como mostrado na Figura 3.8, que variam, segundo Osório (2006), com a relação Si/Al.

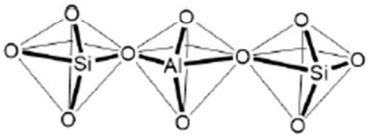
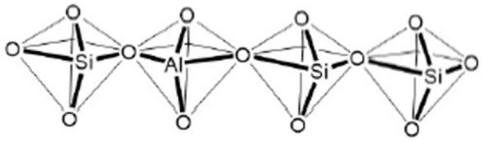
Razão Si/Al	Monômero	Estrutura 3D
1:1	Poli-sialato -Si-O-Al-O-	
2:1	Poli-sialato-siloxo -Si-O-Al-O-Si-O	
3:1	Poli-sialato-disiloxo -Si-O-Al-O-Si-O-Si-	

Figura 3.8 – Monômeros base dos geopolímeros.
Fonte: Adaptado de Davidovits (1994) e Osório (2006)

Sialato é uma abreviação para silicone-oxo-aluminiato. A rede sialato consiste em tetraedros SiO_4 e AlO_4 ligados aleatoriamente através do compartilhamento de oxigênio. Íons cátios, como Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, NH_4^+, H_3O^+ balanceiam as cargas negativas do Al^{3-} de coordenação IV. Os polisialatos tem a fórmula empírica:

$$Mn[(-SiO_2)z.AlO_2].wH_2O,$$

sendo M um íon cátion, n o grau de polimerização, z é 1, 2 ou 3 e w é o grau de hidratação (DAVIDOVITS, 1994).

Provis (2006), entretanto, critica o termo polisialato, pois segundo ele esse termo limita a aplicabilidade na descrição do geopolímero por esse material ser um compósito complexo que pode ter uma relação Si/Al diferente de um número inteiro, como a nomenclatura de Davidovits estabelece. Provis (2006) ainda enfatiza que utilizando as razões somente para números inteiros uma grande variedade de estruturas geopoliméricas não serão adequadamente representadas.

Segundo Gonçalves (2016), a caracterização da fonte de aluminossilicato, inclusive o estudo da sua reatividade dependente da distribuição granulométrica do material é de extrema importância, pois a proporção adequada entre Si e Al dos precursores, Na ou K e Si provenientes dos ativadores e a relação de água para sólidos é essencial para a garantia da reação de geopolimerização. Além disso a quantidade de água tem um papel muito importante, sendo um parâmetro determinante para a viscosidade da mistura inicial, determinando as propriedades do produto final (PRUD'HOMME *et al.*, 2011a).

A importância das relações entre os materiais utilizados na geopolimerização é evidenciada pela patente U.S. de número 4.509.955 de Davidovits e Sawyer (1985) e pelo trabalho de Khale e Chaudary (2007). Eles estabelecem as proporções adequadas entre os materiais, precursores e ativadores, para os geopolímeros como mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Razões Molares dos óxidos da mistura

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

Obs: M_2O representa os óxidos Na_2O ou K_2O, ou a mistura de ambos.

Fonte: Adaptado de Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudary (2007)

Davidovits e Sawyer apresentaram, em 1994, outros critérios para a composição como: razão molar do SiO_2/M_2O, (M é um cátion metálico) entre 4:1 e 6,6:1; e razão molar global do Al_2O_3/SiO_2 entre 1:5,5 e 1:6,5, sendo o alumínio proveniente do aluminossilicato, rapidamente solúvel.

3.1.3. Caracterização

O geopolímero tem componentes cristalinos e não-cristalinos (estruturas vítreas e amorfas). O grau de desordem de um geopolímero pode ser estudado através da difração de raios-X (DRX), em fases cristalinas será observado picos, mas as fases não-cristalinas resultam em um halo difuso. A parte não-cristalina de um geopolímero atrai maior interesse e, dessa maneira, essa estrutura não pode ser investigada utilizando apenas o DRX ou espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), assim utiliza-se também a análise através da ressonância magnética nuclear (RMN - MAS) (DAVIDOVITS, 2011). Segundo Weerdt (2011), as técnicas de caracterização, como RMN - MAS, DRX, MEV (microscopia eletrônica de varredura) e também o FTIR são usadas no geopolímero já endurecido.

3.1.3.1. Difração de Raios-X

Segundo Davidovits (2011), praticamente todos (Na, K) – poli(sialato-siloxo), (Na,K-PSS), e K – poli(sialato-siloxo), (K-PSS), e sialatos que resultam da policondensação de aluminossilicatos são materiais amorfos de acordo com a difração de raios-X, o que dificulta a caracterização. De acordo com Weerdt (2011) o DRX é usado para identificar fases cristalinas, e mesmo que o os geopolímeros sejam aluminossilicatos amorfos há fases cristalinas presentes, tanto as provenientes dos precursores utilizados, quanto produtos da reação como as fases zeolíticas. Davidovits (2011) afirma também que os difratogramas de raios-X dos geopolímeros indicam que esses materiais consistem em uma rede desordenada de materiais de curto alcance com estruturas similares aos feldspatos vítreos ou zeólitas cristalinas.

Segundo Yuan *et al.* (2016) após a reação de geopolimerização, o geopolímero apresenta um caráter tipicamente amorfo, com um halo amorfo centralizado em torno de 28° 2θ, que de acordo com Provis *et al.* (2005) é a maior característica do difratograma de raios-X do geopolímero. Comparado ao metacaulim, no geopolímero o halo amorfo se desloca para uma região de maior ângulo, o que é indicativo de que a reação de geopolimerização ocorreu (YUAN *et al.,* 2016). Duxson (2006) observa que há um deslocamento do halo para ângulos menores quanto maior a relação Si/Al

do geopolímero, esse fenômeno demostra que a distância entre os átomos aumenta com o aumento da relação Si/Al, diminuindo a densidade do material formado.

A característica mais excepcional entre todos os difratogramas de geopolímeros publicados é que, independente da escolha do precursor de aluminossilicato (metacaulim com ou sem adição de cinza volante, cálcio ou escória de alto forno), da solução ativadora (hidróxido de sódio ou potássio em diferentes concentrações, com ou sem silicato solúvel), ou as condições de cura (tempo, temperatura e umidade), o pico centrado em aproximadamente 27-29° 2θ está presente. Esse pico pode então ser considerado como a característica distintiva do difratograma de qualquer geopolímero, e assim sua identificação se torna central na determinação da microestrutura do geopolímero (PROVIS *et al.*, 2005). A Figura 3.9 e a Tabela 3.3 - mostram (Na, K) – poli(sialato-siloxo) e K – poli(sialato-siloxo), que mesmo com composições diferentes apresentam o halo difuso centrado entre 27-29° 2θ.

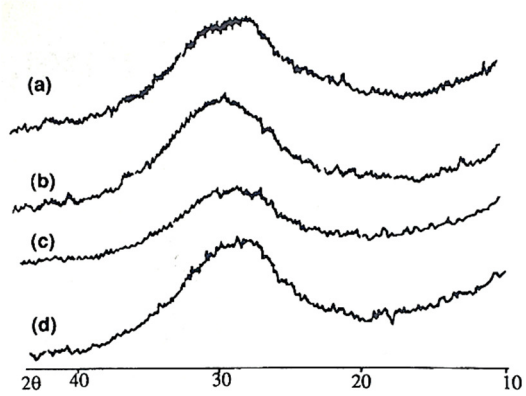


Figura 3.9 - Difratograma para Na, K - PSS e K-PSS referente a Tabela 3.3 -.
Fonte: Davidovits (2011)

Tabela 3.3 - 2θ max para (Na, K) – poli(sialato-siloxo), (Na, K) – PSS, e K – poli(sialato-siloxo), K - PSS

Geopolímero	Razão Molar Na_2O, K_2O/SiO_2	Razão Molar $SiO_2/(Al_2O_3)$	Cu(Kα) 2θmax
a) (Na, K) - PSS	0,235	4,02	27º
b) (Na, K) - PSS	0,386	3,98	29º
c) K - PSS	0,296	3,39	27º
d) K - PSS	0,366	4,11	28º

Fonte: Adaptado de Davidovits (2011)

Segundo Davidovits (2011), aluminossilicatos utilizados para a síntese dos polisialatos podem conter pequenas quantidades de elementos altamente cristalinos como: muscovita, óxido de titanium (anatásio), quartzo, corundum, hematita, e etc. O metacaulim pode apresentar quartzo, muscovita, caulinita, ilita (PRUD'HOMME *et al.,* 2011a*;* ZHANG *et al.,* 2014; FELIZARDO *et al.,* 2016).

Davidovits (2011) afirma que comparando os valores referentes ao valor máximo 2θ do halo amorfo apresentados na Tabela 3.3 - para os geopolímeros, com os valores dos picos 2θ máximo dos materiais de estrutura silico-aluminatos naturais e sintéticos da Tabela 3.4, conclui-se que os geopolímeros são materiais amorfos equivalentes a maioria dos materiais cristalinos silico-aluminatos. O ângulo de difração 2θ máximo do halo difuso do material em estado não cristalino está na extensão do maior pico de difração de um material no estado cristalino.

Tabela 3.4 - 2θ max para algumas estruturas de silico-aluminatos sintéticas e naturais

Rede do mineral silico-aluminato		**Razão Molar Na_2O + K_2O/SiO_2**	**Razão Molar $SiO_2/(Al_2O_3)$**	**Cu(Ka) 2θmax**
Leucita	K (Si_2AlO_2)	0,25	4	27,24
Nefelina	(Na, K)($SiAlO_4$)	0,5	2	29,46
Ortoclase	K(Si_3AlO_8)	0,16	6	27,7
Albita	Na(Si_3AlO_8)	0,16	6	27,86
Analcima	Na(Si_2AlO_6).H_2O	0,25	4	26 – 30
Phillipsita	(K,Na)(Si_2AlO_6).H_2O	0,25	4	27,9
Hidrosodalita*	Na($SiAlO_4$).H_2O	0,5	2	24,2
Zeolita W (K-M)	K($Si_{18}AlO_6$).H_2O	0,27	3,6	27,42
Zeolita G (K-G)	K($Si_{1,95}AlO_6$).H_2O	0,26 – 0,37	2,6 – 4,15	30
Zeolita Z (K-F)	K($SiAlO_4$).H_2O	0,4	2,3	28,7

* A Hidrosodalita possui 2θ em um ângulo fora da extensão 27-29°

Fonte: Adaptado de Davidovits (2011).

3.1.3.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Segundo Davidovits (2011), o método da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método complementar às análises de raios-X e

a espectroscopia de ressonância magnética. Esse método fornece informações sobre a formação das ligações entre átomos, sendo as ligações Si-O-T, em que T é Si ou Al tetraédricos, as ligações de interesse (WEERDT, 2011). Segundo Davidovits (2011) os resultados de FTIR se relacionam com o comportamento da banda principal (Si, Al-O), que é encontrada em torno de 1000 cm^{-1}.

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é considerada um método apropriado para o estudo da evolução estrutural dos aluminossilicatos amorfos. As bandas de absorção de infravermelho permitem a identificação dos componentes moleculares e estruturas específicas. Através da diferença na frequência de absorção entre precursores e geopolímero é possível identificar as transformações que ocorrem durante o processo de geopolimerização (síntese) (PROVIS e VAN DEVENTER, 2009). Entretanto, a técnica de FTIR ainda não possui catálogo completo de compostos inorgânicos, o que dificulta a análise de resultados para a síntese de materiais álcali-ativados (PINTO, 2004).

A espectroscopia de infravermelho para polisialato, posilalato-siloxo, e para os precursores geopoliméricos, têm as vibrações mais fortes típicas de todos os aluminossilicatos, que são atribuídos a vibrações internas de Si-O-Si e Si-O-Al (CATAURO, 2015), e são encontradas em 950-1250cm^{-1} e em 420-500cm^{-1} (DAVIDOVITS, 2011). A Tabela 3.5 mostra as bandas características dos aluminossilicatos e suas interpretações. Os alongamentos são sensíveis a composição Si:Al da estrutura e podem mudar para uma frequência menor com o aumento da quantidade de átomos de alumínios tetraédricos (DAVIDOVITS, 2011).

Tabela 3.5 - Bandas características e suas interpretações

Banda de absorção	Interpretação
3695-3660 cm^{-1}	Grupos hidroxilas na caulinita
3450 e 1650 cm^{-1}	OH da água de hidratação
1454 cm^{-1}	Na_2CO_3
1080-1050 cm^{-1}	Vibração de alongamento assimétrico Si-O-Al
1010-980 cm^{-1}	Vibração de estiramento Si-O-Al
912 cm^{-1}	Alongamento Al(VI)-OH
800-500 cm^{-1}	Vibração de dobramento Al-O-Si
450-470 cm^{-1}	Vibração de dobramento Si-O-Si

Fonte: Adaptado de Catauro *et al*. (2015)

De acordo com Davidovits (2011), a banda forte referente ao espectro da caulinita se mantém quando o caulim é calcinado, como é possível ver na Figura 3.10, entretanto a geopolimerização do metacaulim faz com que essa banda mude para um número de onda menor no geopolímero (Na-PSS). Essa mudança demostra que uma alteração na microestrutura ocorreu durante o processo de geopolimerização, o que resulta na formação de novos produtos. A mudança para um número de onda mais baixo pode ser atribuída a substituição parcial do SiO_4 por AlO_4 resultando em uma mudança na ligação Si-O.

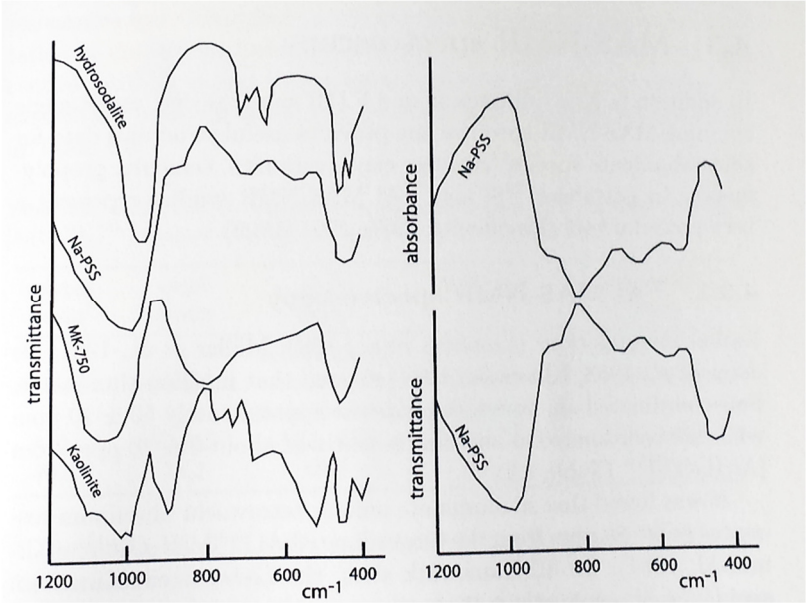


Figura 3.10 - (esquerda) Espectro do infravermelho para o aluminossilicato (caulinita, metacaulim MK-750) e para o geopolímero; (direita) espectro do Na-polisialato (siloxo) plotado em transmitância e absorbância.
Fonte: Davidovits (2011)

3.1.3.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Segundo Weerdt (2011), o RMN - MAS (em inglês *Magic Angle Spinning Nuclear Resonance Spectrometry)*, é usada para avaliar a estrutura do geopolímero. Seu funcionamento ocorre através da submissão de uma amostra sólida a um campo eletromagnético externo e ondas eletromagnéticas por rádio frequência. Com a aplicação de uma dada frequência o spin do núcleo do átomo de interesse ressoa. O sinal eletromagnético emitido pela amostra na frequência ressonante dá a informação sobre a coordenação do átomo. No estudo dos geopolímeros dois tipos de

ressonância magnética nuclear são estudadas, que são: ^{29}Si RMN - MAS e ^{27}Al RMN - MAS.

Através da ressonância magnética nuclear do ^{29}Si obtém-se entendimento sobre a coordenação do silício no geopolímero. É utilizada uma notação para se referir a coordenação do Si. Os locais tetraédricos dentro das espécies de silicatos são indicados Q_n, onde n é o número de ligações a outros locais tetraédricos. Dessa maneira o monómero de silicato $Si(OH)_4$ é denotado Q_0, e um totalmente coordenado é Q_4. A Figura 3.11 ilustra as diferentes coordenações do Si (WEERDT, 2011).

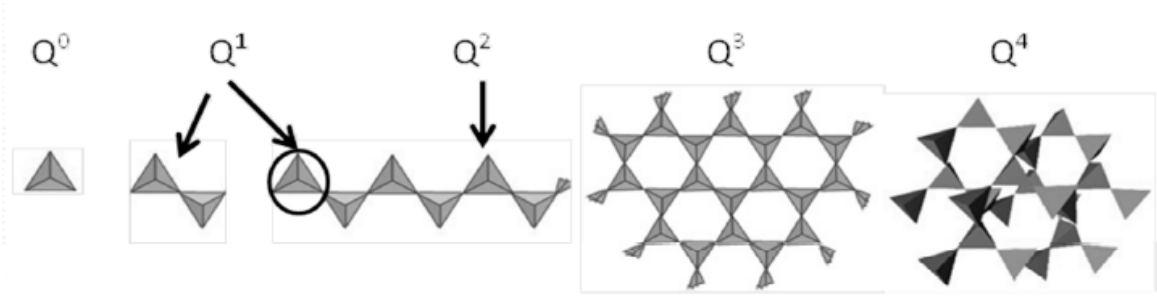


Figura 3.11 - Ilustração das diferentes coordenações da sílica tetraédrica e sua notação.
Fonte: Weerdt (2011)

Segundo Davidovits (2011) e Weerdt (2011), nas estruturas de aluminossilicatos a notação $Q_n(mAl)$ é usada para descrever o número de ligações Si-O-Al, sendo n o grau de polimerização, m o número de Al em torno de uma unidade de SiO_4. A Figura 3.12 mostra a estrutura química de todas as possíveis unidades do $Q_n(mAl)$.

A ressonância magnética nuclear do ^{27}Al fornece a coordenação do Al. A técnica pode também ser usada para avaliar o grau de reação do precursor de aluminossilicato. No precursor, o alumínio pode ser encontrado nas coordenações, como: alumina octaédrica Al(VI) ou bipiramidal Al(V). Entretanto no produto da reação geopolimérica a coordenação do alumínio é tetraédrica (Weerdt, 2011), o que pode ser visto na Figura 3.13. Observa-se, segundo Davidovits (2011), que durante a reação de álcali-ativação o Al(V) e Al(VI) são convertidos em coordenações tetraédricas com a associação de um cátion alcalino para que se mantenha a neutralidade. Segundo Weerdt (2011) as coordenações Al(V) e Al(VI), dão o grau de reatividade da matérias prima utilizada.

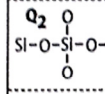
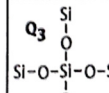
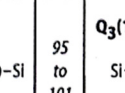
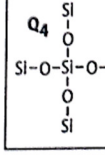
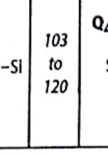
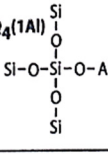
Q_n	-δ (ppm)	Q_n(1Al)	-δ (ppm)	Q_n(2Al)	-δ (ppm)	Q_n(3Al)	-δ (ppm)	Q_n(4Al)	-δ (ppm)
Q_0	66 to 73								
Q_1	76 to 83	Q_1(1Al)	75						
Q_2	86 to 91	Q_2(1Al)	85	Q_2(2Al) 	80				
Q_3	95 to 101	Q_3(1Al)	95	Q_3(2Al) 	90	Q_3(3Al) 	85		
Q_4	103 to 120	Q_4(1Al)	97 to 105	Q_4(2Al) 	92 to 99	Q_4(3Al) 	88 to 94	Q_4(4Al) 	83 to 87

Figura 3.12 – Alcance da mudança química do ^{29}Si para Q_n(mAl) formando blocos de silicatos e aluminossilicatos.
Fonte: Davidovits (2011)

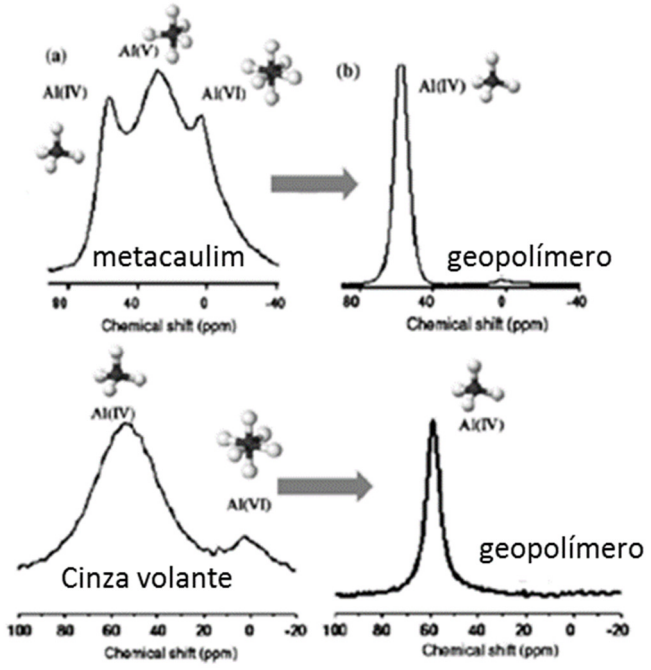


Figura 3.13 - Espectos de NMR de ^{27}Al MAS que mostram as diferentes coordenações de Al em (a) metacaulim, (b) Na-geopolímero de metaucaulim com relação Si/Al de 2,15, (c) cinzas volantes e (d) Na-geopolímero de ativação de NaOH de cinzas volantes (20h, 85C).
Fonte: Duxson *et al.* (2007a) adaptado por Weerdt (2011)

3.2. Geopolímero poroso

3.2.1. Considerações gerais

O uso de concreto de baixa densidade é benéfico para a construção em termos de carga, isolamento acústico e térmico e pode ser obtido através da introdução de ar ou pela substituição dos agregados por agregados de baixa densidade. Os materiais de construção leves apesar de seus benefícios, possuem a desvantagem de apresentarem uma baixa resistência mecânica. Os geopolímeros, por sua vez, se bem formulados podem apresentar altas resistências a compressão o que permite a redução da densidade mantendo uma resistência mecânica aceitável (AGUILAR *et al.* (2010). Segundo Lach *et al.* (2016), o geopolímero poroso pode ser uma alternativa de material promissora.

Conforme Novais *et al.* (2016d), a molaridade do hidróxido de sódio, a razão sólido/liquido e a adição de agente formador de poros não modifica a composição mineralógica do geopolímero. Porém, segundo Bai e Colombo (2018) a estrutura do poro e as propriedades do geopolímero poroso não são determinadas somente pelo tipo de agente formador de poros ou estabilizantes usados, mas estão, também, fortemente relacionados aos parâmetros adicionais como: viscosidade da pasta, composição do geopolímero e rapidez da mistura entre outros.

