

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS – MESTRADO

LUIZ CEZAR MIRANDA DE LIMA JUNIOR

O USO DO VIDRO RECICLADO COMO PRECURSOR DE SISTEMAS
CIMENTANTES GEOPOLIMÉRICOS

PONTA GROSSA

2016

LUIZ CEZAR MIRANDA DE LIMA JUNIOR

O USO DO VIDRO RECICLADO COMO PRECURSOR DE SISTEMAS
CIMENTANTES GEOPOLIMÉRICOS

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre no Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

L732 Lima Junior, Luiz Cezar Miranda de
 O Uso do vidro reciclado como precursor
 de sistemas cimentantes geopoliméricos/
 Luiz Cezar Miranda de Lima Junior. Ponta
 Grossa, 2016.
 114f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio
 Pianaro.

 1.Geopolímeros. 2.Polímero inorgânico.
 3.Cimento álcali-ativado.
 4.Aluminossilicatos sintéticos. 5.Resíduos
 industriais. I.Pianaro, Sidnei Antonio.
 II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Engenharia e Ciência de
 Materiais. III. T.

CDD: 620.192

LUIZ CEZAR MIRANDA DE LIMA JUNIOR

O USO DO VIDRO RECICLADO COMO PRECURSOR DE SISTEMAS
CIMENTANTES GEOPOLIMÉRICOS

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre no Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

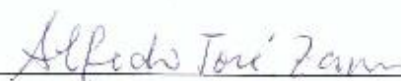
Ponta Grossa, 29 de Agosto de 2016.



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro - Orientador

Doutor em Química

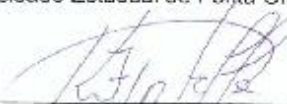
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Alfredo José Zara

Doutor em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Kleber Franke Portella

Doutor em Tecnologia Nuclear

Universidade Federal do Paraná

Dedico este trabalho aos meus pais,
cujo esforços para me fornecer uma
educação de qualidade foram
imensuráveis.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro, pelo suporte e conselhos dados desde o ano de 2009, e pela amizade e conhecimento trocados durante todos estes anos de trabalho.

Aos companheiros do Grupo de Pesquisas que auxiliaram no desenvolvimento prático das atividades deste trabalho.

À Smart – Sistemas Construtivos Inteligentes, por me disponibilizar tempo o suficiente para o desenvolvimento das atividades aqui descritas.

Ao Grupo Águia Participações, pelo apoio financeiro dado ao presente trabalho.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram durante minha jornada acadêmica e profissional.

Aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, por todo o conhecimento fornecido durante meu período de estudos.

PRODUÇÕES RELACIONADAS AO TRABALHO

Licenciamento da patente **BR 102013033014 0** - *Fabricação de cimento geopolimérico e seus materiais derivados a partir da reciclagem de vidros e outros materiais para utilização como materiais de construção civil*; em conjunto com a Agência de Inovação e Propriedade Intelectual da Universidade Estadual de Ponta Grossa;

Licenciamento da patente **BR 102014010968 4** - *Placas geopoliméricas a partir de cargas minerais e vidro reciclado para utilização como placa cimentícia na construção civil*, em conjunto com a Agência de Inovação e Propriedade Intelectual da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

“Learn from yesterday, live for today,
hope for tomorrow. The important thing
is not to stop questioning.”

(Albert Einstein)

Resumo

Geopolímeros, ou 'polímeros inorgânicos', considerados um sistema cimentante alternativo ao cimento Portland convencional, são materiais formados a partir da dissolução de matérias-primas naturais à base de aluminossilicatos em uma solução alcalina. O resultado desta reação é a formação de um aluminossilicato sintético, produzido a baixas temperaturas ou mesmo sob temperatura ambiente. Diferentes matérias-primas naturais e sintéticas podem ser utilizadas como precursores e fonte de álcalis. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de polímeros inorgânicos a partir de precursores inovadores, utilizando-se de resíduos de diversos setores da indústria, tais como da fabricação de vidro, da indústria de revestimentos cerâmicos, e também de insumos locais disponíveis em abundância na região dos Campos Gerais. O sistema cimentante obtido foi utilizado para a obtenção de placas de revestimento em construções em estrutura modular de aço ou madeira, substituindo produtos similares produzidos a partir de cimento Portland convencional, e visando uma aplicação industrial deste. O produto obtido apresentou propriedades físico-mecânicas semelhantes e até superiores às dos produtos concorrentes, com uma resistência à flexão média de 11,73 MPa e uma absorção de umidade média de 13,50%, sendo o primeiro valor intermediário e o segundo o melhor dentre os produtos comerciais. O uso de temperatura para aumento das propriedades físico-mecânicas do cimento geopolimérico foi testado com sucesso, resultando em estruturas mais compactas e estáveis. Houve um aumento de resistência mecânica de 1,83 MPa para 10,15 MPa comparando-se ciclos de cura sob temperatura ambiente e a 65°C, indicando que a temperatura funciona como um acelerador de cura dos geopolímeros testados.

Palavras-chave: Geopolímeros; polímero inorgânico; cimento álcali-ativado; aluminossilicatos sintéticos; resíduos industriais.

Abstract

Geopolymers, or 'inorganic polymers', considered an alternative cementing system to the convention Portland cement, are formed due to the dissolution, under a high alkali solution, of natural raw materials containing aluminosilicate species. The product of this reaction is the obtainment of a synthetic aluminosilicate product, manufactured under low temperature or even at room temperature. A wide range of materials can be used as precursors as well as alkali activators. The present work focuses on the obtainment of inorganic polymers with innovative precursors, based on different residues of several industrial sectors, such as glass manufacturing, ceramic claddings, and also with local minerals found in abundance on the region of the Campos Gerais. The development of an alternative cementing system will be directly applied on materials to be used as external cladding of steel/wood-based modular structures for residential/commercial buildings, replacing similar materials made from ordinary Portland cement, aiming an industrial application for this product. The obtained product presented similar/superior physical-mechanical properties when compared to its opponent products, with an average flexural strength of 11,73 MPa and a water absorption of 13,50%, being the first value intermediate and the second the best in comparison with commercial products. The use of temperature during curing cycle for increasing the properties of the geopolymeric cement was successfully tested, resulting on more dense and stable structures. Samples showed an increase in flexural strength from 1,83 MPa to 10,15MPa comparing curing cycles at room temperature and at 65°C, which indicates that temperature works as a setting accelerator for the tested recipe of geopolymers.

Keywords: Geopolymers; inorganic polymers; alkali-activated cement; synthetic aluminosilicates; industrial wastes.

Lista de figuras

Figura 2.1: Concepção iônica da configuração tetraédrica do composto sialato (Si–O–Al–O).....	20
Figura 2.2: Policondensação da caulinita ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4$) em meio alcalino.....	22
Figura 2.3: Esquema da microestrutura da caulinita.....	23
Figura 2.4: Modelo descritivo de reação de geopolimerização.....	30
Figura 2.5: Aplicações para diferentes geopolímeros obtidos pela variação da razão Si:Al.....	32
Figura 2.6: Exemplo de geopolímero a base de metacaulim com reações superficiais.....	34
Figura 2.7: Espectros de DRX para um geopolímero a base de metacaulim curado sob três temperaturas diferentes: 120°C, 90°C e 70°C (de trás para frente).....	35
Figura 2.8: Variação de resistência mecânica para um mesmo geopolímero a base de cinzas volantes curado sob diferentes temperaturas.....	36
Figura 4.1: Distribuição granulométrica do vidro utilizado.....	43
Figura 4.2: Distribuição granulométrica do resíduo de grês utilizado no presente trabalho.....	46
Figura 5.1: Corpos de prova a) cilíndricos e b) prismáticos.....	57
Figura 5.2: Mapeamento da formulação C1 _{amb} curada a temperatura ambiente por 23 dias.....	58
Figura 5.3: Detalhe da morfologia prismática das estruturas geopoliméricas formadas (cura a temperatura ambiente/23 dias).....	59
Figura 5.4: Evolução da microestrutura da composição C1 ₆₅ após a) 3 dias de cura; b) 7 dias de cura; c) 14 dias de cura; e d) 28 dias de cura.....	61