Masi *et al.* (2014) produziu geopolímero poroso utilizando diferentes agentes formadores de poros, que são: agente surfactante (Sika ^{R} Lighcrete 02), alumínio em pó e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também conhecido como água oxigenada. O uso de agente surfactante promove uma distribuição homogênea de macro poros e a densidade é inversamente proporcional a quantidade de agente surfactante adicionado (Figura 3.14). Entretanto devido ao fenômeno da coalescência, quando excedida uma certa concentração de surfactante a densidade não muda significativamente. O alumínio em pó utilizado por Ducman e Korat (2016), promove uma reação rápida, apresentando uma tendência ao colapso dos poros a partir de uma certa concentração, o que também pode ser comprovado pela pesquisa de Masi *et al.* (2014) mostrado na Figura 3.15. De fato, em altas concentrações o alumínio produz poros grosseiros e não uniformemente distribuídos. É provável que o aumento da concentração de pó de alumínio na mistura dos geopolímeros não produza espuma adicional, devido a tendência ao colapso dos poros antes do endurecimento pelo gel.

O peróxido de hidrogênio resulta numa diminuição da densidade do material, mas também está sujeito a coalescência caso a quantidade de peróxido adicionada seja alta (Figura 3.16).

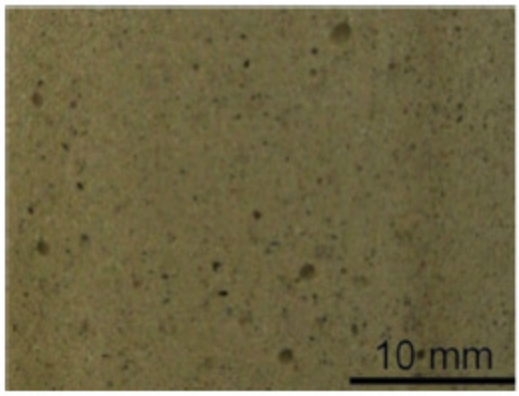


Figura 3.14 – Imagem da microestrutura de um geopolímero poroso de cinza volante usando 3 wt% de surfactante.
Fonte: Masi *et al.* (2014)

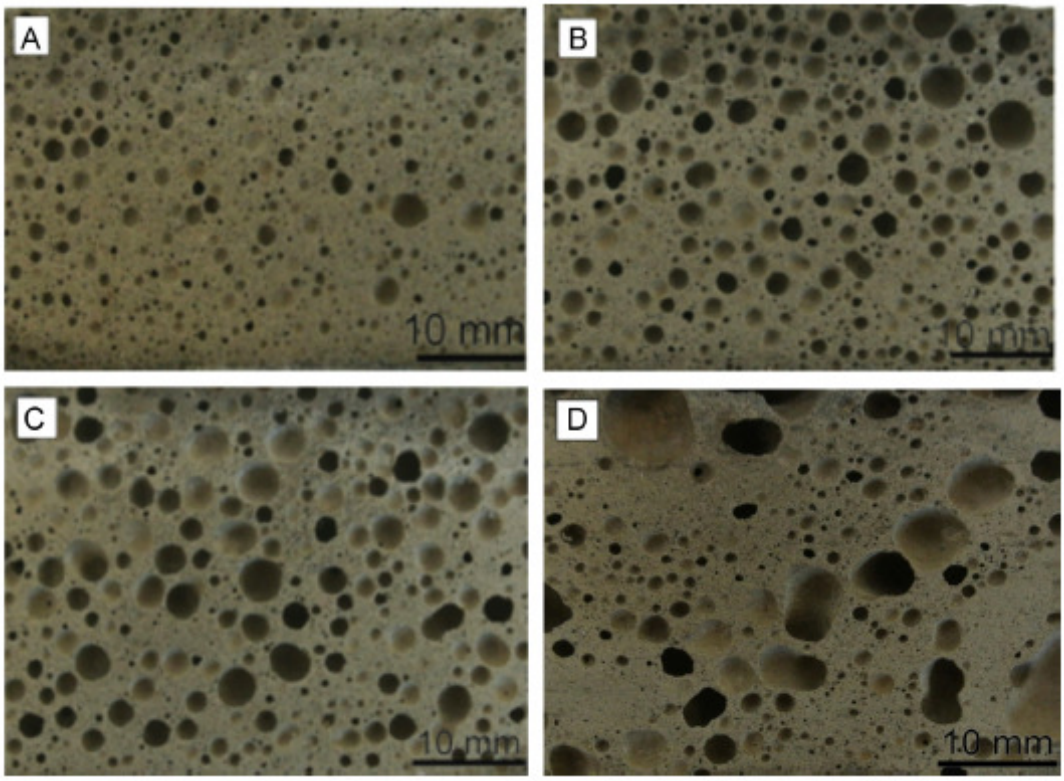


Figura 3.15 – Imagem do geopolímero poroso de cinza volante formado com diferentes concentrações de alumínio em pó: A) 0,01 wt%, B) 0,02 wt%, C) 0,03 wt%, D) 0,05 wt%.
Fonte: Masi *et al.* (2014)

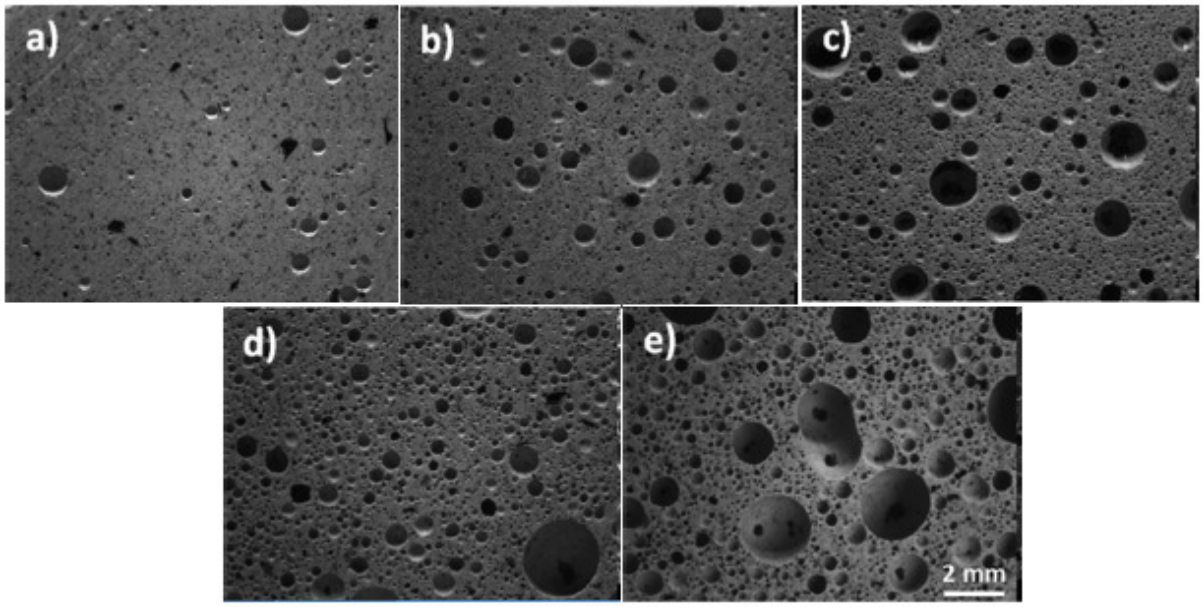


Figura 3.16 – Imagem de geopolímero poroso de cinza volante utilizando peróxido de hidrogênio nas concentrações: a) 0,03 wt%, b) 0,15 wt%, c) 0,3 wt%, d) 0,9 wt%, c) 1,2 wt%.
Fonte: Novais *et al.* (2016b)

Prud'homme *et al.* (2011a) obtiveram sucesso na produção de geopolímero poroso com a utilização de sílica ativa (Figura 3.17). Além disso Prud'homme *et al.* (2011b) afirmam que o material apresenta uma macro porosidade substancial e expansão volumétrica.

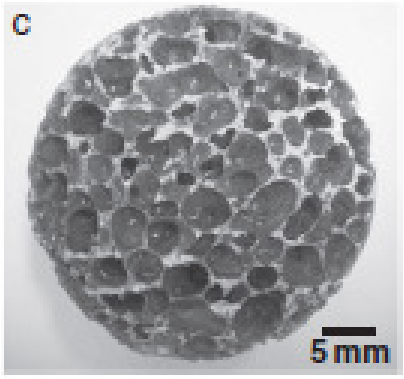


Figura 3.17 – Imagem dos macroporos de um geopolímero poroso de metacaulim (ativado com hidróxido de potássio) usando a sílica ativa para formar poros.
Fonte: Prud'homme *et al.* (2011b)

Segundo Lach *et al.* (2016), o peróxido de hidrogênio é um bom agente formador de poros, que permite a obtenção de um material com uma estrutura homogênea (os poros são igualmente distribuídos e tem praticamente o mesmo tamanho na amostra).

Felizardo *et al.* (2016) e Lach *et al.* (2016) afirmam que o aumento do teor de peróxido de hidrogênio aumenta a área dos poros, há também uma redução da resistência a compressão, da densidade e um aumento da absorção de água. Segundo Novais *et al*. (2016a), a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada ao material controla o volume, a área e o número de poros, além do aumento da absorção de água e porosidade total, diminuindo a densidade aparente do material.

A relação entre resistência e porosidade já foi pesquisada por diversos autores (BAI e COLOMBO, 2018). De acordo com Nguyen *et al.* (2017), a diminuição da densidade do material, devido ao aumento de volume de poro, leva a uma redução da resistência a compressão, isso ocorre pois quanto mais poros, menor é a quantidade de pasta geopolimérica, consequentemente há uma redução nas ligações tornando mais fácil a ocorrência de um colapso sob compressão.

Novais *et al.* (2016d) observou que quanto mais H_2O_2, maior a porosidade e menor a resistência a compressão. Entretanto foi observado que a resistência à compressão pode ser controlada pela quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada, e dessa forma pode ser adaptada dependendo da aplicação do geopolímero (NOVAIS *et al*. 2016a). No entanto, de acordo com Hajimohammadi *et al*. (2017), uma grande quantidade do agente formador de poros, alta concentração do ativador alcalino e altas temperaturas levam a um grau elevada de porosidade na matriz geopolimérica.

Segundo Bai e Colombo (2018), a pesquisa com geopolímero poroso é promissora, pois esse material reúne a combinação de boas propriedades físicas, com estabilidade térmica e química e excelentes propriedades mecânicas (HLAVÁČEK *et al.* 2015; NOVAIS *et al.* 2016b), baixa emissão de CO_2 e energia utilizada na produção (TORGAL *et al.,* 2005; ZHANG *et al*., 2014). Os geopolímeros porosos apresentam um bom potencial para sua utilização como materiais de construção leves (MASI *et al.* 2014; HAJIMOHAMMADI *et al.,* 2017), isolamento térmico (Novais *et al.* 2016b), isolamento acústico, (HAJIMOHAMMADI *et al.,* 2017), absorção de metais pesados, como chumbo em águas residuais e estabilização de pH (ZHANG *et al*., 2008; NOVAIS *et al.,* 2016c), membrana e membrana suporte (BAI e COLOMBO, 2017). Podem ser aplicados também para adsorção de íons ou gás, suporte catalizador e tamponador de pH. Além disso o geopolímero poroso tem grande potencial para uso como material de construção, principalmente quando levado em consideração suas características favoráveis como a capacidade de manter a integridade estrutural

durante e depois de exposição ao fogo. Todas as utilizações citadas demonstram que esse material tem um potencial promissor em uma vasta gama de aplicações na engenharia (BAI e COLOMBO, 2018).

3.2.2. Síntese de geopolímero poroso

Segundo Bai e Colombo (2018), os métodos de processamento utilizados para a fabricação de geopolímeros porosos podem ser divididos em cinco abordagens: (1) espuma direta, (2) método de réplica (3), método do fíler de sacrifício, (4) aditivo manufaturado e (5) outros métodos. Entretanto a metodologia mais utilizada é o da espuma direta, que consiste na introdução de ar ou gás na pasta geopolimérica. A produção de gás na pasta pode ocorrer através da adição de agentes formadores de poros, que são classificados em químicos ou físicos. Agentes químicos formam produtos gasosos (O_2 ou H_2) e outros resíduos através da decomposição térmica ou reações químicas. Os agentes físicos geram a porosidade através de uma mudança de fase, por exemplo: um liquido volatilizado ou um gás dissolvido no sistema sob alta pressão pode ser dessorvido através da descompressão, entretanto a utilização de agentes físicos ainda não foi testada na literatura para geopolímeros (BAI e COLOMBO, 2018). A Figura 3.18 demostra a produção do geopolímero poroso através do método espuma direta.

Hajimohammadi *et al.* (2017) afirmam que em geopolímeros poroso produzidos com a utilização de agentes formadores de poros químicos (por exemplo peróxido de hidrogênio), duas reações ocorrem simultaneamente, sendo elas a reação de geopolimerização e a reação química de formação de poros. Segundo Prud'homme *et al.* (2011a), a formação tanto do geopolímero quanto do geopolímero poroso é baseada na reação de policondensação. De acordo com Aguilar *et al.* (2010), na utilização de produtos químicos, como agentes surfactantes, esses reagem com o álcali da pasta geopolimérica produzindo a microestrutura porosa no material endurecido. Henon *et al.* (2012) afirmam que agentes surfactantes ou tensoativos controlam a tensão de superfície e repartição das bolhas, eles são aditivos anfifílicos, ou seja, possuem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica na mesma molécula, essa propriedade cria uma afinidade com as interfaces nas quais se adsorvem reduzindo a tensão superficial.

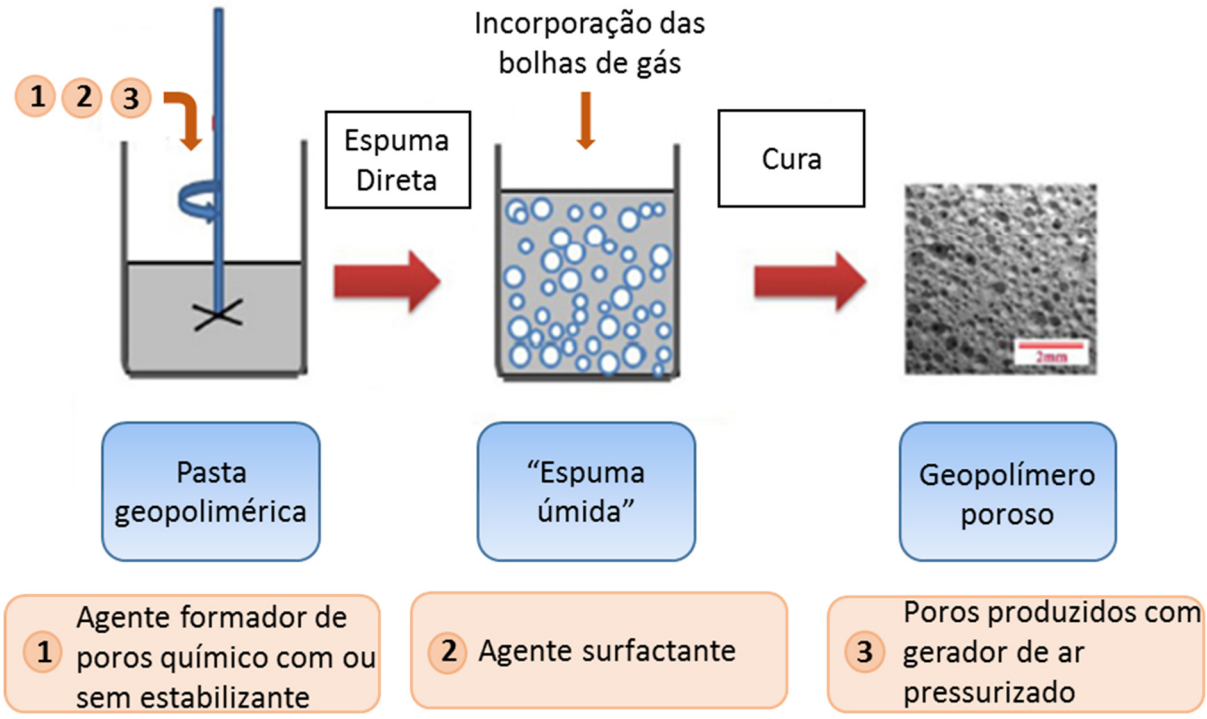


Figura 3.18 – Esquema da produção de geopolímero poroso pelo método de Espuma Direta.
Fonte: Adaptado de Bai e Colombo (2018)

Segundo Bai e Colombo (2018), os agentes químicos que têm sido mais utilizados para a produção do geopolímero poroso são os pós de metal, como alumínio, silício (ZHANG *et al.,* 2014; SANTOS *et al.* 2017) e zinco (ZHANG *et al.,* 2014); compostos que contenham Si como sílica ativa (HENON *et al.*, 2012), SiC, liga de FeSi (PRUD'HOMME *et al.* 2015); ou peróxido de hidrogênio (MASI *et al.*, 2014; PALMERO *et al.* 2015; NOVAIS *et al.,*2016abcd; SANTOS *et al.*, 2017), NaOCl (BÖKE *et al.*, 2015), perborato de sódio (ABDOLLAHNEJAD et al., 2015), AlN e $FeSO_3$ (BAJARE *et al.,* 2014; BUMANIS *et al.* 2017).

De acordo com Zhang *et al.* (2014), os geopolímeros porosos formados com a utilização de pós de metal, como Al, Si, Zn, reagem com a água e o hidróxido em um ambiente alcalino liberando bolhas de hidrogênio gasoso. Os outros pós de metal também podem seguir analogamente esse processo. Henon *et al.* (2012) afirmam que a formação da estrutura de poros, utilizando sílica ativa, é uma competição entre a formação do gás de hidrogênio devido a oxidação do silício livre e a reação de policondensação responsável pelo o endurecimento da pasta. Além disso, Prud'homme *et al.* (2011a) afirmam que a diferença entre a formação do geopolímero

e do geopolímero poroso, com a utilização de sílica ativa, decorre da reação devido a dissolução da sílica ativa, que consome água e leva a formação de uma estrutura específica. Prud'homme *et al.* (2011b) pontua que a formação do geopolímero poroso com a utilização da sílica ativa pode ser explicada por três fenômenos: oxidação do silício pela água causando a liberação do hidrogênio, dissolução da matéria prima que leva a formação de um gel e um aumento de viscosidade (até 70ºC) que permite a retenção do hidrogênio na amostra induzindo a porosidade.

Em relação a utilização do peróxido de hidrogênio, de acordo com Masi *et al.* (2014), há a liberação de bolhas de oxigênio (O_2) que ficam presas na pasta e expandem aumentando o volume. Além disso o peróxido de hidrogênio é instável e facilmente se decompõe em água e oxigênio. Davidovits (2011) afirma que na utilização de peróxido de hidrogênio a síntese do geopolímero poroso é otimizada pela cinética de decomposição do peróxido com a produção do oxigênio e, também, o aumento da viscosidade da pasta.

Bai e Colombo (2018) apresentam as reações que levam a liberação de gás na solução alcalina com diferentes agentes formadores de poros, como mostradas nas reações 3.2 a 3.7, onde M é K ou Na:

$$2Al + 2MOH + 2H_2O \rightarrow 2MAlO_2 + 3H_2(g) \quad (3.2)$$

$$Si + 2MOH + H_2O \rightarrow M_2SiO_{(s)} + 2H_2(g) \quad (3.3)$$

$$2NaOCl \rightarrow 2NaCl + O_2(g) \quad (3.4)$$

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2(g) \quad (3.5)$$

$$4NaBO_3 + H_2O \rightarrow 2NaOH + Na_2B_4O_7 + 2O_2(g) \quad (3.6)$$

$$AlN + MOH + H_2O \rightarrow MAlO_2 + NH_3(g) \quad (3.7)$$

Segundo Masi *et al.* (2014), os agentes formadores de poros diminuem a resistência a compressão das amostras, entretanto um melhor controle da resistência mecânica, que se reduz com o aumento da concentração do agente formador de poros, foi encontrado com a utilização do peróxido de hidrogênio. Enquanto a adição de pó de alumínio resultou em uma queda considerável na resistência mecânica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa pesquisa foram produzidos geopolímeros de baixa densidade e convencional com a utilização de dois tipos de ativadores alcalinos a base de sódio e a base de potássio. Para a produção do geopolímero de baixa densidade foi adicionado à pasta os teores de 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa de peróxido de hidrogênio diluído (H_2O_2), comumente chamado de água oxigenada. As amostras foram submetidas a cura ambiente, visando analisar a geopolimerização nessa condição. Para dar início a pesquisa foi realizada a caracterização do metacaulim utilizado como precursor, em seguida foi realizado uma pesquisa exploratória que possibilitou na sequência o início dos ensaios experimentais que deram continuação ao estudo, e por fim foi avaliada a efetividade da ativação alcalina e a qualidade dos geopolímeros porosos produzidos em relação a porosidade e resistência mecânica.

As etapas da pesquisa foram realizadas nos Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica, Laboratório de Concreto e Laboratório de Materiais Metálicos da Universidade Federal de Minas Gerais. As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais / Centro de Nanociência, Nanotecnologia e Inovação – LASMAT / CeNano²I e no Laboratório de Biocombustíveis, as análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Raio X, também localizados na Universidade Federal de Minas Gerais. A fluorescência de raios-X do material precursor foi realizada pela empresa SGS GeoSol.

Os ensaios e análises físicas e químicas realizados no material seguiram critérios dos laboratórios nos quais foram realizados e também foram baseados nas bibliografias consultadas, visto que os procedimentos realizados com os geopolímeros não são preconizados por normas brasileiras. As etapas da pesquisa são evidenciadas no fluxograma da Figura 4.1.

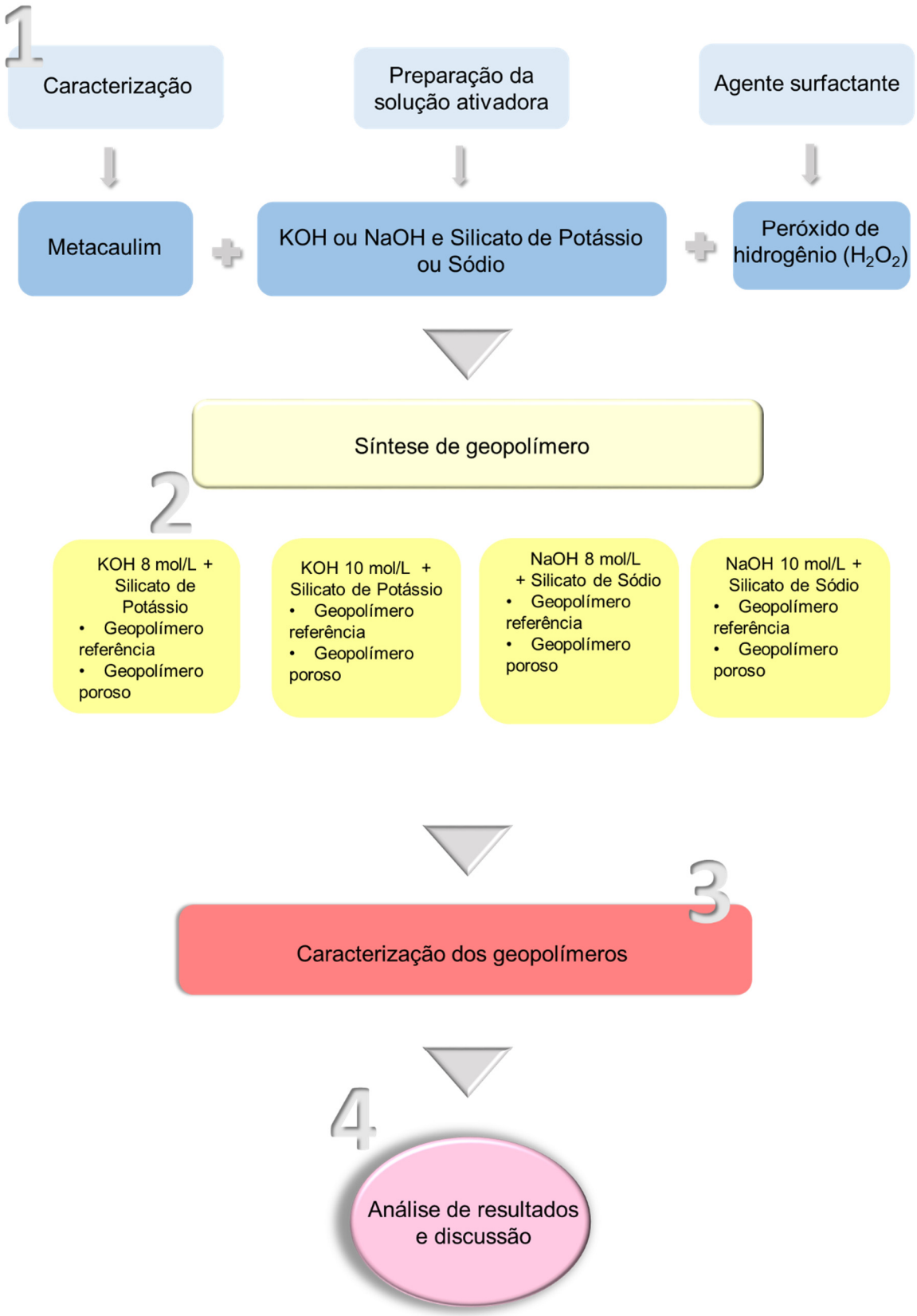


Figura 4.1 – Fluxograma esquemático das etapas do trabalho.

4.1. Matérias-primas

Para a produção do geopolímero poroso foi utilizado como precursor o Metacaulim HP Ultra produzido pela empresa Metacaulim do Brasil. Como ativador foi utilizado uma mistura entre silicato e uma solução de hidróxido, sendo o silicato de potássio (K_2SiO_3) comercializado e fornecido pela Diatom Mineração LTDA, o silicato de sódio (Na_2SiO_3) comercializado pela Química Sulfal LTDA, o hidróxido de potássio (KOH) comercializado pela Labsynth Produtos para Laboratório LTDA e o hidróxido de sódio comercializado pela Neon Comercial LTDA. Como surfactante foi utilizada o peróxido de hidrogênio diluído, a água oxigenada vol. 40. A água utilizada para a produção da solução de hidróxido de potássio e sódio foi a água potável fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais - COPASA MG, submetida ao processo de deionização no aparelho deionizador Quimis, mostrado na Figura 4.2, no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica.

Figura 4.2 – Deionizador do Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica

A composição dos materiais: silicato de potássio, silicato de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e água oxigenada foram fornecidas pelos fabricantes, e

são apresentados nas Tabela 4.1, Tabela 4.2, Tabela 4.3, Tabela 4.4 e Tabela 4.5, respectivamente.

É importante pontuar que a nomenclatura “volume” utilizada para a água oxigenada se refere ao volume de $O_{2(g)}$ liberado por unidade de volume da solução de H_2O_2 utilizado. Ou seja, no caso especifico a água oxigenada é de 40 volumes, ou 40,76 volumes exatamente como explicitado pelo fornecedor na Tabela 4.5, dessa forma 1 ml de solução de H_2O_2 libera 40,76 ml de $O_{2(g)}$.

Tabela 4.1 - Especificações do Silicato de Potássio

Silicato de Potássio	
K_2O (%)	12,828
SiO_2 (%)	26,939
SiO_2/K_2O	2,1
Sólidos Totais (%)	39,767
Densidade (g/cm³)	1,39
Umidade à 25℃	60,233
Viscosidade à 25℃	790

Fonte: Diatom Mineração LTDA (2017)

Tabela 4.2 - Especificações do Silicato de Sódio

Silicato de Sódio	
Na_2O (%)	15,14
SiO_2 (%)	32,56
SiO_2/Na_2O	2,15
Sólidos Totais (%)	47,70
Densidade (g/cm³)	1,576
Densidade Baumé (25℃)	53 Bé
Viscosidade à 25℃	1130

Fonte: Química Sufal LDTA (2018)

Tabela 4.3 - Especificações do Hidróxido de Potássio de Alta Pureza

Hidróxido de Potássio	
Teor	85%
Carbonato de Potássio (K_2CO_3)	2%
Ferro (Fe)	0,001%
Sódio (Na)	0,3%
Cloro (Cl)	0,02%
Sulfato (SO_4)	0,005%
Fosfatos (PO_4)	0,001%
Outros	0,026%
Aparência	Lentilhas brancas

Fonte: Labsynth Produtos para Laboratório LTDA (2017)

Tabela 4.4 - Especificações do Hidróxido de Sódio de Alta Pureza

Hidróxido de Sódio	
Teor	98,4%
Ferro (Fe)	5ppm
Potássio (K)	0,038%
Sulfato (SO_4)	10 ppm
Cálcio (Ca)	0,005%
Cloreto (Cl)	10 ppm
Compostos nitrogenados (N)	0,00057%
Mercúrio (Hg)	0,06 ppm
Magnésio (Mg)	0,002 ppm
Carbonato (CO_3)	0,08%
Aparência	Lentilhas brancas

Fonte: Neon Comercial Ltda (2018)

Tabela 4.5 - Especificações do Peróxido de Hidrogênio

Peróxido de Hidrogênio	
Composição	Peróxido de Hidrogênio PA diluído em água Destilada
Volume	40,76
Cor	Translúcido
H_2O_2 (%)	10,97%

Fonte: Nalgon Equipamentos Científicos LTDA (2018)

4.2. Método

O estudo, de base experimental, da síntese de um geopolímero poroso a base de metaucaulim se deu em 4 etapas: caracterização do material precursor, o metacaulim, síntese e caracterização do geopolímero de referência com utilização das soluções NaOH e KOH de 8 mol/L e 10 mol/L, síntese e caracterização do geopolímero de baixa densidade com a adição de três teores de peróxido de hidrogênio diluído (0,1%, 0,3% e 0,5%), também com a utilização das soluções de NaOH e KOH de 8 mol/L e 10 mol/L, e análise resultados obtidos.

4.2.1. Caraterização do precursor

O metacaulim, precursor utilizado no presente estudo, foi caracterizado em relação a sua composição química através da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e também em relação a estrutura do arranjo atômico através das técnicas difração de raios-X (DRX) e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A espectrometria de fluorescência de raios-X permite identificar os elementos presentes na amostra, fornecendo uma proporção qualitativa desses componentes. O equipamento utilizado foi o Panalytical modelo Magix. Para determinar a perda ao fogo (LOI) realizou-se a calcinação da amostra a 1000ºC.

A difração de raios-X permite a realização de uma análise qualitativa da estrutura do arranjo atômico dos materiais com uma determinação das fases cristalinas presentes.

O difratômetro utilizado foi da marca Panalytical e modelo Empyrean; que possui tubo de raios-X de cobre (Cu).

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier permite a determinação das ligações químicas e dos grupos funcionais presentes na amostra. Os equipamentos utilizados foram o Nicolet 6700 (Thermo Fisher) e o Shimadzu modelo IRAffinity-1. As análises foram realizadas por Reflectância Difusa (DRIFTS), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução 4 cm^{-1}, número de varreduras foi de 64. No preparo da amostra, ela foi cominuída com 100% passante na peneira de 400 mesh e misturada com KBr na proporção mássica de 1:100 após secagem do KBr em estufa por 2h a 110ºC

4.2.2. Síntese e caracterização do geopolímero de referência

4.2.2.1. Preparação da solução ativadora

Foram produzidos dois tipos de solução ativadora: em uma o cátion predominante é o K (potássio), em outra o Na (sódio). A solução de hidróxido, seja de sódio ou potássio, deve ser sempre produzida com pelo menos 24h de antecedência da síntese dos corpos de prova. Sua preparação é realizada com tal antecedência, pois a reação que ocorre na produção é exotérmica, dessa forma é necessário esperar que a solução se resfrie para que possa ser utilizada. A produção da solução de hidróxido de potássio ou sódio é feita através da mistura de água deionizada às escamas do hidróxido, em seguida ela deve ser agitada até que se obtenha uma solução transparente. As etapas de produção são evidenciadas na Figura 4.3. Foram produzidas quatro tipos de solução: hidróxido de potássio de 8 mol/L e 10 mol/L, e hidróxido de sódio de 8 mol/L e 10 mol/L.

As soluções ativadoras utilizadas são formadas pela mistura entre solução de hidróxido de potássio e silicato de potássio, e entre o hidróxido de sódio e silicato de sódio. O hidróxido deve ser misturado ao silicato por pelo menos cinco minutos antes de ser adicionado ao precursor metacaulim.

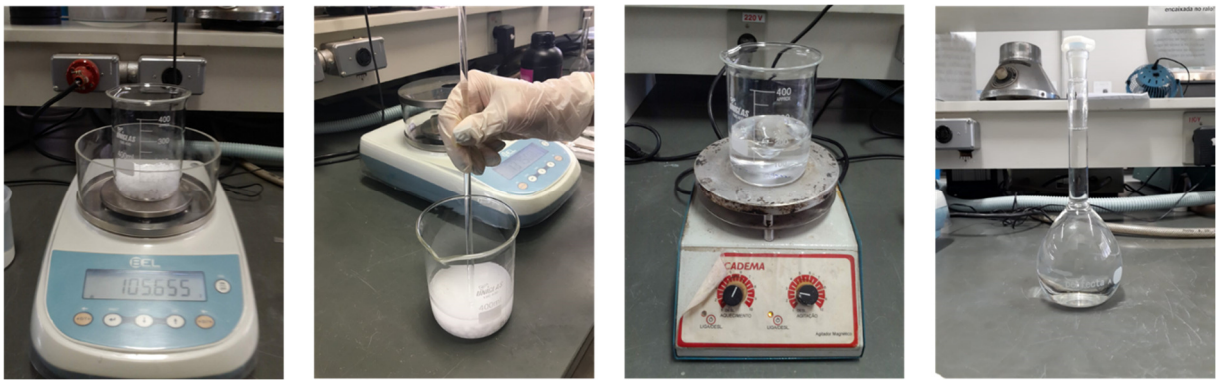


Figura 4.3 – Preparação das soluções de hidróxido Na e K.

4.2.2.2. Produção das pastas geopoliméricas

Para a definição das proporções dos materiais utilizados baseou-se nos limites de razões molares definidos por Davidovits e Sawyer (1985) e por Khale e Chaudary (2007), assim como em testes preliminares, visando a otimização da resistência mecânica e durabilidade do geopolímero.

Dessa forma manteve-se as razões molares dentro dos limites propostos pelos autores e também uma relação sólido/líquido que proporcionasse uma trabalhabilidade adequada a pasta. Para as moldagens tanto com a utilização das soluções de KOH 8 mol/L e 10 mol/L, quanto com a utilização de NaOH 8 mol/L e 10 mol/L foi possível manter a proporção em massa dos matérias utilizados em 1 (um) de metacaulim, para 0,95 de silicato de potássio ou sódio e 0,45 para o hidróxido seja de potássio ou sódio. A relação sólido/líquido também foi mantida à 0,71.

O ativador após homogeneizado por cinco minutos foi vertido no precursor e ambos foram misturados por aproximadamente dez minutos (manualmente), até se obter uma pasta lisa sem o acúmulo de grumos de metacaulim (Figura 4.4). Após a obtenção de uma pasta homogênea, a mesma foi vertida em moldes e vibrada por dez minutos cada, visando a expulsão das bolhas de ar da pasta, para obter um material com mínimo de poros possível (Figura 4.5). Todos os corpos de prova foram identificados por etiqueta, e protegidos por plástico filme (Figura 4.6), após um dia foram desenformados, protegidos por plástico filme e ensacados em sacolas hermeticamente fechadas, e deixados à temperatura ambiente até a idade da realização dos ensaios de resistência mecânica. Foram produzidos três corpos de prova cilíndricos 20mm de diâmetro e 40 mm de altura para as idades, 3, 7 e 28 dias,

e mais três para idade de 28 dias para análise da porosidade e densidade, totalizando 12 corpos de prova de referência.

Figura 4.4 – Preparação da pasta geopolimérica.

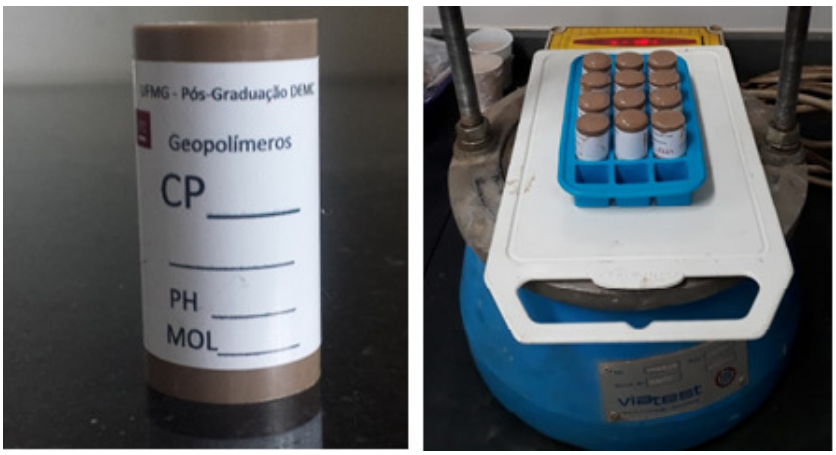


Figura 4.5 – Molde e vibração das pastas de referência.

Figura 4.6 – Corpos de Prova (CP) prontos protegidos por plástico filme.

4.2.2.3. Caracterização das pastas geopoliméricas

As pastas de referência produzidas foram caracterizadas quanto a resistência mecânica, composição química, microestrutura, massa específica e porosidade.

A resistência mecânica das pastas foi avaliada através do ensaio de resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos, nas idades de 3, 7 e 28 dias. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais de Construção Civil e Mecânica da UFMG, foi utilizada a máquina Instron 5582, universal, capacidade de 100 kN. A taxa de compressão utilizada foi de 0,5 mm/min e a aplicação de carga se deu até o colapso da amostra.

Com o intuito de analisar a microestrutura do material produzido foi realizado análises de DRX e FTIR como descrito no item 4.2.1.

Para avaliação da porosidade e da densidade, após 28 dias de cura, foi empregado o Princípio de Arquimedes usando água como fluido de imersão, como mostrado na Figura 4.7, na balança de precisão de 0,001g da marca Marte. O princípio de Arquimedes para a determinação de porosidade e densidade envolve somente a medida de massas. Dessa forma o procedimento experimental foi realizado da seguinte maneira: primeiramente as amostras foram secas durante dois dias em dessecador vedado à vácuo com auxílio de sílica gel. Em seguida foram realizadas as leituras das medidas de diâmetro e altura de cada amostra e, posteriormente, pesadas para a determinação da massa seca. Na sequência as amostras foram submergidas em um recipiente com água deionizada, a temperatura ambiente, e submetidas ao vácuo, visando a remoção do ar aprisionado dentro dos poros da estrutura e preenchimento completo desses poros com água. Após esse procedimento as amostras foram pesadas para a determinação da massa úmida, buscando evitar o excesso de água na superfície das amostras. Por fim as amostras foram submetidas a pesagem submersa, tomando sempre o cuidado de estarem completamente submersas e sem contato algum com as laterais do recipiente utilizado.

A densidade *bulk* foi determinada com a utilização do aparelho Autodensity, da marca ACP Instruments, com nitrogênio gasoso (N_2), que estabelece o volume da amostra através da diferença de pressão entre as câmaras. Para isso, primeiramente, o material foi moído no moinho de bola (marca Solab, modelo SL-34/2-RF), seco durante

duas horas à 100℃ na mufla da marca Biopar Equipamentos eletroeletrônicos LTDA, utilizou-se a balança com precisão de 0,001g da marca Bel Engineering para a pesagem.

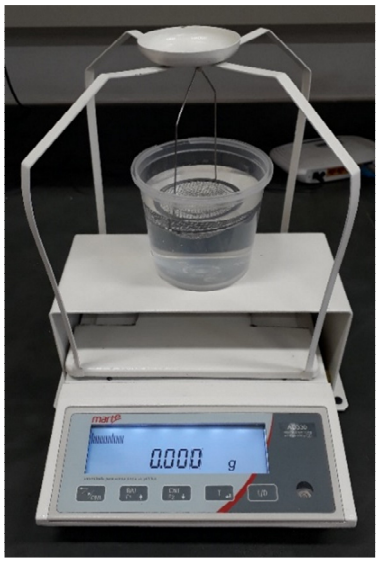


Figura 4.7 – Balança Marte para pesagem usando método Arquimedes.

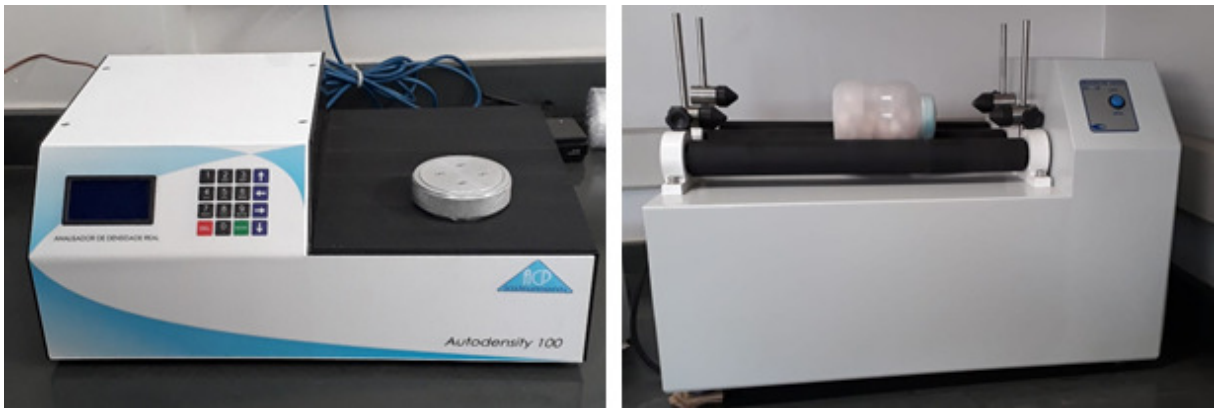


Figura 4.8 – Equipamento medidor de densidade real e moinho de bola.

A determinação dos valores de porosidade total, aberta e fechada se deu através da realização de alguns cálculos. As fórmulas utilizadas são descritas a seguir pelas equações 4.1, 4.2 e 4.3 (HO e HUTMACHER, 2006):

$$\%\ Porosidade\ total = 100 * (1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{umid} - m_{sub})}) \quad (4.1)$$

$$\%\ Porosidade\ aberta = 100 * (1 - \frac{(m_{umid} - m_{(g)})}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (4.2)$$

$$\%\ Porosidade\ fechada = Porosidade\ total - Porosidade\ aberta \quad (4.3)$$

Onde,

$m_{(g)}$= massa seca

m_{umid} = massa úmida medida fora d'água

m_{sub} = massa medida submersa

d = densidade *bulk*

A densidade das amostras também foi avaliada através do princípio de Arquimedes utilizando a seguinte equação 4.4:

$$Densidade\ (g/cm^3) = \frac{m_{(g)}}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (4.4)$$

4.2.3. Síntese e caracterização do geopolímero poroso

4.2.3.1. Produção da solução ativadora

A solução ativadora utilizada para a produção do geopolímero poroso é produzida da mesma maneira que a solução utilizada na pasta geopolimérica de referência descrita no item 4.2.2.1.

4.2.3.2. Agente surfactante

O agente surfactante utilizado foi o peróxido de hidrogênio. Encontra-se no mercado sua forma diluída em vários volumes conhecida como água oxigenada. Segundo Davidovits (2011), para a produção de espuma geopolimérica é necessário utilizar volumes a partir de 30, e se necessário aumentar a concentração até o volume 110. No presente estudo será utilizado o peróxido de hidrogênio diluído, água oxigenada volume 40, produzido pela Nalgon Equipamentos Científicos LTDA. Ele será adicionado à solução ativadora nas concentrações de 0,1%, 0,3%, 0,5% em massa.

4.2.3.3. Produção do geopolímero poroso

A produção da espuma geopolimérica ocorreu através de um processo semelhante à produção das pastas de referência. Para produzir os poros a água oxigenada 40 volumes foi adicionado à pasta geopolimérica (Figura 4.9). Após oito minutos de

mistura vigorosa do metacaulim com a solução ativadora o peróxido de hidrogênio diluído foi vertido a pasta geopolimérica, que foram misturados por aproximadamente mais 120 segundos, para que fique homogênea. Em seguida a mistura foi vertida nos moldes. Não foi feito a vibração da pasta geopolimérica porosa realizado na pasta de referência, como mencionado no item 4.2.2.2, pois nesse caso o propósito é a formação máxima de bolhas. A utilização de vibração em excesso pode fazer com que o oxigênio liberado através da reação do peróxido de hidrogênio, responsável pela formação dos poros, seja expulso da pasta. Todos os corpos de prova foram identificados e protegidos com a utilização de plástico filme. Após as primeiras 24h de cura as amostras foram desenformadas, protegidas por plástico filme, ensacadas em sacolas hermeticamente fechadas e identificadas até o dia do ensaio.