Figura 5.5: Imagem de MEV da partícula de vidro moído utilizado como matéria-prima das composições geopoliméricas	61
Figura 5.6: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos em uma amostra C1 ₆₅ após 3 dias de cura.....	63
Figura 5.7: Micrografia geral de amostra C1 ₆₅ após 7 dias de cura, mostrando partículas de vidro (em destaque) envolvidas por aglomerados de partículas menores.....	64
Figura 5.8: Detalhe da região de interface vidro/fase cristalina produto da reação geopolimérica da amostra C1 ₆₅ após 7 dias de cura.....	65
Figura 5.9: Espectro de dispersão de energia dos elementos de região de estrutura geopolimérica presente na região de interface das partículas de vidro.....	65
Figura 5.10: Detalhe de uma partícula de vidro ancorada na microestrutura geopolimérica de uma amostra C1 ₆₅ após 14 dias de cura.....	68
Figura 5.11: Espectro de energia dispersiva de uma partícula nanométrica localizada sobre a superfície de uma partícula maior de vidro (em detalhe) de uma amostra C1 ₆₅ após 14 dias de cura.....	67
Figura 5.12: Características microestruturais e microanálise química dos elementos da amostra C1 ₆₅ após 28 dias de cura: a) em destaque a presença de cristais prismáticos e partículas de vidro não reagidas; b) presença de cristais aciculares aflorando na superfície da matriz geopolimérica ricos em sódio, carbono e oxigênio; c) destaque pela maior concentração em sódio formando aglomerados na superfície; d) microestrutura com uma distribuição mais uniforme dos elementos químicos sem a presença de cristais com crescimento preferencial.....	71
Figura 5.13: Espectros de DRX das amostras a) C1 _{amb} ; e das amostras C1 ₆₅ após b) 3 dias de cura; c) 7 dias de cura; d) 14 dias de cura; e e) 28 dias de cura.....	74
Figura 5.14: Difratoograma de raios X de partículas encontradas na superfície das amostras da formulação C1 correspondente a fase carbonato de sódio heptahidratado.....	75
Figura 5.15: Variação da densidade do <i>bulk</i> e da porosidade das amostras C1 ₆₅ com diferentes tempos de cura.....	76
Figura 5.16: Resultado dos ensaios mecânicos das amostras curadas a 65°C.....	77

Figura 5.17: Microscopia obtida por MEV acoplado com FEG de uma amostra C _{cal}	83
Figura 5.18: Resultado de análise química da partícula de ancoragem de diferentes fases na formulação C _{cal}	83
Figura 5.19: Mapeamento atômico da região analisada por EDS.....	85
Figura 5.20: Camada superior de partícula de vermiculita e formação de novas estruturas em suas interfaces.....	86
Figura 5.21: Aproximação das regiões distintas da microestrutura observada em uma amostra C _{cal}	86
Figura 5.22: Resultado da análise química da camada superior de uma partícula de vermiculita.....	87
Figura 5.23: Mapeamento da camada superior de uma partícula de vermiculita.....	88
Figura 5.24: Resultado da análise química das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.....	88
Figura 5.25: Mapeamento das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.....	89
Figura 5.26: Difratoograma obtido pela análise de DRX de uma amostra C _{cal}	90
Figura 5.27: Comparação de microestruturas entre uma a) amostra C _{cal} ; e uma b) amostra C1 ₆₅ após 28 dias de cura.....	91
Figura 5.28: Comportamento <i>tensão x deformação</i> das amostras da formulação C _{cal}	92
Figura 5.29: Exposição de amostras C _{cal} e placas do fabricante A após a) um dia; e b) trinta dias.....	94
Figura 5.30: Mapeamento geral da formulação C _{AG}	97

Figura 5.31: Mapeamento de uma amostra C _{AG} mostrando o uso de argila expandida como meio de ancoragem de formação de novas estruturas.....	98
Figura 5.32: Espectro da análise química de uma amostra C _{AG}	99
Figura 5.33: Mapeamento de uma partícula de grês em uma amostra C _{AG}	100
Figura 5.34: Aproximação da região superficial de uma partícula de grês porcelanato.....	101
Figura 5.35: Comparação de morfologia entre uma a) partícula de grês presente em uma reação geopolimérica; e uma b) partícula individual de grês porcelanato.....	102
Figura 5.36: Difractogramas do a) resíduo de grês porcelanato; b) argila expandida moída; e c) de uma amostra C _{AG}	103
Figura 5.37: Comportamento <i>tensão x deformação</i> das amostras da formulação C _{AG}	104
Figura 5.38: Exposição das amostras da formulação C _{AG} ao tempo.....	107
Figura 5.39: Amostras da formulação C _{AG} a) antes da exposição ao tempo; e b) após a exposição ao tempo.....	108

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Composição química típica de uma metacaulinita.....	23
Tabela 2.2: Composição típica de cinzas volantes provenientes de usinas termelétricas da Índia.....	24
Tabela 2.3: Composição típica de escórias de alto forno provenientes de fundições da Índia; disponível em.....	25
Tabela 2.4: Composição típica de cinzas de casca de arroz.....	27
Tabela 2.5: Comparativo de propriedades entre os três principais fabricantes de placas cimentícias.....	38
Tabela 4.1: Composição química do resíduo de vidro plano utilizado no presente trabalho.....	41
Tabela 4.2: Composição química do calcário calcítico utilizado no presente trabalho.....	43
Tabela 4.3: Composição química do resíduo de revestimentos cerâmicos utilizados no presente trabalho.....	44
Tabela 4.4: Distribuição granulométrica da argila expandida moída.....	46
Tabela 4.5: Composição química da argila expandida utilizada no presente trabalho.....	46
Tabela 5.1: Formulação C1 do cimento geopolimérico a base de vidro reciclado.....	55
Tabela 5.2: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da amostra curada a temperatura ambiente de duas regiões distintas da microestrutura.....	58
Tabela 5.3: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da amostra C1 ₆₅ após 3 dias de cura.....	62

Tabela 5.4: Resultado da análise química da região formada por cristais prismáticos.....	64
Tabela 5.5: Resultado da análise química pontual realizada para a amostra C1 ₆₅ após 14 dias de cura.....	66
Tabela 5.6: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da C1 ₆₅ após 28 dias de curas em diferentes regiões da microestrutura.....	71
Tabela 5.7: Propriedades físicas das placas geopoliméricas em função do tempo de cura a 65°C em comparação com a placa curada a temperatura ambiente.....	75
Tabela 5.8: Resultados da caracterização mecânica das amostras C1 ₆₅ e C1 _{amb}	77
Tabela 5.9: Formulação das amostras C _{cal}	80
Tabela 5.10: Resultado da análise química da partícula de ancoragem de diferentes fases na formulação C _{cal}	83
Tabela 5.11: Resultado da análise química da camada superior de uma partícula de vermiculita.....	86
Tabela 5.12: Resultado da análise química das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.....	88
Tabela 5.13: Resultado da análise de absorção de umidade de amostras C _{cal}	92
Tabela 5.14: Formulação das amostras C _{AG}	95
Tabela 5.15: Resultado da análise química de uma amostra C _{AG}	98
Tabela 5.16: Resultado da análise química da amostra C _{AG}	100
Tabela 5.17: Análise de absorção de umidade de amostras da formulação C _{AG}	104

Tabela 5.18: Análise de densidade das amostras da formulação C _{AG}	104
--	-----

Tabela 5.19: Comparativo de propriedades entre fabricantes de placas cimentícias e placas da formulação C _{AG}	105
---	-----

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
3.1 Objetivo geral	17
3.2. Objetivos específicos	17
3. CIMENTOS.....	18
3.1 Cimentos alternativos.....	19
3.2 Geopolímeros	19
3.2.1 Tipos de geopolímeros	22
3.2.2 Reação de geopolymerização	28
3.2.3 Fatos que influenciam a geopolymerização	34
3.3 PLACAS CIMENTÍCIAS.....	37
4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	40
4.1 Materiais	40
4.1.1 Precursores	40
4.1.2 Ativadores alcalinos	47
4.2 Metodologia de preparo das formulações	47
4.2.1 Preparação das amostras	47
4.2.2Caracterizações	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Geopolymerização a partir de resíduo de vidro	54
5.1.1 Caracterização microestrutural e de fases formadas	56
5.1.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas	74
5.2 Utilização do Calcário Calcítico como cargas mineral.....	78
5.2.1 Caracterização microestrutural e de fases	80
5.2.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas	90
5.3 Aplicação de resíduos de grês porcelanato/argila expandida como precursores geopoliméricos.....	93
5.3.1 Caracterização microestrutural e de fases	95
5.3.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas	102
6. CONCLUSÕES.....	107
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, a necessidade por novas obras de mobilidade urbana e infraestrutura, e o saldo negativo no número de residências, principalmente em países subdesenvolvidos, alavanca a construção civil ao redor mundo. Devido a isto, observa-se um crescimento no consumo por materiais aplicados à diferentes sistemas construtivos. Dentre estes, o material mais utilizado é o cimento Portland [1], base para fabricação de concreto armado e argamassas, materiais muito utilizados na alvenaria tradicional, e placas cimentícias e sistemas de acabamento, materiais utilizados em sistemas leves de construção, como o *Light Steel Frame* e o *Wood Frame*, popularmente conhecidos como sistemas de construção a seco [2].

O material construtivo mais utilizado ao redor do mundo é o concreto armado, devido as suas ótimas propriedades mecânicas, alta inércia química, baixos índices de absorção de umidade e, principalmente, pela capacidade de manter suas propriedades ao longo do tempo. O concreto armado é formado por uma liga de cimento Portland, diferentes agregados como areia e pedras, e água [1].

O consumo de cimento Portland no mundo apresentou um crescimento de 3,6% em 2013 [4], atingindo valores de 3,85 bilhões de toneladas em 2014, sendo a China responsável por mais de 55% deste valor [5]. Estima-se que a taxa de consumo tenha aumentado 4% no ano de 2014 e mantenha o mesmo ritmo para os anos de 2015 e 2016, com valores acima de 4 bilhões de toneladas anuais [5].

Um grande problema relacionado ao alto consumo de cimento refere-se a alta emissão de gases estufa durante todo o ciclo de vida do cimento, desde a extração de cal e calcário, fabricação do clínquer, e posteriores processos produtivos deste material, os quais também consomem altos níveis energéticos. Alguns cálculos indicam que entre 6 e 7% da emissão total de CO₂ no mundo seja advinda da indústria cimentícia [6, 7]. Estima-se que, para cada tonelada de cimento produzida, há a emissão de uma tonelada de dióxido de carbono [7, 8], gás que é considerado um dos principais vilões do efeito estufa, agravando os

problemas causados pela redução da camada bloqueadora de gás ozônio na atmosfera do planeta Terra. Estima-se que, com as atuais taxas de crescimento no consumo de cimento ao redor do mundo, tal setor da indústria será responsável pela emissão de 7 bilhões de toneladas de dióxido de carbono anualmente [6, 9].

Devido a isto, grandes esforços vêm sendo tomados para se encontrar materiais que apresentem características similares ao cimento Portland, mas que representem um gasto energético reduzido e uma menor emissão de gases estufa. Uma alternativa que vem ganhando destaque são os cimentos geopoliméricos, os quais conseguem combinar o uso de matérias-primas naturais como a caulinita e resíduos industriais, tais como a escória de alto forno e cinzas volantes, na formação de produtos com características físicas similares ao cimento Portland [6, 10, 11]. Hoje, já há empresas que comercializam este tipo de cimento os quais vêm sendo utilizados em aplicações de alta responsabilidade no quesito segurança, como por exemplo, o aeroporto de Brisbane, na Austrália, foi construído utilizando-se apenas cimento geopolimérico em substituição ao cimento em Portland; e alguns prédios da Universidade de Queensland, na Austrália, foram construídos utilizando-se lajes protendidas geopoliméricas [12, 13].

O presente trabalho teve como principal objetivo a obtenção de um sistema cimentante alternativo, combinando resíduo de vidro plano moído como fonte de silicatos com diversos outros resíduos da indústria e sua aplicação na obtenção de placas de revestimento de sistemas construtivos como o *Light Steel Frame* e o *Wood Frame*. Diferentes materiais precursores foram utilizados, e suas propriedades analisadas e comparadas aos produtos similares disponíveis no mercado feitos a partir de cimento Portland convencional.

2. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de um sistema cimentante alternativo ao cimento Portland convencional, utilizando-se do conceito de geopolímeros ou polímeros inorgânicos, através de uma mescla de precursores convencionais e diferentes dos já encontrados na literatura. Desta forma a finalidade principal é a de obter um sistema cimentante que represente um baixo gasto energético em seu processo e possua um custo de matéria-prima otimizado em função das propriedades finais obtidas, e possa ser aplicado como base para o desenvolvimento de materiais de revestimento para a construção civil a seco.

3.2. Objetivos específicos

a) Quanto à seleção dos precursores utilizados na obtenção dos cimentos geopoliméricos/placas de revestimento.

- Selecionar precursores com um baixo índice de liberação de gases nocivos promotores do “efeito estufa” durante as reações de geopolimerização;
- Obter estes precursores a partir de resíduos de outros setores da indústria, tidos como passivos ambientais.
- Selecionar estes precursores a partir de sua origem dentro de um raio de 300km de distância da cidade de Ponta Grossa.

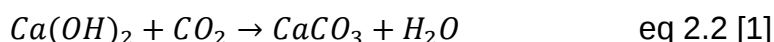
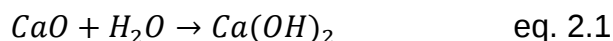
b) Quanto aos materiais a serem desenvolvidos e suas propriedades.

- Obtenção de sistema cimentante geopolimérico não convencional com propriedades de aglutinação similares às de outros cimentos geopoliméricos tradicionais.
- Obtenção de placas de revestimentos geopoliméricas com propriedades similares às placas cimentícias tradicionais comercializadas no mercado nacional.

3. CIMENTOS

Cimentos são materiais conhecidos como ligantes, com a função de unir dois ou mais materiais em um único produto. São muito utilizados na construção civil para a fabricação de concreto, no ramo odontológico em restaurações, entre outros [1, 14, 16]. Os cimentos podem ser classificados em duas principais categorias, de acordo com sua forma de endurecimento: hidráulicos e não hidráulicos [1, 3].

Cimentos não hidráulicos não conseguem curar em ambientes úmidos, necessitando de dióxido de carbono disponível no ambiente para obter seu endurecimento [1, 3]. Um exemplo de cimento não hidráulico é a cal virgem, que quando vira cal hidratada após o contato com a água (equação 2.1), passa por uma reação de carbonatação, formando carbonato de cálcio ao fim da reação química (equação 2.2):



Cimentos hidráulicos endurecem quando em contato com água, através de uma mistura com aluminossilicatos e pozolanas, que auxiliam na criação de uma estrutura rígida através de reações químicas, resultando em um material duro, denso, e de estrutura íntegra, altamente resistente à reagentes químicos [1, 3]. O maior exemplo de cimento hidráulico é o cimento Portland, material mais utilizado na construção civil, que é geralmente misturado com outros materiais como escória de alto forno e cinzas volantes.

O concreto é um dos materiais mais utilizados no ramo da construção civil, e o cimento é seu principal constituinte, responsável por fornecer ligações químicas suficientes à mistura para a obtenção de um produto denso e de boa resistência mecânica [1, 3]. A demanda de tal produto cresce cada vez mais de acordo com as necessidades da população humana, que se encontra em constante expansão, principalmente em países emergentes. A necessidade da construção de novos edifícios, novos centros comunitários, novas pontes para

escoamento de tráfego, e diversas outras obras públicas/privadas, requer o uso de enormes quantidades de concreto e, conseqüentemente, de cimento.

A produção de cimento, atualmente, é responsável pela geração de 6-7% de todo gás CO₂ liberado para a atmosfera [6, 7]. O dióxido de carbono acaba atuando como um grande vilão no aquecimento global e na geração de gases estufa, o que pode vir a gerar consequências catastróficas para o planeta, como no aquecimento das águas superficiais e sub-superficiais dos oceanos [8, 16].

3.1 Cimentos alternativos

Devido à grande preocupação em relação à emissão de CO₂ e também em relação à extração de bens naturais não renováveis para a produção do clínquer, diversos outros meios cimentantes alternativos estão sendo pesquisados ao redor do mundo. Tais pesquisas envolvem a criação de novas matrizes cimentícias ou até mesmo blendas entre cimento Portland e outros compostos [6, 8, 10-12, 17-26].

Sistemas cimentantes álcali-ativados vem ganhando espaço nas pesquisas científicas e até mesmo em algumas aplicações industriais. Tais compostos são formados pela dissolução de matérias-primas que possuem aluminossilicatos em suas estruturas em uma solução de alto pH, formando redes amorfas/semi-cristalinas rígidas, pela ação combinada dos seus precursores com íons de metais alcalinos [6, 10, 11, 27]. A grande vantagem destes materiais é a capacidade de se aproveitar resíduos de diversos setores industriais como fontes de aluminossilicatos.

3.2 Geopolímeros

O termo *geopolímero* faz referência a um material que é obtido a partir de minerais inorgânicos e possui estrutura e processamento semelhante a polímeros orgânicos [10]. São materiais que apresentam uma microestrutura semi-cristalina, com arranjo estrutural de curto alcance. Seus precursores, normalmente, possuem estruturas cristalinas bem definidas, as quais são ‘destruídas’ em um meio alcalino, formando a rede geopolimérica final.

Geopolímeros são constituídos basicamente por tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 ligados alternadamente, compartilhando seus átomos de oxigênio (O). São produzidos por reações de policondensação de diferentes ‘meros’ identificados como polisialato e polisialatosiloxo – sialato simplifica a estrutura $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O})$, enquanto polisialatosiloxo simplifica a estrutura $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ [10, 27]. De uma maneira geral, um ativador alcalino é responsável por separar tetraedros de sílica e octaedros de alumina que ficam dispersos na solução; ocorre uma mudança na coordenação do alumínio, que torna-se tetraédrica; estes tetraedros se ligam e são estabilizados pela presença de íons de metais alcalinos, tais como K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , que neutralizam a carga negativa dos átomos de Al na coordenação tetraédrica [10, 26]. A fórmula básica de um geopolímero está mostrada abaixo:

$$M_n(-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2)_n, w\text{H}_2\text{O},$$

onde M indica um cátion de metal alcalino, n indica o grau de policondensação, z indica a razão Si/A [26]. A estrutura geral de um geopolímero está ilustrada na Figura 2.1:

Figura 2.1: Concepção iônica da configuração tetraédrica do composto sialato ($\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$) [27].