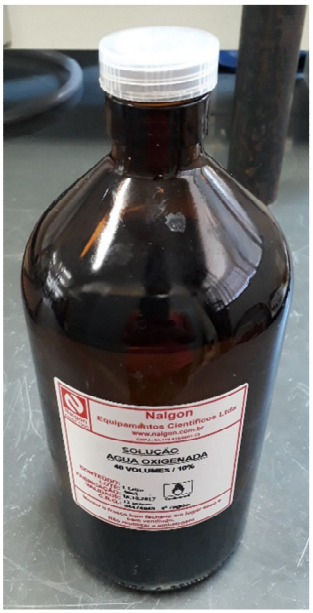


Figura 4.9 – Peróxido de hidrogênio diluído.

Foram produzidos três corpos de prova para cada idade e para cada quantidade de surfactante adicionado para análise de resistência à compressão nas idades de 3, 7 e 28 dias com as dimensões de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, foram produzidos também três corpos de prova cilíndricos também com 20 de diâmetro e 40 mm de altura para cada concentração de peróxido de hidrogênio para idade de 28 dias, para a avaliação da porosidade, densidade, resultando assim em 36 corpos de prova porosos para cada moldagem e tipo de ativador utilizado como mostra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Quantidade de corpos de prova de geopolímero por moldagem

	Idade (dias)		
Concentração de PH (%)	**3**	**7**	**28**
Ref	3	3	6
0,10	3	3	6
0,30	3	3	6
0,50	3	3	6

4.2.3.4. Caracterização do geopolímero poroso

O geopolímero poroso produzido será caracterizado em relação aos mesmos parâmetros utilizados na caracterização do geopolímero de referência descrito no item 4.2.2.3.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do presente trabalho são apresentados em três partes: na primeira se descreve a caracterização do metacaulim utilizado como material precursor, na segunda a caracterização dos quatro tipos de pastas produzidas utilizando 8 e 10 mol/L de KOH ou NaOH, e por fim, na terceira parte se faz uma análise comparativa dos dados obtidos.

5.1. Caracterização do metacaulim

Os dados referentes à composição química do metacaulim, obtidos por fluorescência de raios - X (FRX), estão apresentados na Tabela 5.1. Observa-se que os principais óxidos presentes são os de silício e de alumínio, 52,5% e 37,3% respectivamente, o que representa uma relação molar de SiO_2/Al_2O_3 é de 2,39 e uma relação atômica de Si/Al de 1,19.

De acordo com Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudhary (2007), a relação molar ideal para SiO_2/Al_2O_3 está entre 3,3 a 4,5. A relação atômica Si/Al ideal para a produção de cimentos e concretos (Figura 3.3), segundo Davidovits (2002) é 2. Essa relação atômica possui importante influência na resistência do material (PAPA *et al*., 2018), e necessita ser maior que 1 (um) para que o precursor seja apropriado para a produção de geopolímero (BUCHWALD, 2005). Além disso, segundo Davidovits (1991, 2002), a relação molar silício/alumínio determina a estrutura tridimensional dos aluminossilicatos produzidos e, consequente, suas características e aplicações. Dessa forma, visto que as relações molares e atômicas do material precursor são insuficientes, de acordo com a literatura, foi utilizado silicato (de potássio ou sódio) com o objetivo de aumentar a proporção de sílica na adequação da relação Si/Al.

Tabela 5.1 - Composição química em peso (%) do precursor metacaulim HP Ultra

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	LOI*	Outros
52,5	37,3	<0,1	0,83	0,06	2,57	0,09	1,59	2,32	<0,01	2,79	2,63

*LOI – Perda ao fogo

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios - X do metacaulim. Observa-se no seu difratograma a presença do halo difuso centrado em aproximadamente 2θ = 20-25°, o

que evidencia a estrutura amorfa do material precursor e confirma resultados da literatura de que o metacaulim é um material majoritariamente amorfo (LIU *et al.,* 2017). Essa estrutura amorfa é essencial para a reação de geopolimerização, pois quanto mais amorfa a estrutura do precursor mais extensa é a reação (FERNÁNDEZ-JIMENEZ *et al*., 2006).

De acordo com o difratograma, o metacaulim também apresenta vários picos devido à presença de elementos cristalinos. Esses picos indicam a presença do quartzo, muscovita/ilita e anatásio que, segundo Severo *et al.* (2013a) podem ser encontrados devido aos resíduos presentes no caulim que gerou o metacaulim. Há grande similaridade na estrutura cristalina da muscovita e da ilita (MELO, 2011) dessa forma existe uma dificuldade de distinção entre esses materiais cristalinos através da técnica de DRX. A caulinita presente ocorre provavelmente devido a uma má calcinação do caulim, segundo Gonçalves (2015).

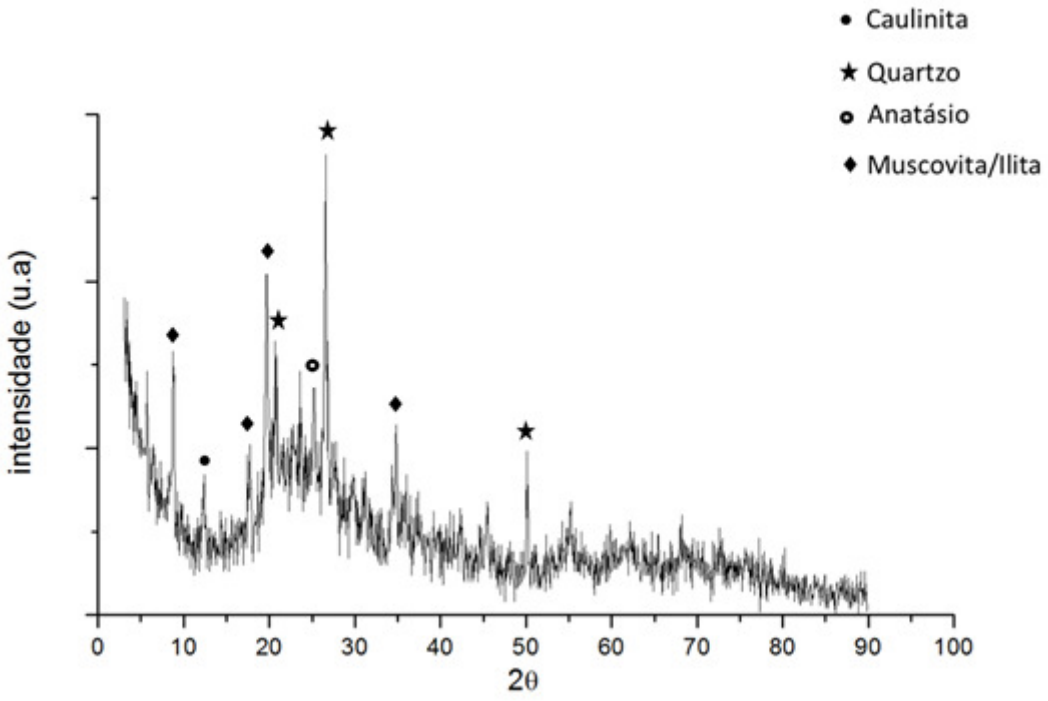


Figura 5.1 - Difratograma do metacaulim.

O espectro do metacaulim obtido por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier é apresentado na Figura 5.2. No espectro observa-se um pico entre aproximadamente 3695-3660 cm^{-1} que representa hidróxilas presentes na caulinita, e uma banda fraca em aproximadamente 912 cm^{-1} que se refere a vibração de estiramento da ligação Al(VI)-(OH) da caulinita, conforme descrito por Catauro *et*

al. (2015). Segundo os mesmos autores, esses dois picos indicam uma conversão incompleta da caulinita em metacaulim, que está associada à calcinação incompleta do material, como já evidenciado através das análises de DRX.

São observados picos de absorção em aproximadamente 1650 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} que são referentes a água de hidratação presente no metacaulim, e também a presença de banda em aproximadamente 1050 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico do Si-O-Si, que pode estar presente entre 1050 a 1080 cm^{-1} (DAVIDOVITS, 2011; CATAURO *et al.* 2015). Nota-se também a presença do pico de vibração do Si-O-Al em aproximadamente 540cm^{-1} (CATAURO *et al.* 2015).

Observa-se, também, no precursor uma banda de absorção em 800 cm^{-1}, aproximadamente. Segundo Catauro *et al.* (2015) bandas na faixa de 800 a 500 cm^{-1} são devido a vibrações de dobramento do Al-O-Si. No entanto, alguns autores (ZHANG *et al.,* 2012a; VALCKE *et al.*, 2015; DANNER *et al.*, 2018) caracterizam as bandas entre 795–814 cm^{-1} ao estiramento simétrico do Si-O-Si no quartzo ou ao estiramento do Al(IV)-O referente a estruturas semelhantes a mulita. Neste caso, é possível que essa banda de absorção em 800 cm^{-1} seja referente ao quartzo, identificado por meio da análise de DRX como um dos elementos cristalinos presentes no metacaulim.

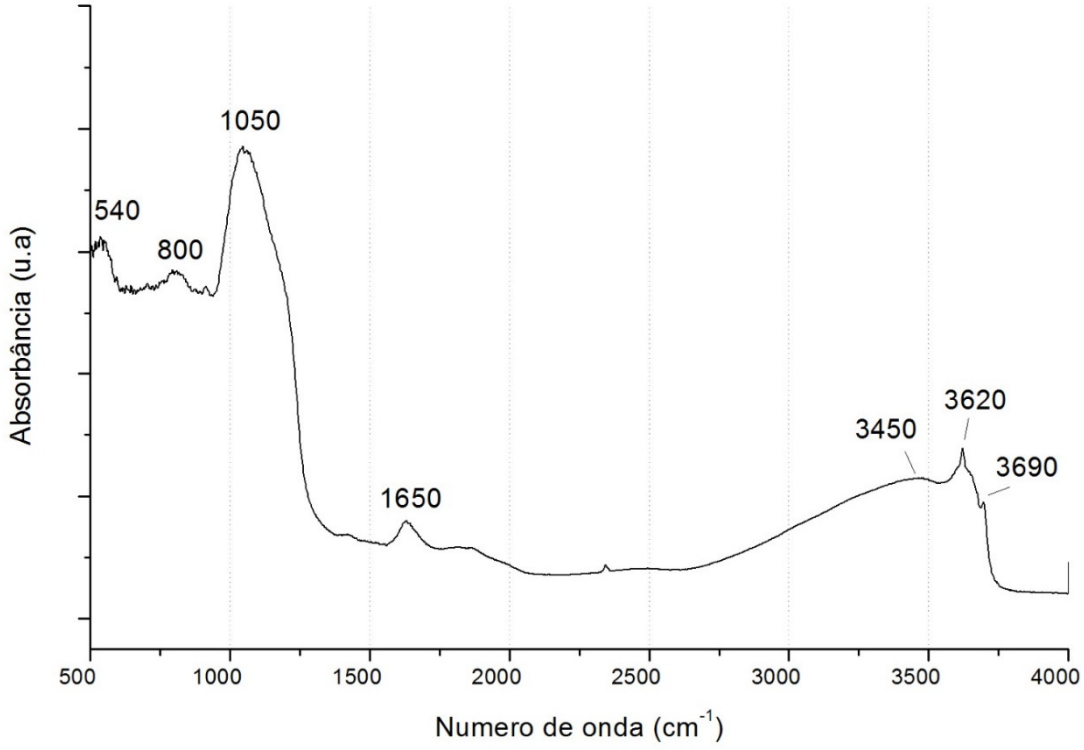


Figura 5.2 - Espectro de FTIR do metacaulim.

5.2. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com KOH 8 mol/L

5.2.1. Síntese

A Tabela 5.2 apresenta a composição do material produzido com as porcentagens de metacaulim, silicato, e solução de hidróxido utilizadas com as adições de peróxido de hidrogênio (0,1%; 0,3%; 0,5%). Essas proporções são mantidas independentemente do tipo de cátion da solução ativadora e da molaridade da solução de hidróxido.

Tabela 5.2 - Proporção mássica dos materiais utilizados

(%)	Metacaulim	Peróxido de Hidrogênio	Silicato	Solução de hidróxido
Ref	41,67	0,00	39,58	18,75
PH 1	41,63	0,10	39,54	18,73
PH 2	41,54	0,30	39,46	18,69
PH 3	41,46	0,50	39,39	18,66

A Tabela 5.3 apresenta as razões molares de cada pasta para a utilização da solução ativadora de 8 mol/L de hidróxido de potássio e silicato de potássio. Essas razões foram calculadas através da composição química de cada material utilizado na síntese.

Tabela 5.3 - Razões molares da mistura com utilização de solução de KOH 8 mol/L

	SiO_2/Al_2O_3	K_2O/Al_2O_3	K_2O/SiO_2	H_2O/K_2O
Ref	3,553	0,826	0,232	16,266
PH 1	3,553	0,826	0,232	16,305
PH 2	3,553	0,826	0,232	16,384
PH 3	3,553	0,826	0,232	16,463

A utilização do silicato na solução ativadora induz um aumento na relação molar do SiO_2/Al_2O_3 de 2,389 para 3,553 colocando essa relação dentro do limite sugerido como apropriado por diversos autores como mencionado anteriormente. Segundo Papa *et al.* (2018) o aumento da relação Si/Al é benéfico para a melhoria da resistência à compressão, entretanto de acordo com Novais *et al.* (2016a) há um limite, o qual se ultrapassado pode haver queda na resistência.

As relações molares K_2O/Al_2O_3, K_2O/SiO_2 foram mantidas entre 0,8 – 1,6 (0,826) e 0,2 – 0,48 (0,232), respectivamente, de forma a obter um geopolímero de melhor desempenho, segundo a literatura (DAVIDOVITS E SAWYER, 1985; KHALE E CHAUDHARY, 2007). A relação H_2O/K_2O para um bom controle de viscosidade, segundo Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudary (2007), está entre 10 – 25. Além disso, a quantidade de água presente é importante para a reação, pois ela permite a mobilidade iônica durante a fase de dissolução. Entretanto, se em excesso reduz a alcalinidade da solução podendo diminuir a velocidade de reação (ALVARENGA, 2018). Na mistura a relação H_2O/K_2O variou de 16,266 a 16,463.

5.2.2. Caracterização das pastas

A macroestrutura das pastas endurecidas ativadas com a utilização de 8 mol/L de hidróxido de potássio sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 5.3. Visualmente, observa-se que há o aumento dos poros com a adição de peróxido de hidrogênio. Nota-se que a adição de 0,5% de peróxido produz maior quantidade de poros.

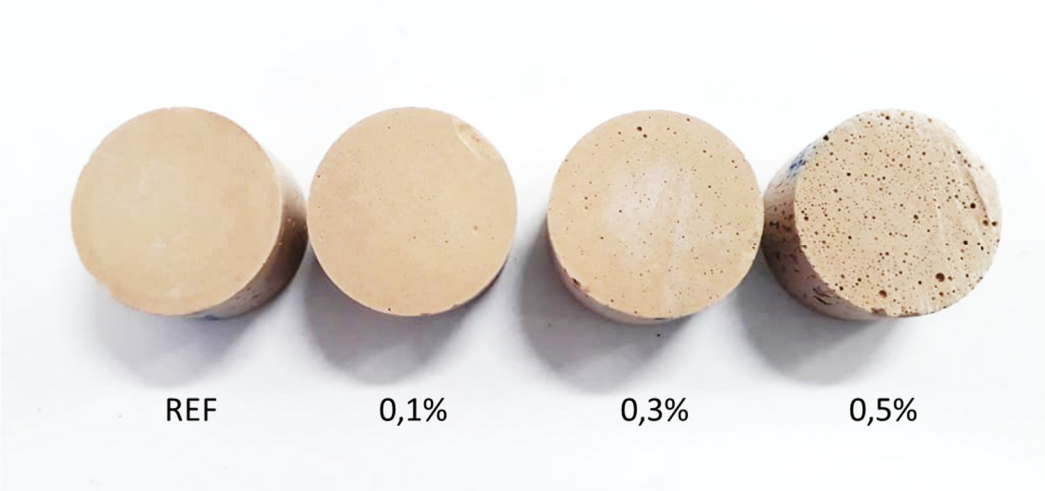


Figura 5.3 - Macroestrutura das pastas ativadas com KOH 8 mol/L.

A Figura 5.4 apresenta o difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente com adição de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio. As análises de DRX foram realizadas com 28 dias de cura do material.

Observa-se que os picos cristalinos presentes no metacaulim se repetem no material ativado alcalinamente, ou seja, são indícios de material cristalino não reagido por ativação alcalina. Como mostrados no item 5.1, esses picos cristalinos podem ser referentes a presença do quartzo, muscovita/ilita e anatásio. Entretanto após ativação alcalina os picos de caulinita e quartzo diminuem de intensidade ou até mesmo somem, indício de consumo parcial dessas fases cristalinas. Isso pode ocorrer devido ao pequeno diâmetro e a alta superfície específica que aumenta a reatividade desses grãos, como evidenciado por Benezet e Benhassaine (1999) com o pó quartzo.

Como descrito no item 5.1, no metacaulim observa-se a presença do halo amorfo centrado em aproximadamente 2θ = 20°- 25° que se desloca para aproximadamente para 2θ = 27° - 29° após a ativação em todas as amostras de geopolímero, independente das adições. Esse fenômeno está associado da formação de novas fases amorfas, o que é indicativo de ocorrência de geopolimerização (PROVIS *et al.* 2005; DUXSON *et al.* 2007a; NOVAIS *et al*. 2016a).

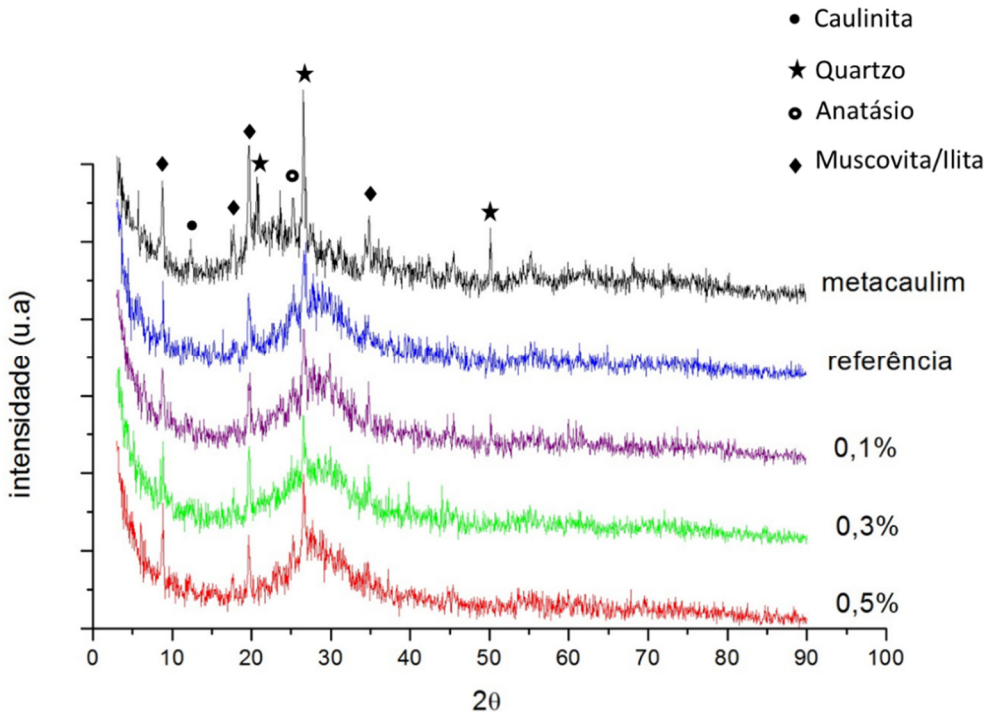


Figura 5.4 - Difratograma do metacaulim e pastas ativadas alcalinamente com KOH 8 mol/L.

A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos por FTIR do metacaulim e das pastas ativadas sem e com adição de peróxido de hidrogênio. No material ativado constata-se a presença de água livre tanto na banda 1650 cm^{-1} quanto na 3450 cm^{-1} (CATAURO *et al.,* 2015), e também vibrações referentes a carbonatação, em torno de

1400 cm^{-1} (CATAURO *et al.,* 2015), que pode ocorrer devido a reação dos hidróxidos com o gás carbônico atmosférico formando carbonatos (GONÇALVES, 2016).

São observados tanto no precursor quanto nos materiais ativados com e sem adição de peróxido de hidrogênio bandas de absorção que vão do comprimento de onda 980 a 1080 cm^{-1}, aproximadamente. De acordo com a literatura as vibrações de 1050-1080 cm^{-1} correspondem as vibrações do estiramento assimétrica do Si-O-Si, e as vibrações de 980-1010 cm^{-1} correspondem ao estiramento do Si-O-Al (CATAURO *et al.,* 2015). Observa-se no precursor metacaulim o pico de vibração em torno de aproximadamente 1050 cm^{-1}, enquanto nos materiais ativados a existência de uma banda com vibração máxima em torno de aproximadamente 1010 cm^{-1}. Segundo Valcke *et al.* (2015), a principal característica do geopolímero é esse deslocamento da banda associada a vibração de estiramento T-O (onde T é Si, ou Al) para número de onda inferiores no geopolímero em relação ao precursor. Essa mudança do número de onda maior no metacaulim para um número de onda menor no material ativado alcalinamente demonstra que uma alteração na microestrutura ocorreu durante a reação, resultando na formação de novos produtos, o que pode ser atribuído a substituição parcial do SiO_4 por AlO_4 resultando em uma mudança na ligação Si-O, evidenciando a ocorrência de uma reação de geopolimerização (DAVIDOVITS, 2011).