Tais exemplos esquemáticos de estrutura levam a crer que quaisquer minerais que sejam fontes de aluminossilicatos funcionam como precursores de materiais geopoliméricos, o que de fato é observado na prática [6, 11, 27].

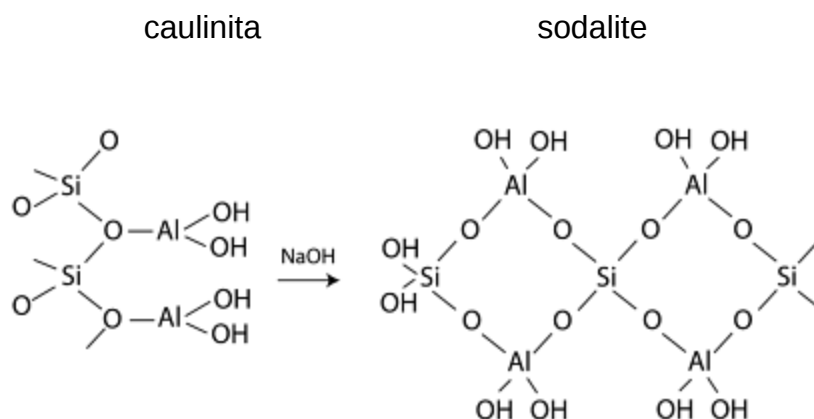
Uma das grandes vantagens dos materiais geopoliméricos é o pensamento ecológico por trás destes. Inicialmente, pelo fato de ser formado sob baixas temperaturas e até mesmo temperaturas ambientes, e possuir características similares às cerâmicas convencionais que são processadas sob temperaturas acima de 1000°C , há uma grande economia na questão energética,

o que beneficia não só o meio-ambiente mas também o fabricante [6, 16]. Como fora citado acima, a maior parte dos precursores é obtida a partir de materiais descartados, como as cinzas de casca de arroz e cinzas volantes, a escória de alto forno e a lama vermelha [19-21, 25, 26]. A reutilização destes materiais, que teriam como destino inicial algum aterro, reduz o número de locais de descarte perigoso, além de contribuir com diminuição da retirada de materiais naturais da natureza. Por último, observa-se que um dos principais usos de sistemas geopoliméricos é a aplicação como cimento [27]. O cimento Portland convencional apresenta, durante todo seu processo produtivo, elevados índices de emissão de gases estufa como o CO_2 , em proporções que chegam à emissão de 1 tonelada de CO_2 para cada tonelada de cimento produzido [18], desde a extração do calcário até a formação do clínquer. Tal emissão não é vista na mesma proporção para geopolímeros, visto que a temperatura de processamento não é alta o suficiente para a geração de gases deste tipo [6, 16, 18].

O termo *geopolímero* surgiu no início da década de 70, na França, após uma série de incêndios terem destruído diversas fábricas da indústria têxtil. Desta maneira, iniciou-se uma busca por materiais que não fossem inflamáveis e resistentes ao calor, mas que tivessem um custo de produção mais baixo e um pensamento sustentável maior que os materiais cerâmicos convencionais [27, 28].

O pesquisador Joseph Davidovits focou seu trabalho de pesquisa na área de materiais inorgânicos, e descobriu que, ao reagir caulinita – uma argila composta em sua microestrutura por camadas sequenciais de tetraedros de sílica e octaedros de alumina – com hidróxido de sódio, sob uma temperatura de 150°C , ocorria a formação de uma estrutura similar à sodalite [28], um mineral natural encontrado na natureza, conforme mostra a Figura 2.2 a seguir:

Figura 2.2: Policondensação da caulinita ($\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4$) em meio alcalino [28].



A sílica e a alumina reagem, em meio alcalino, em uma espécie de policondensação, até formar a estrutura semi-cristalina da sodalite [28].

Após anos de pesquisa na área, Davidovits entrou com o processo de patente do primeiro produto geopolimérico capaz de ser produzido industrialmente. Trata-se de um composto baseado na reação de metacaulim – caulim calcinado sem a presença de água entre suas camadas – em um meio alcalino a base de hidróxido e silicato de potássio, que ao fim resultou em um cimento alternativo, de rápida cura, que pode ser utilizado em aplicações similares às do cimento Portland [27, 28].

Atualmente, existem diversas outras fontes de aluminossilicatos que são utilizados em pesquisas como precursores de polímeros inorgânicos. Os principais materiais são metacaulim, escória de alto forno e cinzas volantes [6, 10, 11, 19, 20, 25]. No entanto, encontra-se na literatura o uso, em menores escalas, de materiais como cinzas de casca de arroz, diatomita, lama vermelha, dentre outros [6, 11, 21, 26].

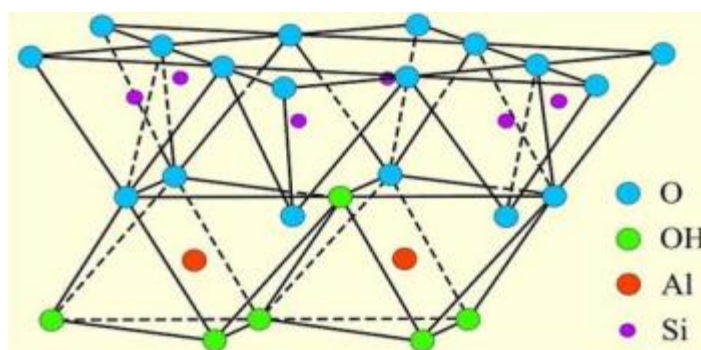
3.2.1 Tipos de geopolímeros

Hoje, diferentes materiais podem ser utilizados como precursores de geopolímeros [27], a saber:

Metacaulim: a caulinita, precursora do metacaulim, é um mineral naturalmente encontrado na natureza, de composição nominal $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, formado por camadas folhas de tetraedros de sílica – filosilicatos – ligados à uma folha de octaedros de alumina [29, 30]. Estas camadas ligam-se entre si através de ligações secundárias, formando um material em camadas. O metacaulim é obtido a partir da calcinação da caulinita a temperaturas na faixa de 500-600°C [30, 31]. Esta calcinação elimina as moléculas de água que estão ligadas à estrutura em camadas deste mineral, tornando-o muito mais reativo sob um meio alcalino aquoso [31].

Metacaulim é muito utilizado como fonte de aluminossilicatos pois apresenta tanto sílica quanto alumina em proporções similares, o que é ideal para a formação de uma estrutura rígida. Este foi o primeiro precursor de polímeros inorgânicos estudado [27, 28]. A Figura 2.3 ilustra a estrutura em camadas da caulinita.

Figura 2.3: Esquema da microestrutura do metacaulim [27].



Conforme fora mencionado anteriormente, o primeiro geopolímero obtido utilizava caulim hidratado como fonte de aluminossilicatos. Desde então, a metacaulinita se faz presente em diversas pesquisas, como a principal fonte de alumínio e silício [6, 11, 23]. A composição de uma metacaulinita convencional está descrita na Tabela 2.1 a seguir:

Tabela 2.1: Composição mineralógica típica de uma metacaulinita [23].

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	50,30%
Al ₂ O ₃	41,02%
Fe ₂ O ₃	1,05%
TiO ₂	1,50%
CaO	0,33%
K ₂ O	4,08%
P. F.	1,72%

Cinzas volantes: são subprodutos provenientes das indústrias de energia termelétrica, obtidas pela precipitação eletrostática ou captação mecânica em filtros manga a partir da poeira gerada pelos gases de exaustão gerados na queima de carvão destas usinas [19, 32, 33]. Apresentam-se fisicamente como um pó muito fino. Tais partículas solidificam-se enquanto suspensas nos gases de exaustão, obtendo formas quase-esféricas de tamanhos entre 0,5-100 µm[33].

As cinzas volantes possuem diversos tipos de reaproveitamento já bem estabelecidos, como uso em cimento, preenchimento estrutural, modificação de solo, estabilização de resíduos, entre outros[33]. A Associação Americana de Cinzas de Carvão – *American Coal Ash Association (ACAA)* – estima que, em 2013, cerca de 53 milhões de toneladas de cinzas volantes foram geradas nos Estados Unidos. Deste montante, apenas 23 milhões de toneladas tiveram uma segunda aplicação, destacando-se dentre estas o uso em cimentos – 12 milhões de toneladas [34].

Sua composição química depende muito do tipo de carvão utilizado na usina termelétrica em questão, variando-se teores de silício, alumínio, ferro, cálcio e demais elementos metálicos [33, 34]. A norma ASTM C618 identifica três tipos distintos de cinzas: Classe N, Classe F, e Classe C. Dentre estas três, as cinzas da Classe F são as que mais se adequam para aplicação em geopolímeros, devido ao fato de apresentarem propriedades pozolânicas [33].

Tipicamente, cinzas volantes apresentam uma quantidade maior de sílica do que alumina, principalmente na forma amorfa – estruturas amorfas facilitam o processo de endurecimento durante a geopolimerização. A Tabela 2.2 mostra uma composição típica de cinzas da classe F.

Tabela 2.2: Composição típica de cinzas volantes provenientes de usinas termelétricas da Índia; disponível em [19].

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	62,10%
Al ₂ O ₃	27,44%
Fe ₂ O ₃	4,57%
CaO	0,83%
MgO	0,55%
Na ₂ O	0,04%
K ₂ O	1,17%
TiO ₂	1,09%
Mn ₂ O ₃	0,04%
SO ₃	0,40%

Escória de alto forno: são resíduos da indústria siderúrgica, gerados pela separação de óxidos formados por elementos contaminantes encontrados nas fontes de ferro metálico. Os óxidos de metais não desejados formam uma película sobre o banho de metal líquido, e sua composição depende muito das matérias-primas utilizadas. Geralmente são muito ricos em CaO, SiO₂ e Al₂O₃[11, 27]. Estes materiais são rapidamente resfriados, geralmente em uma espécie de têmpera com água, para que se evite sua cristalização durante resfriamento. Após o rápido resfriamento, gera-se um material de microestrutura amorfa, o qual é fragmentado até atingir a granulometria desejada. São muito aplicados como adição ao clínquer para a fabricação de cimento do tipo 1S. A Tabela 2.3 mostra uma composição típica de escória de forno de fundição de ferro metálico [19, 35].

Tabela 2.3: Composição típica de escórias de alto forno provenientes de fundições da Índia; disponível em [19].

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
CaO	40,30%
SiO ₂	43,40%
Al ₂ O ₃	12,50%
Na ₂ O	0,90%
MgO	1,50%
K ₂ O	0,60%

Como pode ser observado, este resíduo possui uma grande quantidade de SiO₂ e Al₂O₃, os quais se apresentam em estado vítreo. A escória granulada de alto forno vem sendo alvo de diversas pesquisas no ramo dos geopolímeros, pelo fato de esta ser uma nova aplicação para este resíduo, como pode ser visto em [6, 11, 19].

Lama vermelha: é o principal resíduo gerado pelo setor da indústria produtor de alumina, através da obtenção desta utilizando minério de bauxita pelo processo Bayer [26, 33, 36]. Tal processo consiste na utilização de uma solução altamente concentrada de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperaturas acima de 150°C, nas quais os grânulos de bauxita são imergidos. A grande parte das espécies que contém alumínio são dissolvidas nesta solução, gerando-se aluminato de sódio. Tal composto é posteriormente levado a um precipitador, onde cristais de alumina são adicionados a fim de separar a fase alumina dos resíduos de sódio. O resíduo gerado na etapa de digestão da bauxita contém elementos como ferro, sódio, e o próprio alumínio [33, 37].

Terra diatomácea: consiste em paredes de células mortas de diatomáceas – algas microscópicas unicelulares –, formadas pela sedimentação destes seres

vivos em áreas marítimas. São materiais muito finos e de baixíssima densidade, apresentando grande porosidade e elevada área superficial em suas partículas [21, 38]. Devido a tal fato, suas principais aplicações são como elemento filtrante para cervejas, óleos e vinhos, e também como pesticida[21]. É composta principalmente de sílica amorfa (geralmente acima de 90%) [38], o que a torna um produto ideal para a produção de geopolímeros, principalmente para controlar a quantidade de silício na reação [21].

Cinzas de casca de arroz: é um resíduo industrial de grande geração obtido pela queima de cascas de arroz para a geração de eletricidade, como forma de obtenção de energia sustentável a partir de biomassa [26, 33]. A casca protege grãos de arroz e é gerada como resíduo em moinhos de arroz, sendo disposta em diversos lugares do mundo. Apresenta-se como um resíduo muito perigoso, pelo fato de ser um material abrasivo, possuir uma grande quantidade de celulose e principalmente uma grande quantidade de sílica em sua composição[26].

A queima de casca de arroz para a geração de energia elétrica resulta em uma geração praticamente nula de carbono para a atmosfera. Os níveis de CO₂ gerados durante sua queima são inferiores à quantidade de dióxido de carbono captada pelas plantações de arroz durante seu cultivo. Desta maneira, cascas de arroz são consideradas uma fonte totalmente limpa de energia [39, 40]. A cinza gerada neste processo é extremamente rica em sílica, sendo desta mais de 90% na fase amorfo, contendo uma certa quantidade de carbono residual e outros elementos como potássio[26].

Apesar de ter composições químicas diferentes, variando de acordo com a região onde o arroz é plantado, todos os tipos de cascas possuem um alto teor de sílica. Devido a tal fato, cinzas de casca de arroz podem ser utilizadas como pozolanas durante a fabricação de cimento. No ramo dos geopolímeros, são muito utilizadas como elementos de correção na razão Si/Al, conforme pode ser descrito em [6, 11, 26].

A Tabela 2.4 abaixo mostra uma composição típica de cinzas de casca de arroz.

Tabela 2.4: Composição típica de cinzas de casca de arroz. [26]

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	88,32%
Al ₂ O ₃	0,46%
CaO	0,67%
Na ₂ O	0,12%
K ₂ O	2,91%
MgO	0,44%
Fe ₂ O ₃	0,67%
P. F.	2,81%

3.2.2 Reação de geopolimerização

Apesar de ser considerada uma reação de alta complexidade, alguns autores estudaram os mecanismos de reação envolvidos durante a geopolimerização, utilizando-se de técnicas como Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier [6, 11, 27].

De acordo com Glukhovski [41], a reação ocorre em três etapas:

i. Destruição – coagulação: O primeiro estágio, de destruição, envolve a separação das ligações Na/Li/Ca–O, Si–O–Si, Al–O–Al, Si–O–Al dos materiais precursores do geopolímero. O autor sugere que esta separação ocorra devido à mudança da força iônica da solução devido à adição de bases fortes, resultando na geração de produtos complexos e instáveis. Há uma redistribuição da densidade eletrônica ao redor dos átomos de silício, facilitando a quebra das ligações Si–O–Si.

A presença de cátions alcalinos neutraliza os ânions forçados, gerando complexos de ligações Si-O-Na^+ , tornando a reação irreversível. Tais complexos, estáveis em meio alcalino, são ideais para a movimentação dos núcleos recém formados e para sua coagulação em maiores meros.

O mesmo ocorre para complexos aluminatos, que após a mudança de valência dos átomos de alumínio, também necessitam estar ligados à cátions alcalinos para manter sua estabilidade eletrônica [6, 27, 41].

ii. Coagulação – condensação: No segundo estágio há a coagulação dos complexos formados no primeiro estágio, dando início à condensação destes núcleos. A taxa de condensação é determinada pelas condições geradas pelos agentes alcalinos, ou seja, o tipo de base utilizada e sua concentração [41].

iii. Condensação – cristalização: A precipitação de núcleos é ajudada pela presença de algumas partículas sólidas dos precursores e dos complexos formados nos estágios anteriores. A composição mineralógica dos precursores, o meio alcalino utilizado, e as condições de cura ditam qualitativamente e quantitativamente a cristalinidade dos produtos obtidos [41].

A Figura 2.4, idealizada por Fernández-Jiménez [42], descreve as etapas de endurecimento dos geopolímeros. Primeiramente, há dissolução das porções amorfas dos precursores quando do contato com as soluções alcalinas ($\text{pH} > 10$). Este é o mecanismo que governa os primeiros estágios de dissolução, no qual inicia-se a formação dos monômeros de aluminatos e silicatos (passo 2).