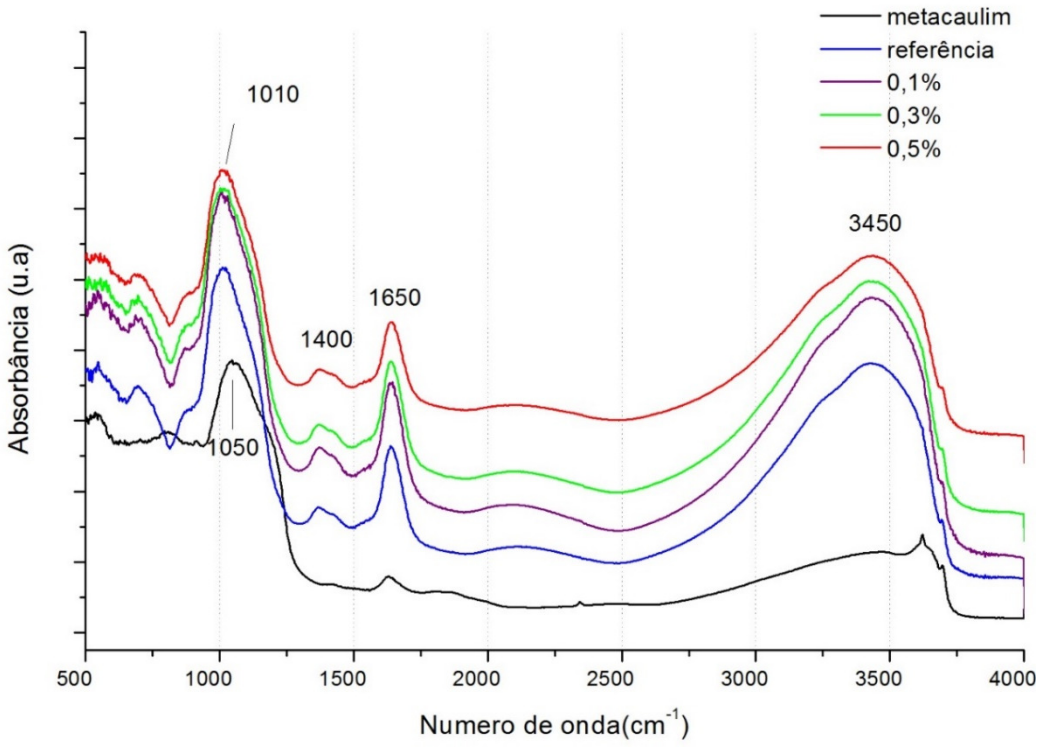


Figura 5.5 - Espectro de FTIR do metacaulim e das pastas ativadas com KOH 8 mol/L

A Figura 5.6 apresenta os valores médios referentes à porosidade aberta, fechada e total do material de referência e com adição de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio assim como a amplitude das medidas. O material de referência e com 0,1% de peróxido possui uma porosidade total de aproximadamente 29%, a adição de 0,3% proporcionou uma porosidade de 40%, enquanto com a adição de 0,5% de peróxido de hidrogênio obteve-se uma porosidade de aproximadamente de 49%.

O material de referência e o com adição de 0,1% de peróxido são praticamente similares em relação tanto à porcentagem da porosidade aberta, fechada quanto à total. Tal acontecimento pode ser devido à pouca liberação de O_2 na pasta devida a baixa quantidade de peróxido adiciona, além disso há a possibilidade da utilização de vibração na pasta de referência ter sido insuficiente para a retirada das bolhas presentes ou até mesmo ter sido responsável pelo aumento de poros na pasta.

Constata-se, entretanto, para as outras adições (0,3% e 0,5%) que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta a porosidade do material e que essa adição afeta diretamente a porosidade total como observado por Novais *et al.,* (2016d). Isso ocorre, pois, o aumento da adição de peróxido de hidrogênio provoca o aumento de oxigênio liberado através da decomposição do H_2O_2 na pasta (AGUILAR *et al*., 2010), o que resulta no aumento de poros. A porosidade fechada (poros que não tem interconexão com poros externos) do material também aumenta com a adição de peróxido, assim como a porosidade aberta (poros interconectados e conectados a superfície do material).

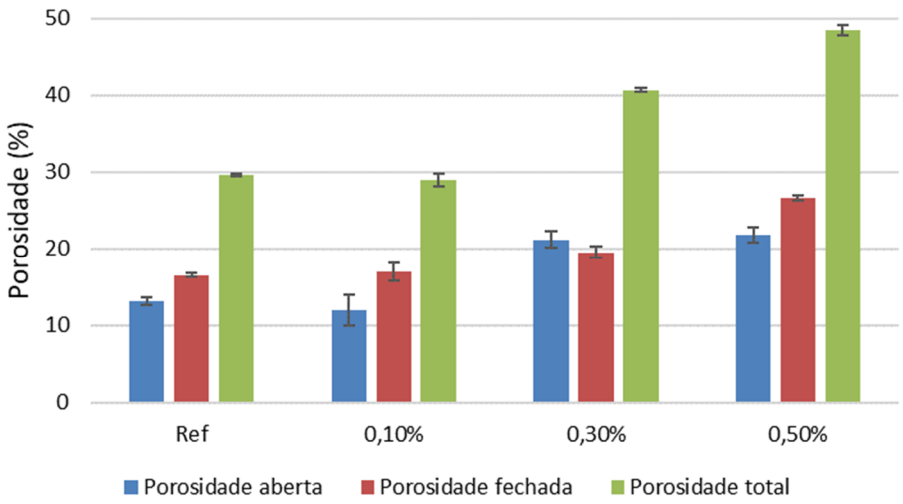


Figura 5.6 - Variação da porosidade com diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de KOH 8 mol/L.

A Figura 5.7 apresenta os valores médios da densidade do geopolímero de referência e com adições das diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio e as amplitudes das medidas. Observa-se que com o aumento da quantidade de peróxido, consequente aumento de poros, há a redução na densidade do material (NOVAIS *et al.,* 2016d). Como esperado, o geopolímero com maior porosidade (adição de 0,5%) apresentou menor densidade (1,13 g/cm³), uma redução de aproximadamente 22% em relação ao material de referência.

O material de referência e o com adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio apresentaram uma densidade similar, o que era esperado visto que as porosidades apresentadas na Figura 5.6 são semelhantes.

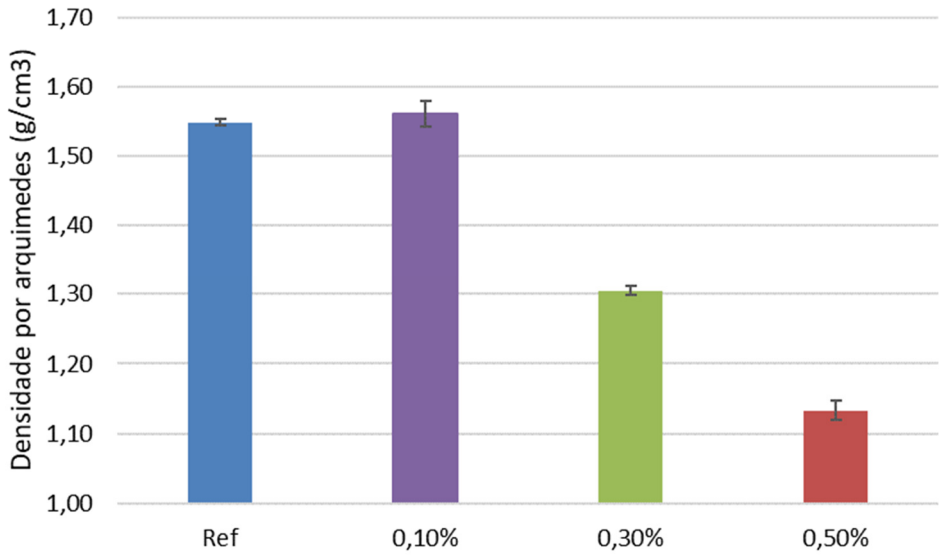


Figura 5.7 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas ativadas com KOH 8 mol/L.

Os valores médios de resistência à compressão para cada formulação (referência e adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio) e após 3, 7 e 28 dias da síntese (período de cura do composto) e as amplitudes das medidas são apresentados na Figura 5.8. Como relatado na literatura para materiais porosos, observa-se que independentemente da idade, a adição desse agente surfactante provoca uma redução da resistência mecânica e quanto maior o teor adicionado, menor a densidade e maior é essa redução (DUCMAN *et al.,* 2016; NOVAIS *et al.,* 2016d, NOVAIS *et al.,* 2018).

Observa-se similaridade na resistência mecânica para os compostos nas idades de 3 e 7 dias, excetuando a adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio. Entretanto em todas condições há aumento da resistência aos 28 dias quando comparadas as idades iniciais.

O geopolímero de referência, ou seja, sem adição de agente formador de poros, apresentou a maior resistência mecânica média, aproximadamente 49 MPa aos 28 dias, já o menor valor, 13 MPa aproximadamente, foi observado na idade de 3 dias quando a maior quantidade de peróxido de hidrogênio, 0,5%, foi adicionada. No entanto a resistência média para essa adição chega a aproximadamente 17 MPa aos 28 dias.

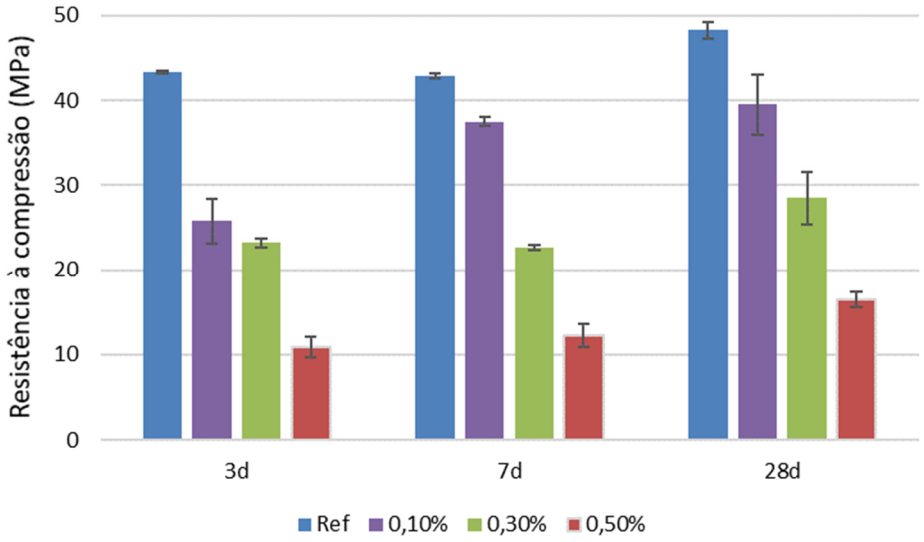


Figura 5.8 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idades de 3, 7 e 28 dias nas pastas com a utilização de solução ativadora de KOH 8 mol/L.

5.3. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com KOH 10 mol/L

5.3.1. Síntese

Como apresentado no subitem 5.2.1 as proporções de material utilizados para a produção das pastas com KOH 10 mol/L são as mesmas apresentadas na Tabela 5.2. Porém a alteração na molaridade da solução provoca uma mudança nas razões molares da mistura que são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de KOH 10 mol/L

	SiO_2/Al_2O_3	K_2O/Al_2O_3	K_2O/SiO_2	H_2O/K_2O
Ref	3,553	0,902	0,254	14,439
PH 1	3,553	0,902	0,254	14,475
PH 2	3,553	0,902	0,254	14,547
PH 3	3,553	0,902	0,254	14,620

A relação SiO_2/Al_2O_3 permaneceu em 3,553 como apresentada no subitem 5.2.1. Entretanto devido ao aumento da molaridade da solução de KOH as relações K_2O/Al_2O_3 e K_2O/SiO_2 aumentaram para 0,902 e 0,254, respectivamente, enquanto a relação H_2O/K_2O diminuiu, variando de 14,439 à 14,620 para cada pasta. No entanto permaneceram dentro dos limites ideais propostos pela literatura (DAVIDOVITS E SAWYER, 1985; KHALE E CHAUDHARY, 2007).

5.3.2. Caracterização das pastas

As pastas endurecidas ativadas com a utilização hidróxido de potássio de 10 mol/L sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 5.9. É possível observar que há o aumento dos poros com a adição de peróxido de hidrogênio.

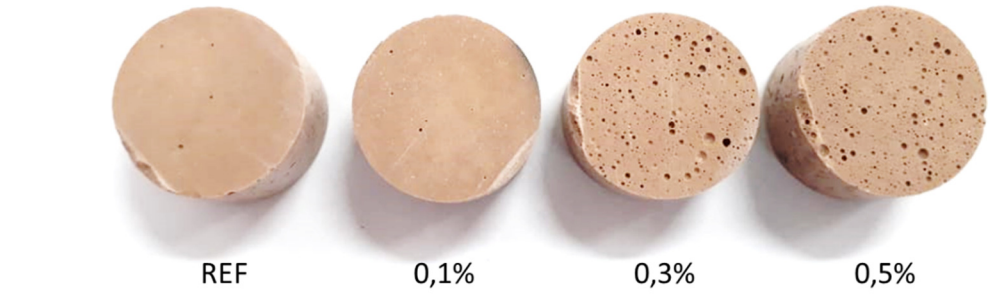


Figura 5.9 - Macroestrutura das pastas ativadas com KOH 10 mol/L.

Os difratogramas do precursor metacaulim, e das pastas ativadas alcalinamente de referência e com adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio são apresentados na Figura 5.10. A DRX foi realizada aos 28 dias de cura.

O metacaulim utilizado na produção das pastas é o mesmo utilizado anteriormente, dessa forma apresenta os mesmos picos cristalinos já citados no item 5.2.2 Assim como anteriormente alguns picos se mantém e outros foram, aparentemente, parcialmente consumidos. Da mesma forma há a presença do halo amorfo em 2θ = 20°- 25° que se desloca para 2θ = 27° - 29° indicando a amorficidade do material precursor e ativado, assim como a reação de geopolimerização formando novos compostos amorfos.

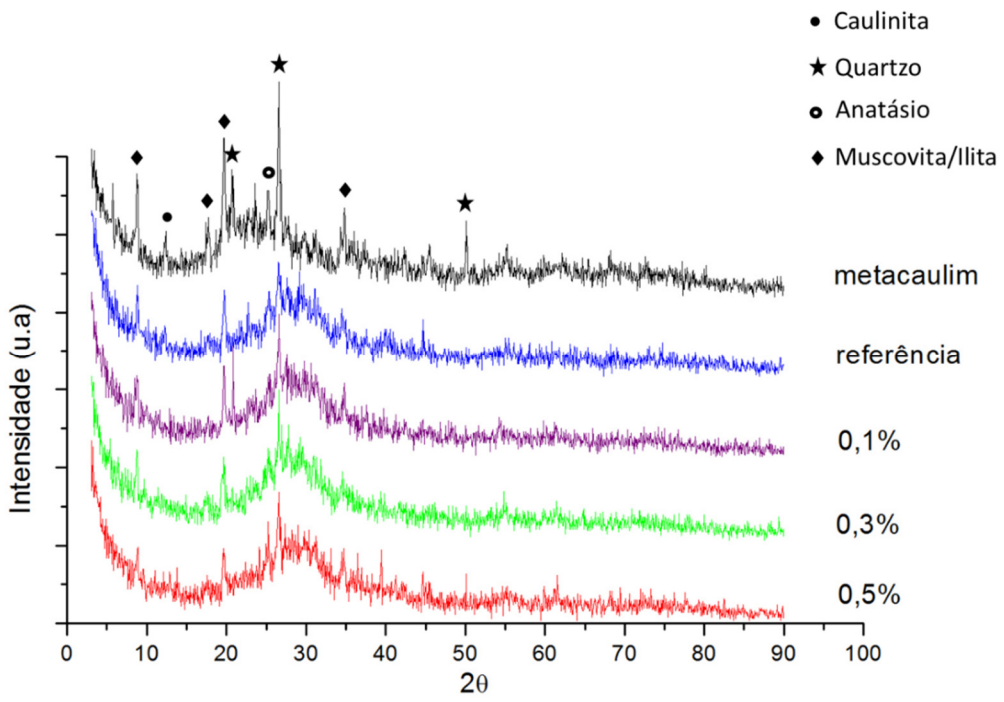


Figura 5.10 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando KOH 10 mol/L.

Os espectros de FTIR para o material de referência e com adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% ativados alcalinamente com utilização da solução de KOH 10 mol/L são apresentados na Figura 5.11. A análise de FTIR foi realizada aos 28 dias de cura.

O espectro obtido é semelhante ao apresentado no item 5.2.2 e pode ser interpretado da mesma forma. O deslocamento da banda de absorção de 1050 cm^{-1} no precursor

para 1000 cm^{-1} no material ativado representa a formação de novos produtos, o que é característico de geopolimerização.

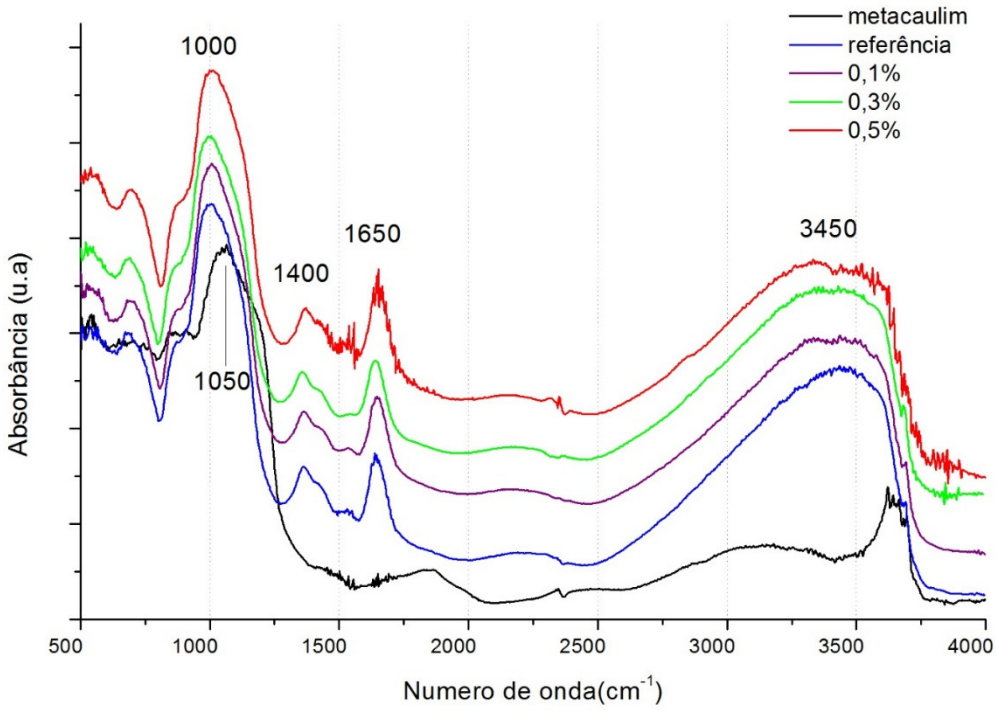


Figura 5.11 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativadas com KOH 10 mol/L.

Os valores médios de porosidade das pastas de referência e com adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio assim como as amplitudes dessas medidas são apresentadas na Figura 5.12. A avaliação da porosidade foi realizada após os 28 dias de cura das pastas. As pastas de referência e com 0,1% de peróxido apresentaram uma porosidade total de aproximadamente 37%, já utilizando adição de 0,3% de peróxido de hidrogênio se obteve 42% e com a adição 0,5% resultou numa porosidade total de 50%.

Observa-se que a porosidade aberta, fechada e total do material de referência e do material com 0,1% de peróxido são similares, assim como apresentado no item 5.2.

Constatou-se que ao se aumentar a molaridade da solução a porosidade fechada aumentou e a aberta diminuiu, isso ocorre pois segundo Novais *et al.,* 2016d o aumento da molaridade da solução aumenta a viscosidade da pasta dificultando a expansão das bolhas levando a produção de poros fechados. Contudo, assim como para as pastas produzidas com a utilização de 8 mol/L de KOH, utilizando uma

molaridade maior de 10 mol/L observa-se que a adição de peróxido de hidrogênio é eficaz para a o aumento da porosidade como evidenciado por Novais *et al.* (2016d).

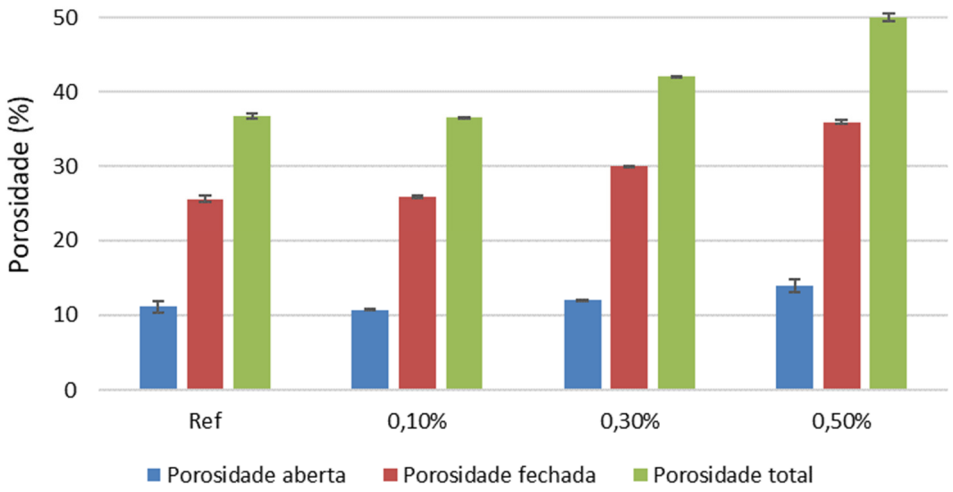


Figura 5.12 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de KOH 10 mol/L.

A Figura 5.13 apresenta os valores médios de densidade das pastas sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio e as amplitudes dessas medidas. A avaliação da densidade foi realizada após os 28 dias de cura.

Observa-se que a densidade da pasta de referência e com adição de 0,1% de peróxido são aproximadamente iguais o que pode salientar a ineficiência na liberação de oxigênio na pasta por essa adição, e também da vibração utilizada na pasta de referência para retirar bolhas de ar. A densidade das amostras de referência e com adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio é de aproximadamente 1,6 g/cm³, enquanto a pasta com maior adição de peróxido de hidrogênio (0,5%) apresenta uma densidade de 1,3 g/cm³ o que representa uma redução de 21% na densidade.

Comparando-se a densidade das pastas com a utilização de 10 mol/L de KOH com as que utilizaram 8 mol/L de KOH observa-se que a densidade de todas as pastas em que foi utilizada a solução ativadora de 10 mol/L é maior, quando observado cada tipo de pasta entre si. Isso ocorre devida a variação da viscosidade da pasta proporcionada pela alteração da molaridade da solução ativadora. Quanto menor a molaridade, menor a viscosidade e maior a expansão da pasta, além disso uma baixa molaridade

proporciona uma lenta e fraca geopolimerização, o que permite uma alta expansão das bolhas de oxigênio (NOVAIS *et al.* 2016d).

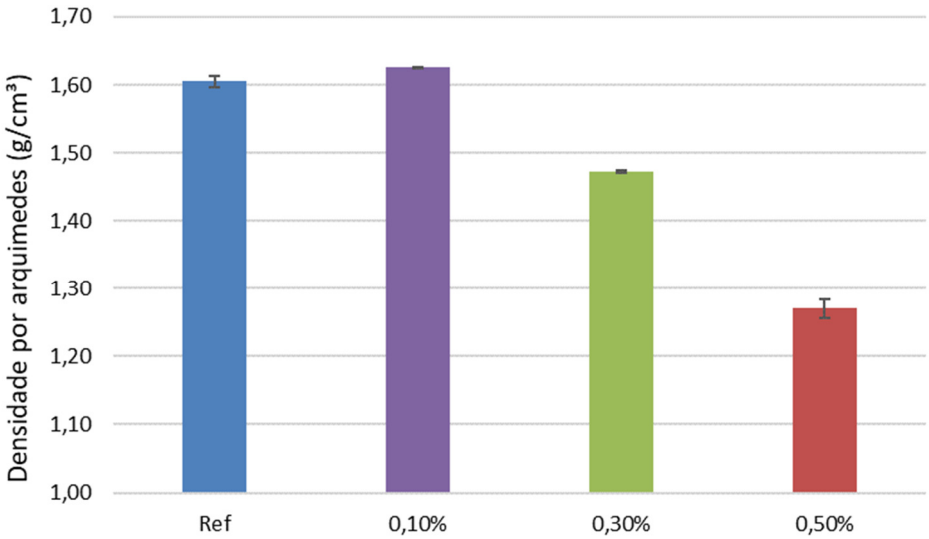


Figura 5.13 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio para pasta ativada com KOH 10 mol/L.

A Figura 5.14 apresenta os valores médios dos resultados de resistência à compressão em 3, 7 e 28 dias do material ativado alcalinamente com utilização da solução de 10 mol/L de KOH com as adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio e sem adição e também o erro relacionado a esses valores. Obteve-se resistência média aos 28 dias de 33 MPa para o material de referência, 31 MPa para a pasta com adição de 0,1%, 22 MPa para adição de 0,3% e 17 MPa para a pasta com adição de 0,5% de peróxido de hidrogênio.

Observa-se assim como no subitem 5.2.2 que há a mesma tendência de redução da resistência à compressão com adição do agente formador de poros como indicado pela literatura (DUCMAN *et al.,* 2016; NOVAIS *et al.,* 2016d, NOVAIS *et al.,* 2018). A máxima adição de peróxido de hidrogênio (0,5%) resultou no pior desempenho mecânico em todas as idades.

A resistência à compressão das pastas de referência e com 0,1% de peróxido apresentam pouca diferença aos 28 dias o que condiz com os resultados anteriores de porosidade e densidade.

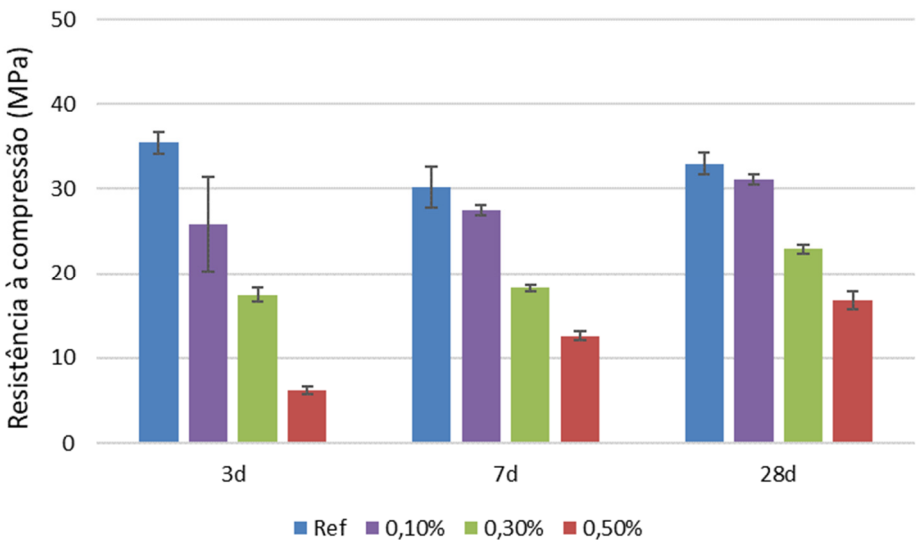


Figura 5.14 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idades de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de KOH 10 mol/L.

5.4. Caracterização das pastas geopolímero ativadas com NaOH 8 mol/L

5.4.1. Síntese

Nessa síntese foi utilizado o hidróxido de sódio e o silicato de sódio para a produção da solução alcalina ativadora. As proporções de material utilizado se mantiveram iguais, como apresentado no subitem 5.2.1 na Tabela 5.2. Porém essa alteração no tipo de cátion da solução alcalina provoca uma mudança nas razões molares das misturas que são apresentadas na Tabela 5.5. As razões molares são calculadas através da composição química de cada material utilizado na síntese.

Tabela 5.5 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de NaOH 8 mol/L

	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O
Ref	3,689	1,028	0,279	12,292
PH 1	3,689	1,028	0,279	12,323
PH 2	3,689	1,028	0,279	12,385
PH 3	3,689	1,028	0,279	12,447

A utilização de silicato de sódio na solução ativadora provoca um aumento da razão molar do SiO_2/Al_2O_3, de 2,39 no precursor para 3,689 na pasta. Dessa forma a

utilização do silicato faz com que a pasta fique com a razão molar indicada pelos autores Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudhary (2007) de 3,3 a 4,5, como mencionado no item 5.1 e subitem 5.2.1.

As razões molares do Na_2O/Al_2O_3 e Na_2O/SiO_2 foram de 1,028 e 0,279 respectivamente, enquanto a relação H_2O/Na_2O variou de 12,292 a 12,447. Todas relações também se mantiveram como indicadas pelos autores Davidovits e Sawyer (1985) e Khale e Chaudhary (2007), que também foram mencionadas no item 5.1 e subitem 5.2.1.

Quando se compara com as razões molares em que foi utilizado o potássio como cátion e a solução com 8 mol/L de KOH observa-se que com a utilização do sódio com a mesma molaridade obtém-se as razões molares: SiO_2/Al_2O_3, Na_2O/Al_2O_3 e Na_2O/SiO_2, mais altas e a relação H_2O/Na_2O consideravelmente mais baixa. Dessa forma observou-se durante moldagem uma pasta mais viscosa e mais dura.

5.4.2. Caracterização das pastas

As pastas endurecidas ativadas com a utilização de 8 mol/L de hidróxido de sódio sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 5.15. Através dessa figura é possível observar o aumento dos poros devido a adição de peróxido de hidrogênio

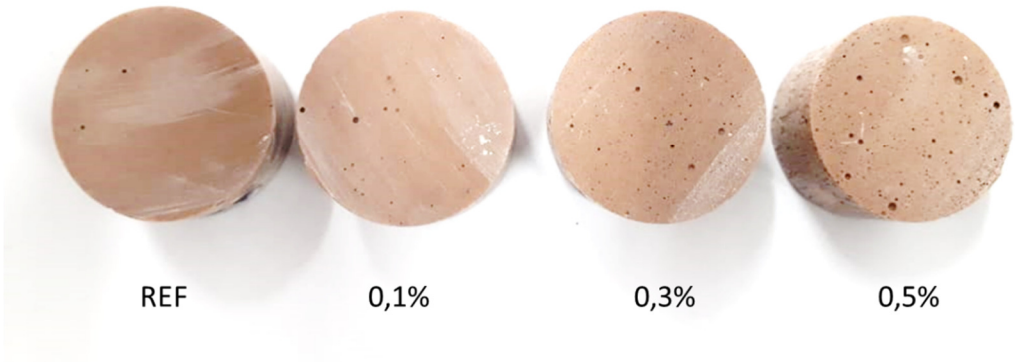


Figura 5.15 – Macroestrutura das pastas ativadas com NaOH 8 mol/L.

Os difratogramas do precursor metacaulim, e das pastas ativadas alcalinamente sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio são apresentados na Figura 5.16. A DRX foi realizada aos 28 dias de cura.

A análise da difração de raios - X é semelhante as dos itens e subitens anteriores (5.1, 5.2.2, 5.3.2) visto que o precursor metacaulim utilizado é o mesmo, dessa forma apresenta os mesmos picos cristalinos citados no item 5.1, os quais se repetem no material alcalinamente ativado. Da mesma forma alguns picos diminuíram de intensidade ou sumiram, demonstrando, aparentemente, um consumo de algumas fases cristalinas como explicado no item 5.2.2. Igualmente há a presença do halo amorfo em 2θ = 20°- 25° que se desloca para 2θ = 27° - 29°, o que é indício da amorficidade do material precursor e ativado, assim como da reação de geopolimerização formando novos compostos amorfos (PROVIS *et al.* 2005; DUXSON *et al.* 2007a; NOVAIS *et al*. 2016a).

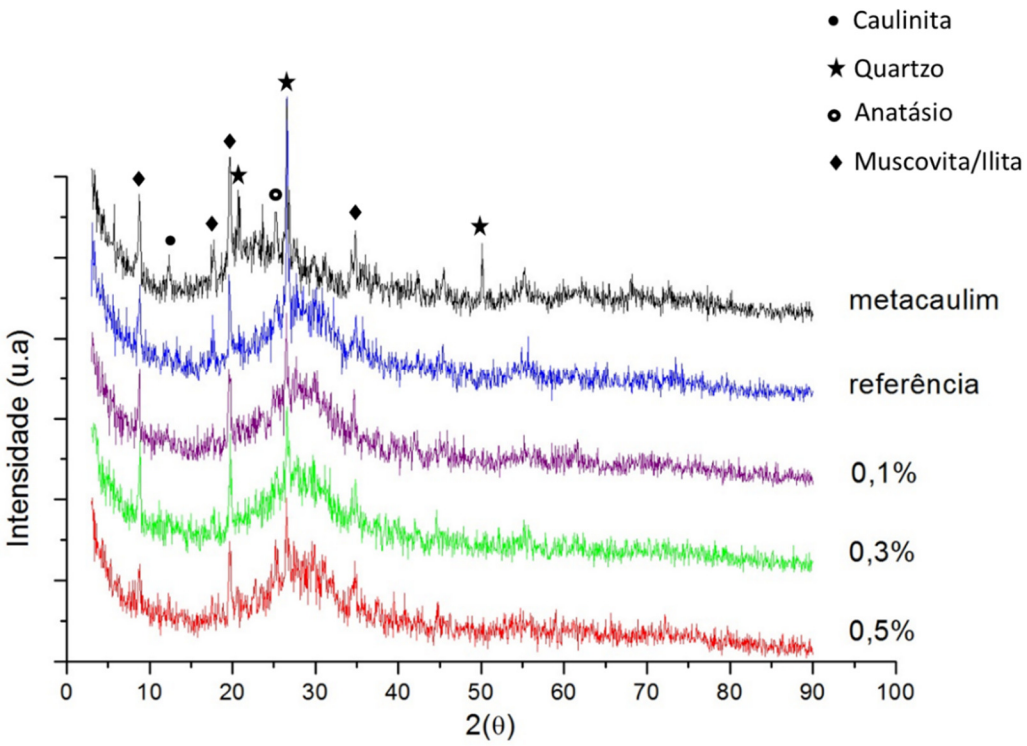


Figura 5.16 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando NaOH 8 mol/L.

A Figura 5.17 apresenta os espectros de FTIR da pasta referência e com as adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio ativados com a utilização de 8 mol/L de NaOH. As análises foram realizadas na idade de 28 dias.

O espectro obtido é semelhante ao apresentado no 5.2.2 e 5.3.2. Apresenta picos em 1650 e 3450 cm^{-1} nas pastas ativadas referentes a água de hidratação (CATAURO *et al.* 2015). Um pico em torno de 1400 cm^{-1} referente a carbonatação (CATAURO *et al.,* 2015), que como explicado por Gonçalves (2016) pode ocorrer devido a reação dos hidróxidos com o gás carbônico atmosférico.

Observa-se, assim como nos itens 5.2.2 uma banda em aproximadamente 1050 cm^{-1} no precursor metacaulim que representa, segundo Catauro (2015), vibração de estiramento assimétrico do Si-O-Si, entretanto nota-se que nas pastas alcalinamente ativadas, independentemente da adição de peróxido, há uma banda em aproximadamente 1010 cm^{-1} que representa segundo Catauro (2015) a vibração de estiramento da ligação Si-O-Al. Esse deslocamento representa a ocorrência de uma alteração na microestrutura durante a reação, formando novos produtos, que pode ser evidência da reação de geopolimerização (DAVIDOVITS, 2011).

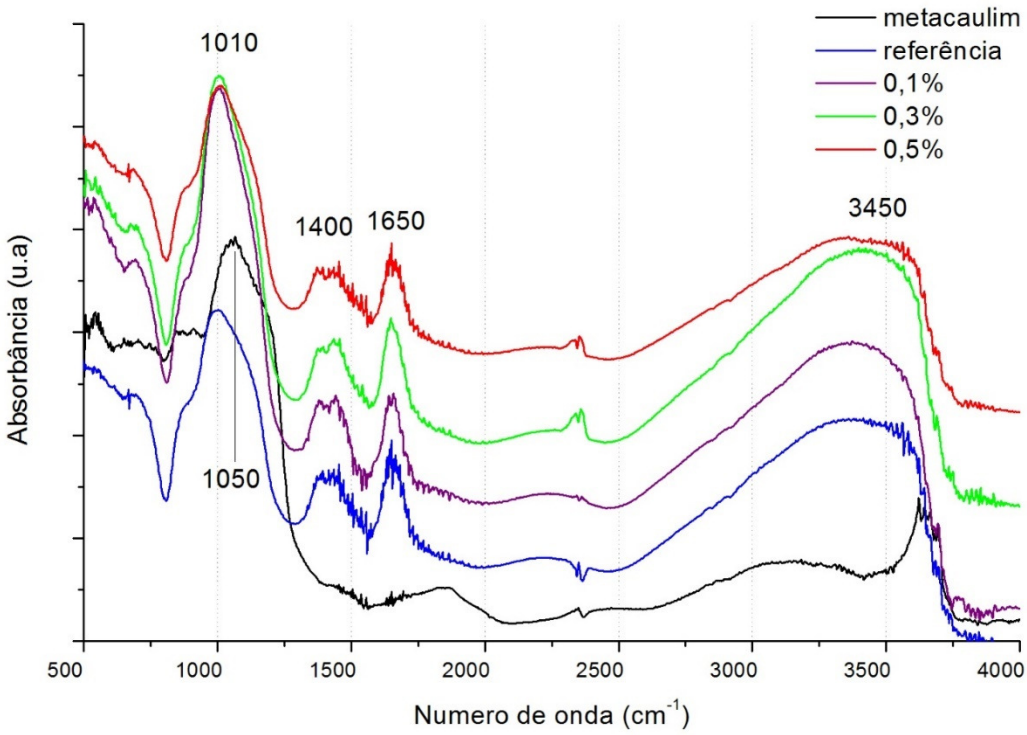


Figura 5.17 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativada com NaOH 8 mol/L.

A Figura 5.18 apresenta os valores médios de porosidade aberta, fechada e total das pastas com e sem as adições de peróxido de hidrogênio e as amplitudes dos erros

dessas medidas. O ensaio foi realizado após os 28 dias de cura. A porosidade total da pasta de referência e com adição de 0,1% de peróxido é de aproximadamente 25%. A adição de 0,3% produziu uma porosidade total de 32%, enquanto através da adição de 0,5% produziu-se 41% de porosidade.

Assim como as moldagens anteriores apresentadas nos subitens 5.2.2 e 5.3.2 o material de referência e com adição de 0,1% de peróxido apresentam a porosidade aberta, fechada e total similares. Como mostrado anteriormente isso pode ocorrer devido ao pouco O_2 liberado na pasta devido à baixa quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada ou a ineficiência da vibração utilizada nas pastas de referência para a eliminação de poros.

Observou-se o aumento da porosidade aberta, fechada e, consequentemente, a total com o aumento da adição de peróxido assim como observado por Novais *et al.* (2016d).

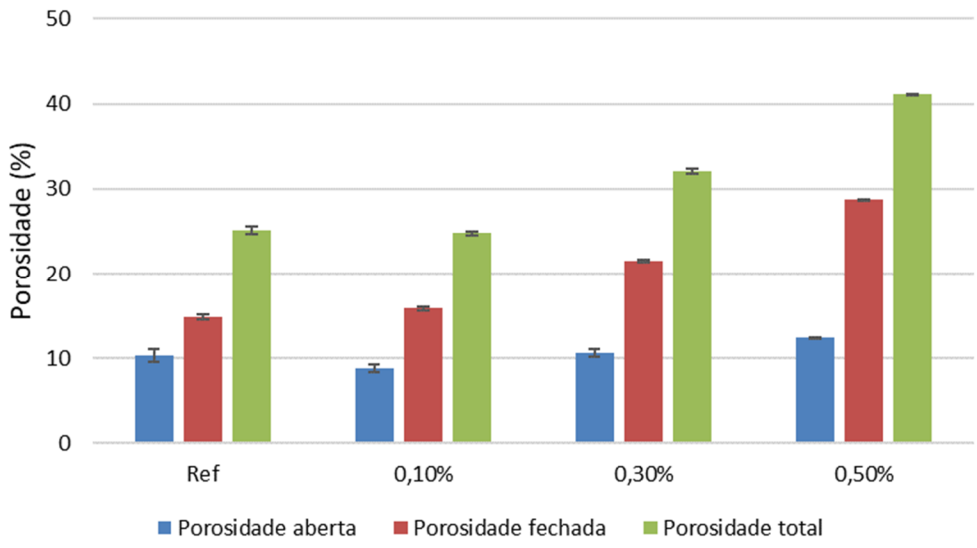


Figura 5.18 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 8 mol/L.

A densidade das pastas de referência e com adição de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 5.19. As densidades foram obtidas após a idade de 28 dias das amostras.

Observa-se que as densidades da pasta de referência e da pasta com adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio são semelhantes como esperado devido a porosidade total semelhante. Entretanto, nota-se que o aumento da quantidade de peróxido adicionado proporcionou o aumento de poros e consequente redução na densidade do material nas outras adições (NOVAIS *et al.,* 2016d). O geopolímero com adição de 0,3% apresentou uma densidade de 1,49 g/cm³, enquanto o geopolímero com adição de 0,5% de peróxido de hidrogênio apresentou a menor densidade, 1,28 g/cm³, uma redução de aproximadamente 21% em relação ao material de referência.

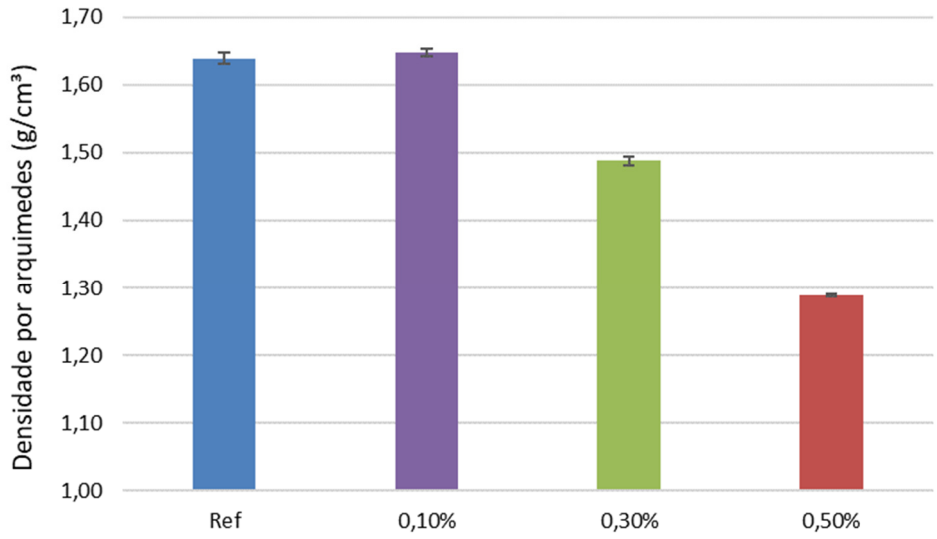


Figura 5.19 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 8mol/L.

Os valores médios de resistência a compressão aos 3, 7 e 28 dias das pastas de referência e com as diferentes adições de peróxidos de hidrogênio e as amplitudes dessas medidas são apresentadas na Figura 5.20. Observa-se que quanto maior a adição do agente formador de poros, peróxido de hidrogênio, maior a redução da resistência mecânica devido ao aumento dos poros na pasta (DUCMAN *et al.,* 2016; NOVAIS *et al.,* 2016d, NOVAIS *et al.,* 2018).

Nota-se que a resistência mecânica para as idades iniciais de 3 e 7 dias são semelhantes ou apresentam melhoria pequena, porém há um aumento da resistência mecânica aos 28 dias. A pasta de referência apresenta a melhor resistência mecânica em todas as idades, chegando a 43,4 MPa aos 28 dias. A pasta com adição de 0,5% de peróxido de hidrogênio apresenta a menor resistência em todas as idades,

apresentando aos 3 dias resistência de 20 MPa, entretanto aos 28 dias há uma melhoria da resistência que chega a 27,4 MPa.

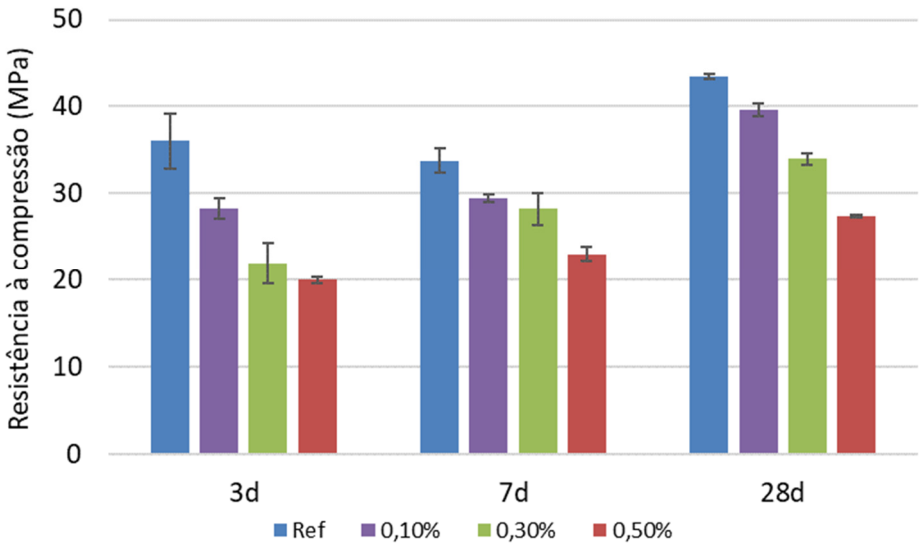


Figura 5.20 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idades de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de NaOH 8 mol/L.