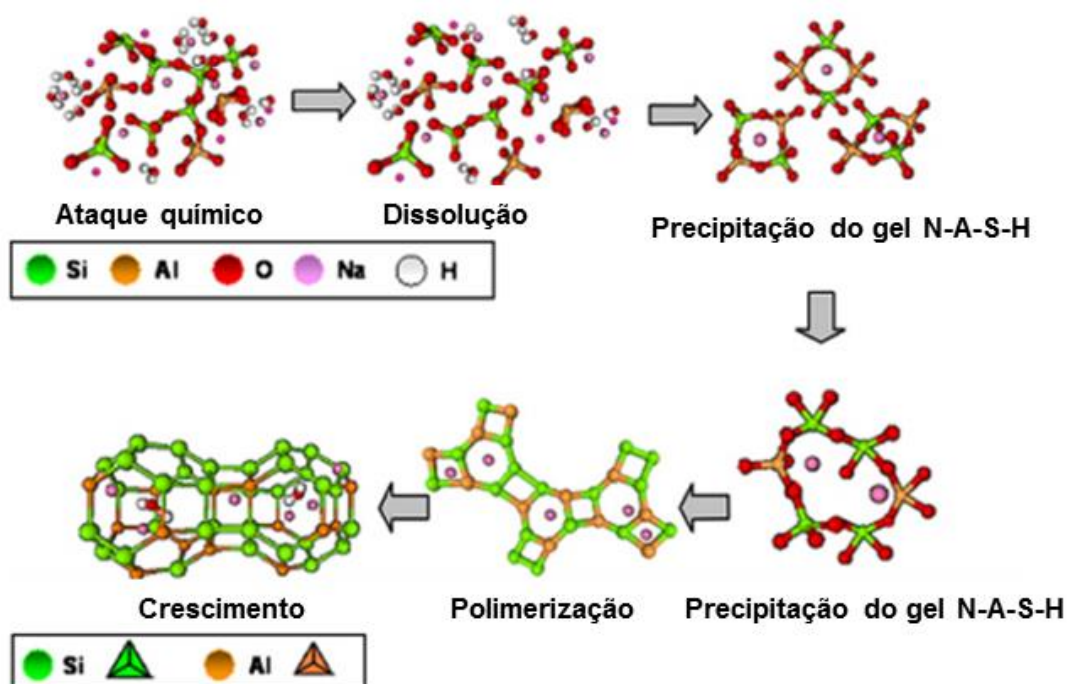
As moléculas menores se aglutinam para a formar uma espécie de gel, no qual pode-se observar uma organização estrutural de pequeno alcance. Gluhkovski explica que há a formação de compostos metaestáveis ricos em alumínio. Os tetraedros de Si e Al se ligam formando anéis contendo quatro unidades tetraédricas secundárias. Os cátions alcalinos se ligam às estruturas para manter a neutralidade elétrica, colocando-se nos interstícios deixados pela estrutura formada (passo 3).

A ordem observada no gel formado no passo 3 é observada apenas em escala nanométrica. Em escala microestrutural, o principal produto da reação é

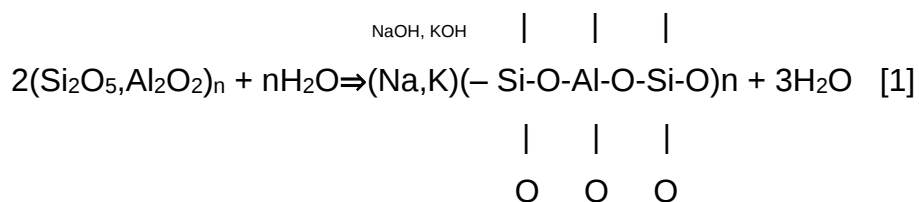
um gel amorfo de alumino-silicatos (gel N–A–S–H), de composição química variável de acordo com precursores e condições de endurecimento [41, 42].

Duxson et al. [11] revisou esta reação incluindo água. Aluminossilicatos dissolvem-se rapidamente em alto pH, criando uma solução supersaturada em alumino-silicatos. Em tais soluções, o resultado é a formação de um gel N–A–S–H, uma vez que os oligômeros formados nos primeiros estágios da reação condensam-se em estruturas maiores. A água consumida durante a reação acaba sendo liberada durante o processo. A água residual penetra nos poros gerados na estrutura formada. O gel formado é comumente chamado de bifásico, por possuir alumino-silicatos e água.

Figura 2.4: Modelo descritivo de reação de geopolimerização. [42]



Como fora explicado anteriormente, a reação de geopolimerização ocorre quando da dissolução, em meio alcalino, de algum material que funcione como fonte de alumino-silicatos. A reação abaixo exemplifica a formação de um mero de sialato-siloxo a partir a dissolução de meta-caulim em meio alcalino [27].

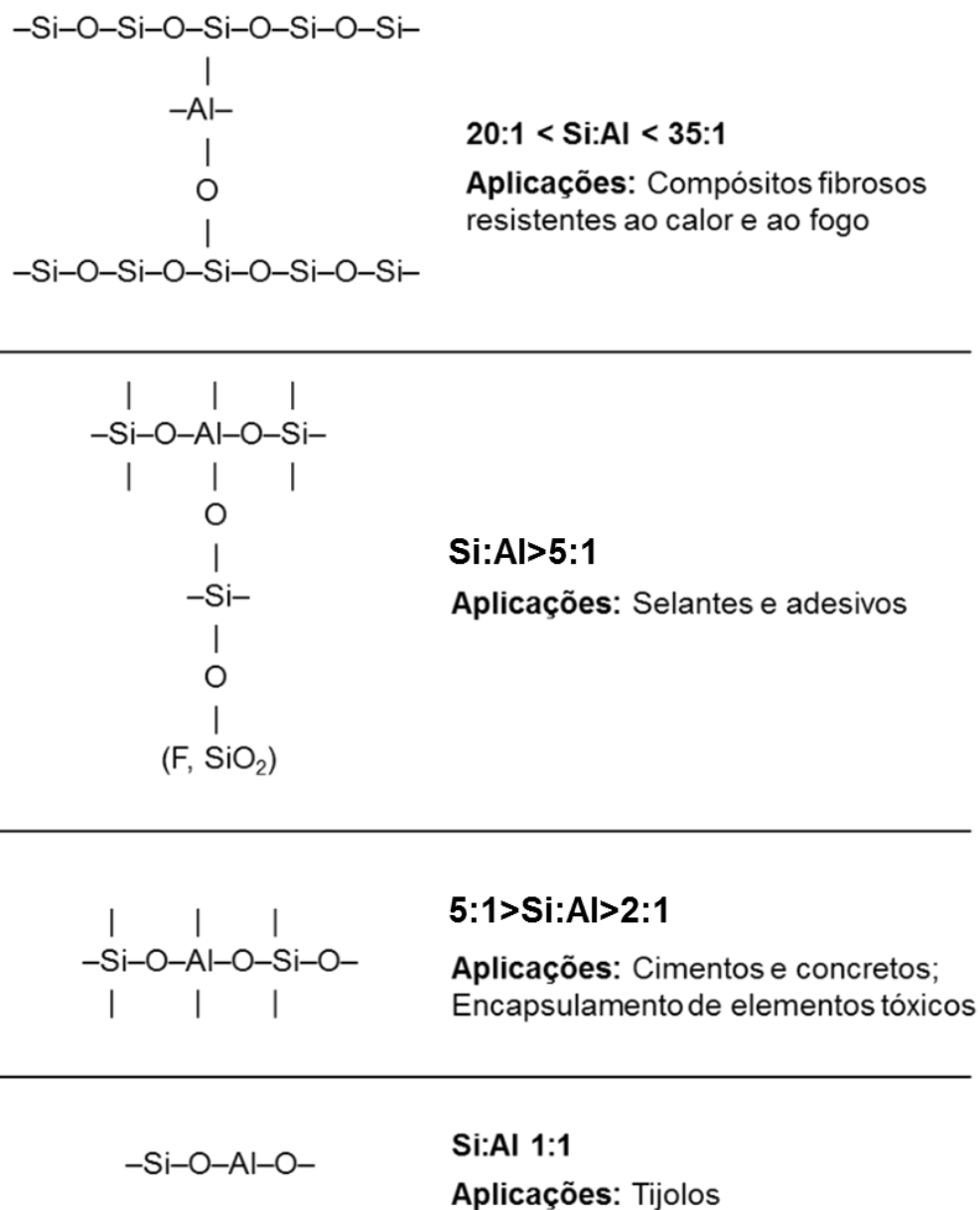


Diferentes oligômeros podem ser formados[27], de acordo com a fonte escolhida de alumino-silicato. Abaixo seguem alguns exemplos já estudados na literatura.

- Si-O-Si-O- siloxo, poli(siloxo)
- Si-O-Al-O- sialato, poli(sialato)
- Si-O-Al-O-Si-O- sialato-siloxo, poli(sialato-siloxo)
- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialato-disiloxo, poli(sialato-disiloxo)
- P-O-P-O- fosfato, poli(fosfato)
- P-O-Si-O-P-O- fosfo-siloxo, poli(fosfo-siloxo)
- P-O-Si-O-Al-O-P-O- fosfo-sialato, poli(fosfo-sialato)
- Al-O-P-O- alumino-fosfo, poli(alumino-fosfo)
- Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O- ferro-sialato, poli(ferro-sialato)

Os diferentes oligômeros representam diferentes aplicações para o geopolímero obtido. As aplicações variam principalmente com a razão Si:Al dentro da estrutura. Diferentes razões formam estruturas organizadas de maneira diferente, o que modifica drasticamente as propriedades finais do produto obtido [11, 27, 43]. A Figura 2.5 demonstra algumas diferentes estruturas/aplicações de geopolímeros.