5.5. Caracterização das pastas de geopolímero ativadas com NaOH 10 mol/L

5.5.1. Síntese

Nessa síntese foi utilizado como ativador alcalino a solução de hidróxido de sódio de molaridade 10 mol/L juntamente com o silicato de sódio. A proporção dos materiais se manteve como indicado na Tabela 5.2 do subitem 5.2.1. Entretanto o aumento da molaridade da solução altera as razões molares, como é indicado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Razões Molares da mistura com utilização da solução de NaOH 10 mol/L

	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/Al_2O_3	Na_2O/SiO_2	H_2O/Na_2O
Ref	3,689	1,113	0,302	11,089
PH 1	3,689	1,113	0,302	11,117
PH 2	3,689	1,113	0,302	11,174
PH 3	3,689	1,113	0,302	11,232

A razão SiO_2/Al_2O_3 se manteve a 3,689 assim como para a pasta em que se utilizou NaOH de 8 mol/L, como foi indicado no subitem 5.4.1. Entretanto o aumento da molaridade da solução provocou aumento na razão Na_2O/Al_2O_3 de 1,028 para 1,113, e na razão Na_2O/SiO_2 de 0,279 para 0,302, entretanto a razão molar H_2O/Na_2O diminui, se apresentando entre 11,089 a 11,232 nas diferentes pastas. Mesmo com as variações as razões molares se mantiveram como indicado pela literatura (DAVIDOVITS E SAWYER, 1985; KHALE E CHAUDHARY, 2007)

5.5.2. Caracterização das pastas

As pastas endurecidas ativadas com a utilização de 10 mol/L de hidróxido de sódio sem e com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio são apresentadas na Figura 5.21. Observa-se através da figura que há o aumento dos poros com a adição de peróxido de hidrogênio.

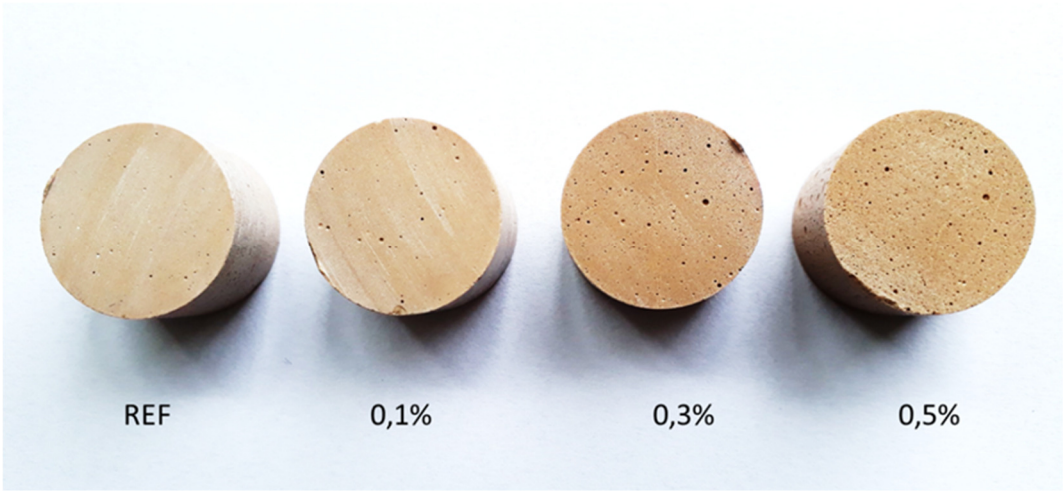


Figura 5.21 – Macroestrutura das pastas ativadas com NaOH 10 mol/L.

A Figura 5.22 apresenta os difratogramas das pastas ativadas alcalinamente com a utilização da solução de hidróxido de sódio a 10 mol/L sem e com as adições de peróxido de hidrogênio diluído. A DRX foi realizada aos 28 dias de cura o material.

Os difratogramas das pastas são semelhantes aos apresentados nos subitens anteriores 5.2.2, 5.3.2, 5.4.2, apresentam também os mesmos picos cristalinos de caulinita, quartzo, anatásio e muscovita/ilita também mencionados no item 5.1, que

mostra o DRX do precursor metacaulim na Figura 5.1. Também há evidencia do consumo de algumas fases cristalinas como também mostrado no item 5.2.2. Da mesma forma há a evidência do deslocamento do halo amorfo que se apresenta em 2θ = 20°- 25° no precursor e em 2θ = 27° - 29° em todas pastas, o que é indicativo da amorficidade do precursor e do material alcalinamente ativado e da reação de geopolimerização (PROVIS *et al.* 2005; DUXSON *et al.* 2007a; NOVAIS *et al.* 2016a).

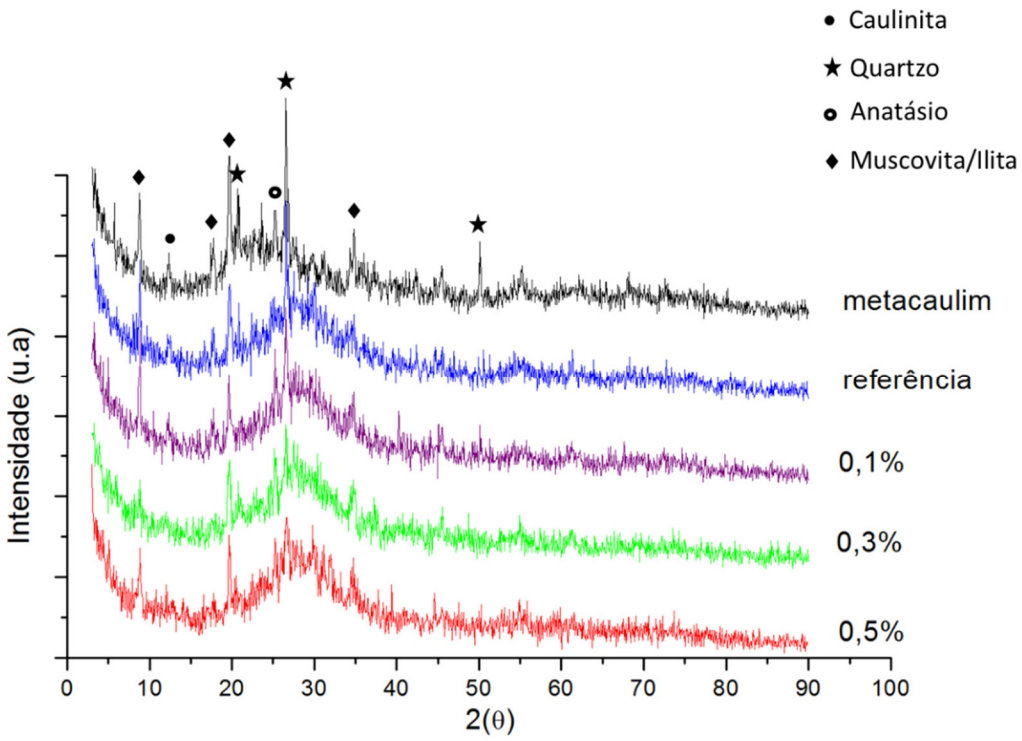


Figura 5.22 - Difratograma do metacaulim e das pastas ativadas alcalinamente usando NaOH 10 mol/L.

A Figura 5.23 apresenta os espectros de FTIR do precursor metacaulim e das pastas alcalinamente ativadas com 10 mol/L de NaOH sem e com as adições de peróxido de hidrogênio. O FTIR foi realizado aos 28 dias de cura do material.

Os espectros são semelhantes aos apresentados anteriormente no item 5.1 para o precursor e subitens 5.2.2, 5.3.2, 5.4.2 para as pastas, apresentando picos referentes a água de hidratação (3450 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}) e a carbonatação (1400 cm^{-1}) (CATAURO *et al.* 2015). Nota-se, também, o deslocamento da banda 1050 cm^{-1} no precursor metacaulim que representam segundo Catauro (2015) vibração de estiramento assimétrico do Si-O-Si, para, aproximadamente 1000 cm^{-1} em todas as pastas

alcalinamente ativadas, que indica segundo o mesmo autor a vibração de estiramento da ligação Si-O-Al, o que representa mudança na microestrutura, formando novos produtos, que pode ser evidência da geopolimerização (DAVIDOVITS, 2011).

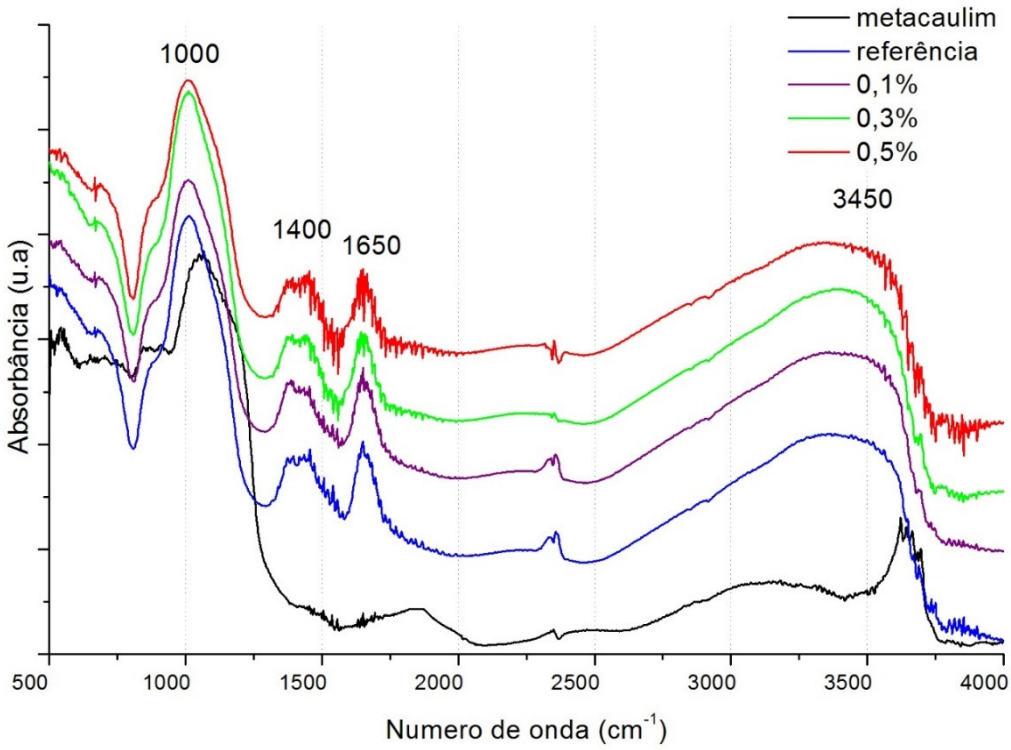


Figura 5.23 - Espectro de FTIR do precursor metacaulim e das pastas ativadas com NaOH 10 mol/L.

Os valores médias das porosidades aberta, fechada e total das pastas de referência e com as adições de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio e os erros relacionados a essas medidas são apresentadas na Figura 5.24. A análise foi realizada após os 28 dias de cura do material.

A pasta de referência e com adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio diluído apresentam a porosidade semelhante tanto aberta, fechada e, consequentemente, total, como já mostrado e explicado nos subitens anteriores (5.2.2, 5.3.2, 5.4.2). A porosidade total das pastas citadas anteriormente foi em torno de 25%, enquanto a pasta com adição de 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio apresentaram cerca de 31% e 39% de poros, respectivamente. Dessa forma, o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio aumentou a porosidade do material (MASI *et al.*, 2014, NOVAIS *et al.,* 2016d).

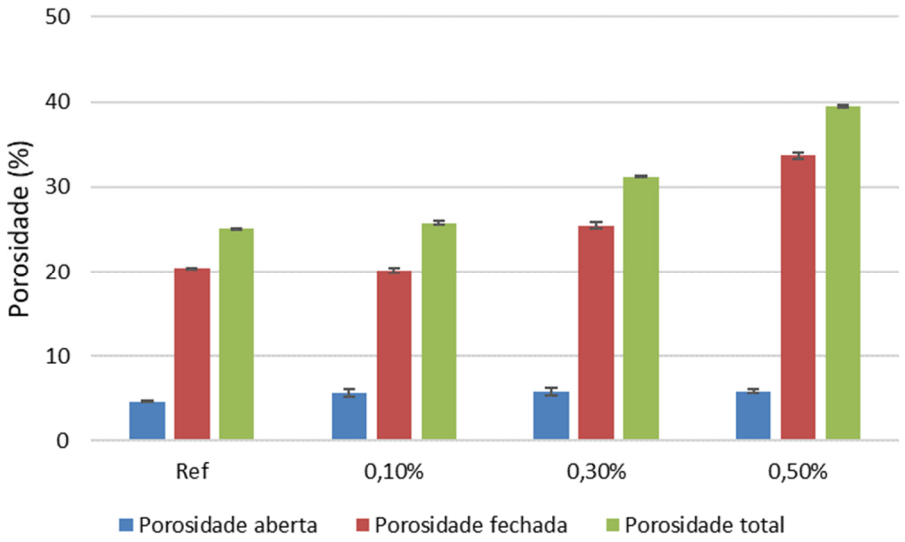


Figura 5.24 - Variação da porosidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas de NaOH 10 mol/L.

A Figura 5.25 apresenta os valores médios da densidade de todas as pastas, sem e com adição de peróxido de hidrogênio diluído e as amplitudes referentes a essas medidas. A análise foi realizada após os 28 dias de cura do material.

A densidade das pastas de referência e com 0,1% de peróxido de hidrogênio são semelhantes, em torno de 1,70 g/cm³, o que era esperado devido as porosidades semelhantes. Observa-se que o aumento da porosidade para as outras adições tiveram como consequência a redução da densidade, como previsto (NOVAIS *et al.,* 2016d). A pasta com adição de 0,3% de peróxido de hidrogênio apresentou uma densidade 1,58 g/cm³ e a adição de 0,5% reduziu a densidade para 1,39 g/cm³.

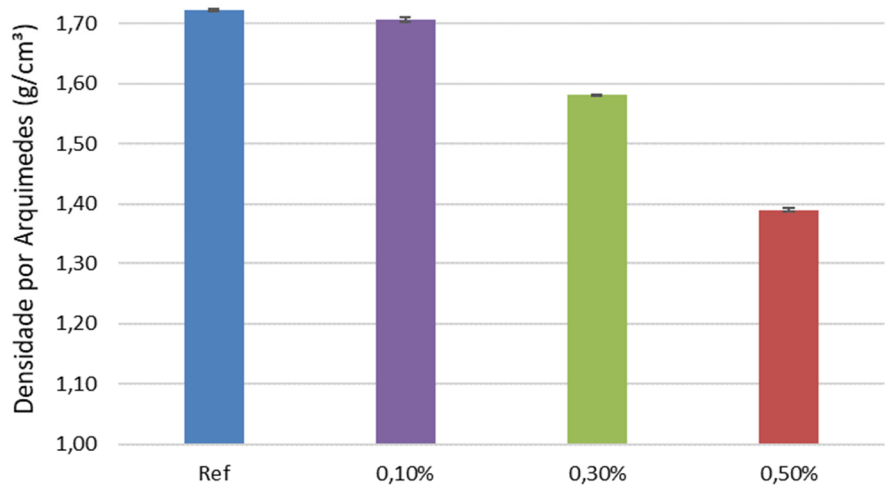


Figura 5.25 - Variação da densidade com as diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas pastas com NaOH 10 mol/L.

A Figura 5.26 apresenta os valores médios de resistência à compressão das pastas ativadas alcalinamente com adição de 0,1%, 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio para as idades de 3, 7 e 28 dias assim como a amplitude dos erros dessas medidas. Observa-se que a adição de peróxido de hidrogênio e consequente aumento de poros e redução da densidade provoca uma queda na resistência à compressão (DUCMAN *et al.,* 2016; NOVAIS *et al.,* 2016d, NOVAIS *et al.,* 2018).

Nota-se que a melhoria da resistência à compressão de 3 para 7 dias é pequena, entretanto aos 28 dias há melhoria significativa e todas as pastas apresentam aumento na resistência mecânica. A pasta de referência tem melhor resistência cerca de 37 MPa aos 28 dias, enquanto as pastas com adição de 0,3% e 0,5% de peróxido de hidrogênio aproximadamente 29 MPa de resistência à compressão. A pasta de referência e com adição de 0,1% apresentam nas primeiras idades resistência mecânicas semelhantes, o que é esperado devido a semelhança entre essas pastas na porosidade e na densidade.

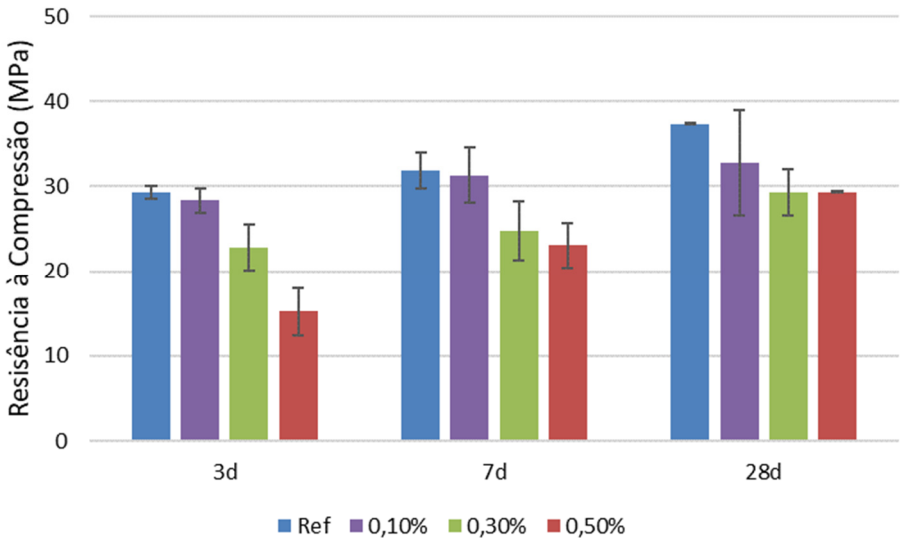


Figura 5.26 - Variação da resistência a compressão em todas diferentes adições de peróxido de hidrogênio nas idades de 3, 7 e 28 dias para as pastas com a utilização de solução ativadora de NaOH 10 mol/L.

5.6. Análise comparativa de resultados

5.6.1. Influência da molaridade

Segundo Novais *et al*. (2016d) a molaridade da solução ativadora de NaOH assim como a relação sólido/líquido ou o agente formador de poros não alteram a composição mineralógica do geopolímero. Além disso Provis *et al.,* (2005) e Provis (2006) afirmam que independentemente da fonte de aluminossilicatos utilizada, do tipo ativador alcalino e sua concentração ou das condições de cura o halo amorfo característico do geopolímero está sempre presente em torno de $2\theta = 27° - 29°$. Isso explicaria a semelhança entre o DRX do material ativado tanto com 8 mol/L de KOH ou NaOH quanto com 10 mol/L de KOH ou NaOH. Entretanto, segundo Yuan *et al.* (2016), o aumento da concentração do álcali K^+ aumenta a intensidade do pico no halo amorfo. Também Zhang *et al.* (2012b) sugere que o aumento da molaridade da solução alcalina, consequente aumento do álcali Na^+, aumenta a intensidade do pico do halo amorfo, o que implicaria no aumento da formação do gel geopolimérico. Yuan *et al.* (2016) afirmam que quanto maior o teor de álcalis mais completa é a polimerização. Entretanto esse aumento da intensidade do pico é imperceptível nas Figura 5.4 e Figura 5.16 em comparação com as Figura 5.10 e Figura 5.22, respectivamente.

Em relação ao FTIR, segundo Bondar *et al.* (2011), o aumento da concentração de álcali causa um deslocamento para menor energia da banda do infravermelho referente a vibração de estiramento assimétrica da ligação T-O-Si (sendo T, Al ou Si), o que pôde ser observado tanto para KOH 8 mol/L e 10 mol/L (Figura 5.5, Figura 5.11) quanto para 8 e 10 mol/L de NaOH (Figura 5.17, Figura 5.23). O aumento da molaridade da solução, consequente aumento da concentração de K^+ ou Na^+, causou o deslocamento da banda de 1010 cm^{-1} na pasta ativada utilizando 8 mol/L de KOH ou NaOH, para 1000 cm^{-1} na pasta ativada com 10 mol/L de KOH ou NaOH.

Segundo Novais *et al.* (2016d), as pastas de menor molaridade têm maior expansão quando comparado as de maior molaridade. Isso pode ser explicado pois as pastas produzidas com solução alcalina de baixa molaridade apresentam baixa viscosidade e uma geopolimerização mais fraca e lenta, permitindo uma maior expansão das bolhas de oxigênio. Por outo lado, a utilização de soluções de maior molaridade traz uma maior viscosidade provocando uma reação de geopolimerização mais intensa e

consequentemente uma menor expansão das bolhas de oxigênio produzindo mais poros fechados. Dessa maneira a porosidade e a densidade do material são influenciadas pela variação da molaridade. Altas molaridades produzem material com menor quantidade de poros no total, porém com mais poros fechados e maior densidade que quando utilizado baixas molaridades, o que pode ser visto tanto para a porosidade quanto para a densidade nos subitens 5.2.2, 5.3.2 para as soluções de KOH, e nos subitens 5.4.2 e 5.5.2 para as soluções de NaOH.

Segundo Torres-Carrasco e Puertas (2015) o aumento da concentração do ativador provoca um crescimento da resistência mecânica devido a maior concentração de álcalis assim como um alto pH, que segundo Novais et al. (2016d) propicia maior dissolução das fontes de aluminossilicato. Entretanto altas concentrações de álcalis podem inibir o processo de geopolimerização, levando a uma precipitação antecipada de aluminossilicato, induzindo a perda de resistência mecânica (YUAN et al., 2016). Bondar *et al.* (2011) afirma que a tentativa de melhorar a resistência mecânica através do aumento da concentração de álcali não é recomendada tanto pelo ponto de vista econômico quanto devido as propriedades. Observa-se que o aumento da molaridade da solução de hidróxido levou a uma queda na resistência à compressão, independentemente do tipo de ativador utilizado, como pode ser observado na Figura 5.27 para os corpos de prova de referência.