Figura 2.5: Aplicações para diferentes geopolímeros obtidos pela variação da razão Si:Al; disponível em [43].



De uma maneira geral, razões Si:Al menores ou igual a três resultam em estruturas reticuladas, mais rígidas, ideais para aplicações como cerâmicas ou cimentos. Razões mais altas, acima de três, resultam em estruturas bidimensionais, com propriedades adesivas e elastoméricas.

O autor Davidovits considera que existem cinco passos primordiais para a obtenção de um polímero inorgânico de qualidade [43]:

i. Possuir alumino-silicatos na estrutura

Para que a formação de um polímero inorgânico funcione de maneira correta, devem ser escolhidos precursores que possuam em sua estrutura os elementos necessários para uma dissolução-precipitação em meio alcalino. A fonte deve possuir quantidades apreciáveis de silício (ou seu óxido) e alumínio (ou seu óxido) [43]. Ambos funcionam separados um do outro. No entanto, melhores resultados são apresentados na literatura [6, 11, 43] quando há o uso simultâneo dos dois elementos;

ii. Entender sua reatividade

Apesar de haver a necessidade de uma fonte ou de sílica ou de alumina, para prever sua reatividade precisa-se conhecer a estrutura cristalina destes óxidos. Estruturas muito fechadas, como por exemplo o quartzo, possuem uma maior dificuldade de serem dissolvidas em meio alcalino, ao passo que estruturas vítreas dissolvem-se com facilidade [6, 11, 27, 41, 43]. Deve-se ter isto em mente antes da interpretação dos resultados obtidos a partir do geopolímero formado.

iii. Utilizar sistemas seguros

O uso de uma solução alcalina implica em possíveis perigos à pessoa que está produzindo o material. Deve-se utilizar sempre sistemas que não sejam agressivos ao operador, desde a escolha dos álcalis até a sua concentração na solução [43];

iv. Conhecer a estrutura dos silicatos formados

De acordo com os diferentes oligômeros nucleados na solução alcalina, obtêm-se diferentes propriedades e aplicações. Deve-se conhecer qual é a

estrutura formada após o endurecimento, a fim de dar o destino correto para o produto obtido [27, 43];

v. Aperfeiçoar o método de mistura

A sequência de mistura deve ser escolhida de maneira que não sobre íons que não reagiram dentro do meio. Estes íons podem migrar para a superfície do material após a cura e reagir com o meio ambiente. Uma sequência correta de mistura previne a formação de compostos indesejáveis na superfície das peças produzidas e deixa o material inerte. A Figura 2.6 abaixo demonstra a formação de carbonato de sódio na superfície de uma peça geopolimérica, a partir da reação de íons Na^+ livres com o ar atmosférico [43].

Figura 2.6: Exemplo de geopolímero a base de metacaulim com reações superficiais; disponível em [43].



3.2.3 Fatos que influenciam a geopolimerização

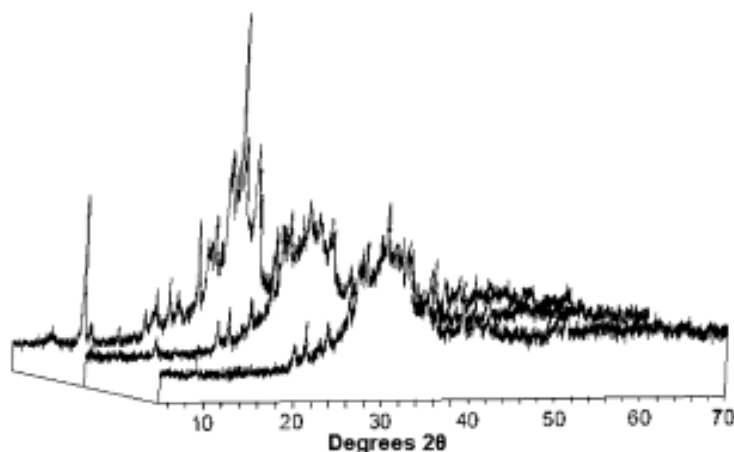
i. Temperatura

Diversos fatores influenciam a velocidade de reação e a quantidade de estruturas – núcleos – gerados, tais como a fonte de aluminossilicatos, a concentração dos álcalis na solução, o tempo e temperatura para cura do material [11].

Apesar de serem considerados amorfos através de análises de espectros de difração de raios X, geopolímeros podem obter uma organização de longo alcance quando processados de maneiras diferentes [11].

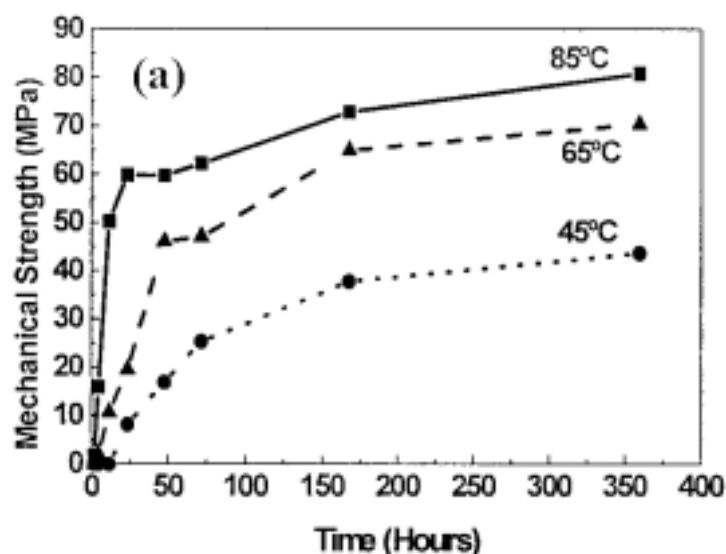
Um dos grandes exemplos é a utilização da temperatura para obtenção de estruturas 'cristalinas'. A Figura 2.7 [11] demonstra um exemplo de geopolímero baseado em metacaulim obtido sob diferentes temperaturas, 70°C, 90°C e 120°C, por um período de 24h.

Figura 2.7: Espectros de DRX para um geopolímero a base de metacaulim curado sob três temperaturas diferentes: 120°C, 90°C e 70°C (de trás para frente) [11].



Observa-se que, com o aumento da temperatura, o espectro denota um aumento gradativo de cristalinidade do produto. Isto pode ter uma grande influência no ganho de resistência mecânica, como já fora demonstrado por diversos autores [6, 11, 44]. Palomo et. al [44] estudou a influência da temperatura durante o endurecimento de geopolímeros formados a partir de cinzas volantes, e observou que pequenos acréscimos de temperatura resultavam em grandes ganhos de resistência mecânica, conforme mostra a figura abaixo. Aumentando-se a temperatura de cura de 45°C para 65°C, observou-se um aumento de cinco vezes no ganho de resistência mecânica, e aumentando-se a temperatura para 85°C, este aumento de dez vezes. Tal ganho de resistência mecânica pode ser observado no gráfico da Figura 2.8.

Figura 2.8: Variação de resistência mecânica para um mesmo geopolímero a base de cinzas volantes curado sob diferentes temperaturas [44].



No entanto, alguns autores explicitam que há um valor limite para esta temperatura, acima do qual observa-se um decréscimo de resistência mecânica [6, 44].

ii. Cátion alcalino

O tipo de base utilizada para a obtenção de uma solução alcalina possui uma grande influência na produção de um geopolímero, seja pela valência do cátion, ou por seu raio iônico, ou até mesmo pela taxa de dissolução de aluminossilicatos. De uma maneira geral, entende-se que íons OH^- agem como um catalisador da reação, enquanto que os íons de metais alcalinos trabalham como elementos estruturais, balanceando as cargas negativas quando da mudança de valência dos átomos de alumínio [11].

Os dois principais materiais utilizados como ativador de solução são hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Pode-se pensar, em um primeiro instante, que pelo fato de possuir uma atividade alcalina maior, KOH possui um poder de cura e endurecimento mais acelerado em geopolímeros. No entanto, a principal característica que denota a melhor base é o tamanho de cada

íon. O íon Na^+ possui um raio iônico menor que o íon K^+ . Utilizando-se sódio, formam-se meros menores, o que indica uma maior facilidade de formação de moléculas maiores e uma maior probabilidade de ligação entre os diversos núcleos formados. Há também uma movimentação mais constante de íons Na^+ dentro do gel recém formado, o que facilita a neutralização elétrica da estrutura [11].

iii. Importância do Alumínio na reação

Estruturas de silicatos dispersas em meio alcalino são metaestáveis. Desta maneira, a presença apenas de silicatos não é suficiente para a criação de uma estrutura rígida, tornando o material duro. Os silicatos formados junto com a adição de álcalis são novamente dissolvidos em água após algum tempo em solução [11, 27].

O papel do alumínio em uma reação geopolimérica é tornar o endurecimento do material irreversível, ligando-se quimicamente em sua valência tetraédrica aos tetraedros de sílica já formados. A quantidade de alumínio na solução e sua taxa de liberação são os principais métodos de controle de tempo de reação e endurecimento do produto final [11].