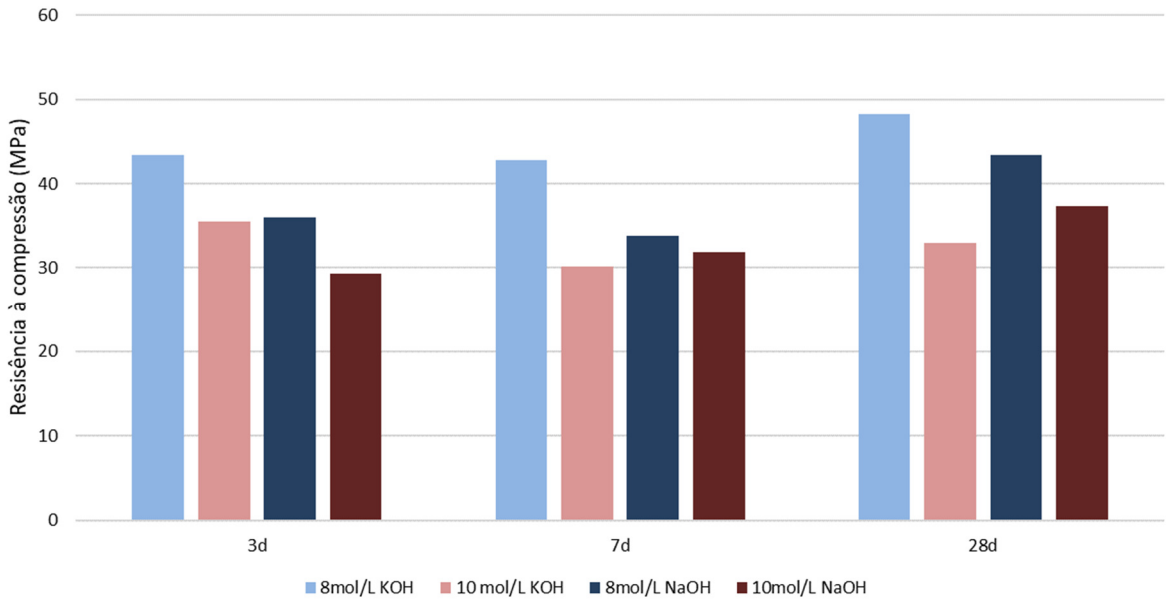


Figura 5.27 – Variação de resistência mecânica do corpo de prova de referência para cada tipo de ativador (KOH e NaOH) e molaridade (8 e 10 mol/L).

5.6.2. Influência do tipo de ativador alcalino

Não foi observado alteração nos gráficos DRX devido a utilização de potássio ou sódio como ativador alcalino. Como mencionado no item 5.6.1, o tipo de ativador alcalino não altera a composição mineralológica do geopolímero, assim como a característica principal do DRX apresentada por esse material: halo amorfo centrado em $2\theta = 27° - 29°$ (PROVIS, 2006). Aparentemente a mudança do tipo de ativador alcalino não causou alteração no padrão do FTIR.

Observa-se que para as pastas ativadas com a utilização do sódio a porosidade foi menor e a densidade maior (Figura 5.18, Figura 5.19, Figura 5.24, Figura 5.25) quando comparada as pastas ativadas com o potássio (Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.12, Figura 5.13), isso pode ter ocorrido devido as razões molares H_2O/M_2O (sendo M, K ou Na) para utilização do sódio serem menores (Tabela 5.5, Tabela 5.6), o que tem relação direta com a viscosidade da pasta. Segundo Novais *et al.* (2016d), quanto maior a viscosidade menor a expansão dos poros, o que diminuiu o efeito da coalescência, diminuindo a porosidade e aumentando a densidade do material.

Segundo Bondar *et al.* (2011) o hidróxido de potássio (KOH) utilizado como ativador alcalino sempre propicia melhores resistência mecânicas em condições de cura a temperatura ambiente quando comparado ao hidróxido de sódio (NaOH). Observa-se que tal afirmação pôde ser comprovada observando a maioria dos resultados de resistência mecânica das pastas de mesma molaridade, 8 mol/L de KOH (Figura 5.8) e NaOH (Figura 5.20), 10 mol/L de KOH (Figura 5.14) e NaOH (Figura 5.26), nas quais nota-se que o hidróxido de potássio propicia melhor resistência, apesar de apresentar maior porosidade. Entretanto como apresentado na Figura 5.27 para os corpos de prova de referência utilizando 10 mol/L de KOH ou NaOH a utilização do hidróxido de sódio levou a melhores resultados aos 7 e 28 dias. Stevenson e Sagoe-Crentsil (2005) obteve melhores resultados de resistência utilizando Na como ativador alcalino. Segundo Liew *et al.* (2016) a utilização do sódio pode propiciar melhores resistências, pois os íons Na^+ são mais ativos em reações alcalinas, resultando em uma melhor dissolução. Entretanto, assim como Bondar *et al.* (2011), Lizcano *et al.* (2012), atribui ao potássio melhores resultados de resistência à compressão, pois o potássio permite a formação de uma estrutura mais homogênea e propicia melhor desempenho mecânico.

5.6.3. Influência da adição de peróxido

Observa-se nos gráficos de DRX (Figura 5.4, Figura 5.10, Figura 5.16, Figura 5.22) a adição de peróxido de hidrogênio diluído não influenciou na composição mineralológica dos geopolímeros produzidos, como observado por Novais et al. (2016e), além disso a presença do halo amorfo indica a ocorrência da reação de geopolimerização em todas as adições. Os resultados do FTIR também não foram alterados com a adição do peróxido de hidrogênio como agente formador de poros.

A adição de peróxido de hidrogênio afeta a porosidade produzida (NOVAIS *et al.* 2016e), além de controlar o volume, área e número de poros (NOVAIS et al., 2016a). Observou-se que o aumento da quantidade de peróxido levou ao aumento da porosidade em todas as situações, como mostrado nas Figura 5.6, Figura 5.12, Figura 5.18 e Figura 5.24. O material de referência e com adição de 0,1% de peróxido apresentou, em praticamente todas condições, porcentagens similares em relação tanto a porosidade aberta, fechada quanto total, o que pode ter ocorrido devido à pouca liberação de O_2 na pasta devida a baixa quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada. Há a possibilidade, também, da utilização de vibração na pasta de referência ter sido um recurso inapropriado para a retirada das bolhas presentes ou até mesmo ter sido responsável pelo aumento de poros na pasta.

O aumento na concentração do peróxido de hidrogênio resulta na diminuição da resistência à compressão (MASI *et al*., 2014), tal fato pode ser observado nas Figura 5.8, Figura 5.14, Figura 5.20 e Figura 5.26. Segundo Novais *et al.* (2016a) é possível adaptar a resistência mecânica do material de acordo com a aplicação requerida através do controle da adição de peróxido de hidrogênio.

6 CONCLUSÃO

As pastas produzidas, quaisquer que sejam os materiais utilizados, hidróxidos e silicatos, ou a quantidade de peróxido de hidrogênio diluído adicionado, apresentaram adequada relações molares dos constituintes, como indicado pela literatura. Observou-se fases cristalinas no precursor metacaulim referentes a resíduos existentes no material (quartzo, anatásio, muscovita/ilita) e também à má calcinação (caulinita). Algumas fases cristalinas encontradas no precursor estão presentes nas pastas ativadas, outras, como a caulinita e o quartzo, foram, aparentemente, parcialmente consumidas após a ativação alcalina.

As análises de DRX e FTIR, independentemente da adição de peróxido de hidrogênio, permitiram concluir que tanto a utilização de KOH quanto de NaOH resultou na ativação alcalina das pastas. Observou-se nos resultados de DRX de todas as pastas o deslocamento do halo difuso para aproximadamente $2\theta \approx 27\text{-}29º$, o que é indicativo de geopolimerização e formação de novas fases amorfas. Na análise das bandas de absorção no infravermelho (FTIR) observou-se o deslocamento dos picos em 1050 cm^{-1} no precursor metacaulim, para 1000 - 1010 cm^{-1}, nas pastas ativadas, que ocorre devido a reorganização dos tetraedros AlO_4 ou SiO_4 durante a reação de geopolimerização.

Os hidróxidos de potássio e sódio utilizados foram eficientes para a ativação alcalina com vistas a reação de geopolimerização como foi constatado através do DRX e do FTIR. Entretanto observa-se a partir da análise de resultados que o potássio propicia melhor resistência mecânica da pasta em comparação as pastas com a utilização de sódio, contudo a utilização do sódio leva a resistências mecânicas satisfatórios para a utilização na engenharia civil. Além disso as pastas de potássio propiciam misturas com maior razão H_2O/M_2O, o que gerou pastas menos viscosas e de mais fácil trabalhabilidade. A menor viscosidade impactou na densidade da pasta e na capacidade de produção de poros. Dessa forma as pastas produzidas com a utilização de potássio apresentaram maior quantidade de poros e consequentemente menor densidade, quando comparado as pastas ativadas com a utilização do hidróxido de sódio e silicato de sódio.

A utilização de KOH ou de NaOH de 8 mol/L propiciou menor densidade e maior produção de poros, isso se deve a menor molaridade da solução e consequentemente pastas menos viscosas, o que produz um material menos denso e permite a maior expansão das bolhas. Como observado, nas pastas ativadas com 10 mol/L de hidróxido a quantidade de poros fechados foi maior em relação as pastas de 8 mol/L, pois a maior viscosidade inibe o efeito da coalescência, diminuindo a interconexão dos poros. Além do mais, a utilização de solução de menor molaridade propiciou melhor resistência à compressão, mesmo com o aumento da porosidade. O que pode ter ocorrido devido as altas concentrações de álcalis nas pastas ativadas com a utilização de solução de 10 mol/L, o que inibe o processo de geopolimerização, causando uma perda de resistência mecânica.

A utilização de peróxido de hidrogênio diluído foi eficaz para a produção de poros. O aumento da adição propicia o aumento na porosidade e queda na densidade das pastas. Notou-se semelhança nas pastas de referência e produzidas com a adição de 0,1% de peróxido de hidrogênio, isso pode ter ocorrido devido ao pouco oxigênio liberado nas pastas com adição de 0,1% ou, também, devido a utilização da vibração nas pastas de referência como método de retirada de bolhas. Tal método pode ter sido insuficiente, ou até mesmo ter contribuído para o aumento dos poros no material. A expansão das pastas (densidade e porosidade) foi controlada, principalmente, pelo agente formador de poros e pela molaridade da solução ativadora.

O aumento da adição de peróxido acarretou a diminuição na resistência mecânica do material, entretanto todas as pastas apresentaram resistência à compressão satisfatória aos 28 dias. Apesar de ter sido eficiente na produção de poros, o peróxido de hidrogênio utilizado através de pequenas adições propicia, principalmente, a formação de poros fechados. A falta de interconexão entre os poros diminui a variabilidade de aplicação do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARENGA, C. B. C. S. **Síntese e caracterização de geopolímeros à base de metacaulim e micropartículas de vidro soda-cal**. 78f. 2018. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

ABDOLLAHNEJAD, Z., PACHECO-TORGAL F., T. FÉLIX, T., ET AL. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam, **Construction Building Materials**, v. 80, p. 18–30, 2015.

AGUILAR, R. A.; DÍAZ O. B.; GARCÍA, J. E. Lightweight concretes of activated metakaolin-fly ash binders, with blast furnace slag aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1166–1175, 2010

BAI, C., COLOMBO, P. High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. **Ceramics International.** v.43 (2), p.2267–2273, 2017.

BAI, C., COLOMBO, P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. **Ceramics International**. v. p. 2018

BAJARE, D., BUMANIS, G., KORJAKINS A. New porous material made from industrial and municipal waste for building application. **Material Science**, v. 20 (3), p. 333–338, 2014.

BENEZET, J. C.; BENHASSAINE, A. The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powder. **Powder Technology**, v.103, n.1, p.26-29, 1999.

BÖKE, N., BIRCH, G. D., S.M. NYALE, S. M., ET AL. New synthesis method for the production of coal fly ash-based foamed geopolymers. **Construction Building Materials**, v.75, p. 189–199, 2015.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, N. B; HASSANI, N; RAMEZANIANPOUR, A. Effect of type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cement and Concret Composites**, v. 33, p. 251-260, 2011.

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

BUMANIS, G., VITOLA, L., BAJARE, D., ET AL., Impact of reactive SiO_2/Al_2O_3 ratio in precursor on durability of porous alkali activated materials. **Ceramics International**, v. 43 (7), p. 5471–5477, 2017.

CATAURO, M.; PAPALE, F.; LAMANNA, G.; BOLLINNO, F. Geopolymer/PEG Hybrid Materials Synthesis and Investigation of the Polymer Influence on Microstructure and Mechanical Behavior. **Materials Research**, v.18, n.4, p. 698-705, 2015.

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

DAVIDOVITS, Joseph; SAWYER, James L. **Early high-strength mineral polymer**. U.S. Patent n. 4.509.985. 9 abr. 1985.

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

DAVIDOVITS, J. “Properties of Geopolymeric Cements”, Proceedings of the **First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, Kiev, Ukraine, p. 131-149, 1994.

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

DAVIDOVITS, J. **Geopolymers – chemistry and applications**. 3. ed. In: Institute Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2011.

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

DUCMAN, V.; KORAT. L. Characterization of geopolymer fly-ash based foams obtained with the addtion of Al poder or H_2O_2 as foaming agents. **Materials Charactrization**. v. 113, p. 207-213, 2016

DUXSON, P. **The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers**. 2006. 390 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculty of Engineering, The University of Melbourne, 2006

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

DUXSON, P., MALLICOAT, S.W., LUKEY, G.C., KRIVEN, W.M., VAN DEVENTER, J.S.J. 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.

FELIZARDO, V.; NANDI, V. S.; DONADEL, K.; NOVAIS, R. LABRINCHA, J.; ZACCARON, A. Desenvolvimento de geopolímeros de baixa condutividade térmica. **Revista Matéria**, v. 21, p. 429-436, 2016

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure, **Microporous Mesoporous Materials**. v. 86, p. 207–214, 2005.

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

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

GONÇALVES, D.K. **Síntese e caracterização de cimentos geopoliméricos comerciais**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

HAJIMOHAMMADI, A., TUAN, NGOA T., MENDISA, P., NGUYENA, T., KASHANIA, A., VAN DEVENTER, J. S. J. Pore characteristics in one-part mix geopolymers foamed by H2O2: The impact of mix design. **Materials & Design**, v. 130, p. 381-391, 2017

HLAVÁČEK, P., ŠMILAUER, V., ŠKVÁRA, F., et al. Inorganic foams made from alkali-ctivated fly ash: mechanical, chemical and physical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35 (2), p. 703–709, 2015.

HENON, J.; ALZINA, A.; ABSI, J.; SMITH, D. S.; ROSSIGNOL, S. Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect. **Ceramics Internactional**, v. 38, p. 77-84, 2012

HO, S. T., HUTMACHER, D. W. A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds. **Biomaterials**. v. 27, p. 1362-1376, 2006

KE, X.; BERNAL, S. A.; YE, N.; PROVIS, J. L.; YANG, J. One-part geopolymers based on thermally trated red mud/NAOH blends. **Journal American Ceramic Society**, v. 98, 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.

KOLOUSEK, D.; Brus, J.; Urbanova, M.; Andertova, J.; Hulinsky, V.; Vorel, J. Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers. **Journal Materials Science**, v. 42, p. 9267–9275, 2007

KRIVENKO, P. Alkali-Activated Aluminosilicates: past, present and future. **Chemické Listy**, v. 102, p. s265-s277, 2008.

ŁACH, M., KORNIEJENKO, K., MIKUŁA, J. Thermal Insulation and Thermally Resistant Materials Made of Geopolymer Foams. **Procedia Engineering,** v. 151, p. 410-416, 2016

LIEW, Y-M.; HEAH, C-H.; MOHD, M. A. B.; KAMARUDIN, H. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595–629, 2016.

LIU, Y., LEI, S., LIN M., LI, Y. YE, Z., FAN, Y. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin. **Aplied Clay Science**., v. 143, p. 159–167, 2017.

LIZCANO, M.; KIM, H. S.; BASU, S.; RADOVIC, M. Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 2607-2616, 2012

MASI, G., RICKARD, W. D. A., LES VICKERS, BIGNOZZI, M. C., VAN RIESSEN, A. A comparison between different foaming methods for the synthesis of lightweight geopolymers. **Ceramics International**, v. 40, p. 13891-13902, 2014

MELO, L. G. DE A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. [s.l.] 2011. 184f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro., 2011.

MORAIS, A. S. C.; VIEIRA, C. M. F.; RODRIGUEZ, R. J. S.; MONTEIRO, S. N.; CANDIDO, V. S.; FERREIRA, C. L. Fluorescent lamp glass waste incorporation into clay ceramic: a perfect solution. **The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 68, N. 9, 2016

NGUYEN,T. T; BUI, H. H.; TUAN D. NGO, T. D.; NGUYEN, G. D. Experimental and numerical investigation of influence of air-voids on the compressive behaviour of foamed concrete, **Materials and Design**, v. 130, p. 103-119, 2017

NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Waste glass from end-of-life fluorescent lamps as raw material in geopolymers. **Waste Management**, v. 52, p. 245-255, 2016a

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Porous biomass fly ash-based geopolymers with tailored termal conductivity. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 99-107, 2016b

NOVAIS, R. M.; BURUBERRI, L. H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths lead adsorption from wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 631-640, 2016c

NOVAIS R. M., ASCENSÃO G., BURUBERRI L. H., SENFF L., LABRINCHA J. A. Influence of blowing agente on the fresh – and hardened – state properties of lightweight geopolymers. **Materials and Design**, v. 108, p. 551-559, 2016d

NOVAIS, R. M., BURUBERRI, L.H., SEABRA, M. P., BAJARE, D., LABRINCHA, J. A. Novel porous fly ash-containing geopolymers for pH buffering applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 395-404, 2016e

NOVAIS, R. M., ASCENSÃO, G., DAVID M. TOBALDI, D. M., SEABRA, M. P., LABRINCHA, J. A. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 783-794, 2018.

OLAWALE M. D. Syntheses, Characterization and Binding Strength of Geopolymers: A Review. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 2, n. 6, p. 185-193, 2013

OSÓRIO, P. **Concepção de um Saferoom Anti-Tornado em Betão Geopolimérico**. 2006. 204 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Do Minho. Guimarães, Portugal, 2006

PALMERO, P.; FORMIA, A.; ANTONACI, P.; et al. Geopolymer technology for application oriented dense and lightened materials. Elaboration and characterization. **Ceramics International,** v. 41 (10), p. 12967–12979, 2015.

PALOMO, A; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M;T. Alkali-activated fly ashes A cement for the future, **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323 – 1229, 1999.

PALOMO, A.; ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline activation of fly ashes. A 29Si NMR study of the reaction products, **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p. 1141–1145, 2004.

PALOMO, A., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., KOVALCHUK, G. Some key factors affecting the alkali activation of fly ash, in: **2nd International Symposium of Non-Traditional Cement and Concrete**. Brno, Czech Republic, 2005

PALOMO, A.; KRIVENKO, P.; GARCIA-LODEIRO, I.; KAVALEROVA, E.; MALTSEVA, O.; FERNANDEZ-JIMENEZ, A. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. **Materiales Construcción**, v. 64 [315], 2014

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

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

PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chem. Mater**. v. 17, p.3075-3085, 2005.

PROVIS, J. L. **Modelling the formation of Geopolymers**. 2006. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia Química e Biomolecular. Universidade de Melbourne. 2006.

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

PROVIS, J. L. Geopolymeros and others álcali activated materials: why, how and what? **Materials and Structures**, v. 47, p. 11-25, 2014

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali Activated Materials: State of the Art** Report. RILEM TC 224-AAM. Springer, 2014

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

PRUD'HOMME, E.; MICHAUD, P.; JOUSSEIN, E.; CLACENS, J. –M.; ROSSIGNOL, S. Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.357, p. 1270-1278, 2011a

PRUD'HOMME, E.; MICHAUD, P.; JOUSSEIN, E.; CLACENS, J. M.; ARII-CLACENS, S.; SOBRADOS, I.; PEYRATOUT, C.; SMITH, A.; SANZ, J.; ROSSIGNOL, Structural characterization of geomaterial foams – Thermal behavior. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 3637-3647, 2011b

PRUD'HOMME, E., JOUSSEIN, E., ROSSIGNOL, S. Use of silicon carbide sludge to form porous alkali-activated materials for insulating application, **Eur. Phys. J. Spec. Top**, v. 224 (9), p. 1725–1735, 2015

SANTOS, F. M. A.; SILVA, J. V., Gonçalves, D. K. C., AGUILAR M. T. P. Análise macroestrutural de espuma geopolimérica obtida com adições de silício metálico, alumínio metálico e peróxido de hidrogênio. In: 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado. **Anais**. p. 1766 – 1775, 2017.

SEVERO, C. G. S.; LIRA, B. S.; COSTA, D. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A. Ativação alcalina de resíduos minerais com NaOH. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p. 106-109, 2013a

SEVERO, C. G. S.; COSTA D. L.; BEZERRA, I. M. T; MENEZES R.R.; NEVES G. A. Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8.2, p.55-67, 2013b

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.

SINDICATO Nacional da Indústria do Cimento - SNIC. Resultados Preliminares. Disponível em: <http://www.snic.org.br/>. Acesso em: 07 de janeiro/2019.

SUPINO, S.; MALANDRINO, O.; TESTA, M.; SICA, D. Sustainability in the EU cement industry: the Italian and German experiences. **Journal of Cleaner Production**. (2016), V. 112, p. 430-442, 2016

STEVENSON, M.; SAGOE-CRENTSIL, K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 2023-2036, 2005.

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

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

TORGAL, F.P.; GOMES, J.P. C., JALALI, S. Ligantes Geopoliméricos: Uma Alternativa ambiental ao Cimento Portland no contexto da economia do carbono. **Revista APEB**, mai. 2005.

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.; BRICE, D. G. Chemical Research and Climate Change as Drivers in the commercial adoption of alkali activated materials. **Waste Biomass Valor**, v. 1, p. 145-155, 2010

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

YE, N.; YANG, J.; LIANG, S.; HU, Y.; HU, J.; XIAO, B.; HUANG, Q. Synthesis and strength optimization of one-part geopolymer based on red mud. **Construction and Building Materials**, v. 111, p.317-325, 2016

YUAN, J., HE, P., JIA, D., YANG, C. ZHANG, Y., YAN, S., YANG Z., DUAN, X, WANG, S, ZHOU, Y. Effect of curing temperatura and SiO2/K2O molar ratio on the performance of metakaolin-based geopolymers. **Ceramics International**, 2016

YUN-MING, L.; CHENG-YONG, H.; LI, L-Y.; JAYA, N. A.; ABDULLAH, M. M. A. B.; JIN, T. S.; HUSSIN, K. Formation of one-part-mixing geopolymers and gepolymer ceramics from geopolymer powder. **Construction and Building Materials**, v.156, p. 9-18, 2017

ZHANG, J.; PROVIS, J. L.; FENG, D.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymers for immobilization of Cr^{6+}, Cd^{2+}, and $Pb^{2+.}$ **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 587-598, 2008

ZHANG, Z., WANG, H., PROVIS, J. L. Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials,** v. 1, n. 4, p. 154–166, 2012a

ZHANG, Z.; WANG, H.; PROVIS, J. L.; BULLEN, F.; REID, A.; ZHU, Y. Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide. **Thermochimica Acta**, v. 539, p. 23– 33, 2012b.

ZHANG, Z.; PROVIS, J. L.; REID, A.; WANG, H. Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. **Construction and building Materials**, v. 56, p.113-127, 2014