Isto torna o processo industrial de geopolímeros demasiadamente complexo, uma vez que resíduos industriais possuem composições químicas e mineralógicas com grandes índices de variação. Devido a tal fato, muitos processos requerem pré-tratamentos das matérias-primas para que se atinjam os níveis de alumínio ideais na solução alcalina, principalmente a razão Si/Al .

3.3 PLACAS CIMENTÍCIAS

Dentro dos sistemas de construção a seco, como o *Light Steel Frame* e o *Wood Frame*, existem hoje diferentes produtos utilizados como opção de revestimento deste tipo de estrutura. Um exemplo deste tipo de produtos são as placas cimentícias, materiais feitos a partir de cimento Portland e diferentes

agregados aplicadas, principalmente, no fechamento externo destes tipos de estrutura.

O mercado brasileiro, hoje, possui três principais produtos presentes no mercado, sendo que destes três, dois são de fabricantes estrangeiros (importados para o país) e apenas um é de fabricante nacional.

Como o presente estudo pretende aplicar a obtenção de um sistema cimentante geopolimérico a ser aplicado na obtenção de produtos de revestimento de estruturas de *Light Steel/Wood Frame*, houve um levantamento das propriedades dos produtos disponíveis no mercado, com o intuito de se mapear os requisitos mínimos o produto sob pesquisa neste trabalho.

Neste trabalho, três principais propriedades serão consideradas: absorção de umidade, resistência mecânica à flexão e densidade. Os motivos para se analisar cada propriedade são:

- **Resistência Mecânica:** essencial para avaliação da integridade física do produto e da edificação, seu transporte e manuseio;
- **Densidade:** essencial para reduzir a quantidade de materiais utilizados para compor a estrutura metálica/de madeira, e auxiliar a produtividade por parte dos montadores;
- **Absorção de Umidade:** essencial para evitar avarias à edificação, decorrentes de pontos de infiltração de umidade que podem afetar a sua estrutura e a sua estética.

A Tabela 2.5 a seguir mostra um comparativo destas propriedades para os três principais produtos disponíveis no mercado:

Tabela 2.5: Comparativo de propriedades entre os três principais fabricantes de placas cimentícias.

Fabricante	Propriedade		
	Resistência mecânica (MPa)	Absorção de umidade (%)	Densidade (g/cm³)
Fabricante A	8,06	14,27	1,0
Fabricante B	17,30	13,83	1,7
Fabricante C	8,41	24,35	1,1

Nota-se a partir dos dados da Tabela 5.2 que o mercado possui opções bem variadas de performance, e que propriedades inversamente proporcionais dão aos fabricantes vantagens e desvantagens. Percebe-se que não há nenhum fabricante que possua performance ideal em todas as propriedades, o que abre uma janela de aplicação do produto sob desenvolvimento. Todas as placas respeitam os requisitos mínimos da norma vigente ABNT NBR 15498:2014 – Placa de fibrocimento sem amianto – Requisitos e métodos de ensaio, a qual exige uma resistência mecânica mínima de 4MPa e uma absorção de umidade máxima de 30%. Uma vez que os requisitos mínimos da norma são muito baixos, utilizou-se como referência os valores de propriedade dos fabricantes disponíveis do mercado para o desenvolvimento das placas cimentícias no presente trabalho.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

O ponto principal do presente trabalho consistiu em utilizar resíduo de vidro como precursor alternativo e principal matriz para a formação de microestruturas geopoliméricas. No decorrer do trabalho foram realizados estudos com vidro plano moído como fonte de silicatos, variando as formas de obtenção de alumínio. Diferentes matérias-primas foram utilizados como fonte de alumínio, sendo estes: hidróxido de alumínio, vermiculita, resíduo de grês porcelanato e argila expandida. O calcário calcítico também foi utilizado como carga mineral. Foram utilizados também compostos alcalinos, os quais funcionarão como agentes formadores de estrutura. Os compostos testados neste trabalho serão hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e silicato de sódio.

4.1 Materiais

4.1.1 Precursores

i. Vidro

Conforme fora mencionado anteriormente, o principal precursor testado foi o resíduo de vidro moído, o qual funcionou principalmente como fonte de sílica. O resíduo de vidro foi cedido por uma empresa da região metropolitana de São Paulo, a qual trabalha com coleta e reprocessamento de diferentes tipos de vidro. Os resíduos utilizados são provenientes do descarte de vidros planos como janelas e portas, e foram coletados na região dos Campos Gerais para beneficiamento na planta da empresa em questão. A Tabela 4.1 a seguir mostra a composição química do vidro utilizado:

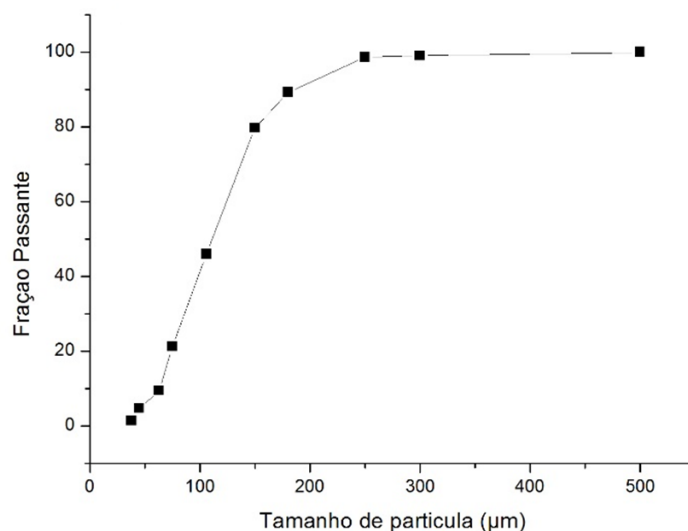
Tabela 4.1: Composição química do resíduo de vidro plano utilizado no presente trabalho.

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	70,96%
Al ₂ O ₃	1,43%
Fe ₂ O ₃	0,53%
TiO ₂	0,10%
CaO	8,67%
MgO	3,77%
Na ₂ O	13,31%
K ₂ O	0,25%
P ₂ O ₅	0,03%
B ₂ O ₃	0,10%
P. F.	0,22%

Observa-se que há a presença de óxidos de íons alcalinos como CaO, Na₂O e K₂O, os quais podem funcionar como mecanismo de ligação entre tetraedros de SiO₄ e AlO₄. Nota-se também a baixíssima quantidade de Al₂O₃, o que justificou a busca por outra opção de material precursor como fonte de átomos de alumínio.

A Figura 4.1 a seguir mostra a distribuição granulométrica do vidro utilizado neste trabalho, sendo sua distribuição completamente passante em peneira com abertura nominal de 300µm.

Figura 4.1: Distribuição granulométrica do vidro utilizado.



Uma vez que o vidro possui uma razão Si:Al igual 35.82, outros materiais foram utilizados para reduzir este valor. Os demais precursores utilizados como fontes de alumínio foram:

ii. Calcário calcítico

O calcário calcítico é um mineral presente em grande abundância na região de Ponta Grossa e dos Campos Gerais, sendo este um potencial material a ser utilizado como precursor no presente trabalho. O uso de calcário calcítico está em concordância com os objetivos do trabalho de se trabalhar com algum precursor de baixo custo e presente nas proximidades da cidade onde a empresa parceira está localizada. Apesar do principal objetivo de utilizá-lo como carga mineral, ele possui quantidades consideráveis de Al_2O_3 podendo também ser utilizado como fonte de alumínio.

A Tabela 4.2 a seguir mostra a composição química do calcário utilizado para a presente pesquisa:

Tabela 4.2: Composição química do calcário calcítico utilizado no presente trabalho.

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
CaO	36,65%
MgO	10,30%
SiO ₂	11,99%
Al ₂ O ₃	2,45%
Fe ₂ O ₃	1,08%
Na ₂ O	0,14%
K ₂ O	0,58%
SrO	0,08%
TiO ₂	0,13%
MnO	0,03%
P ₂ O ₅	0,04%
P. F.	36,16%

O calcário calcítico possui uma razão Si:Al igual a 4.89, o que pode reduzir a razão total das formulações quanto utilizado em conjunto com o vidro. Seu alto teor de CaO pode contribuir para uma maior compactação de estruturas geopoliméricas, conforme observou Davidovits [27].

iii. Resíduo de grês porcelanato

Os resíduos de revestimentos cerâmicos utilizados neste trabalho foram obtidos ao final da linha de produção de uma empresa do ramo, e são descartados quando reprovados em testes de estética, de dimensões ou de porosidade do esmalte de acabamento. Desta maneira, o material cedido já passou por criteriosas análises de composição química e tratamentos térmicos, sendo este um material de qualidade constante.

A Tabela 4.3 a seguir mostra a composição química do revestimento cerâmico em estudo:

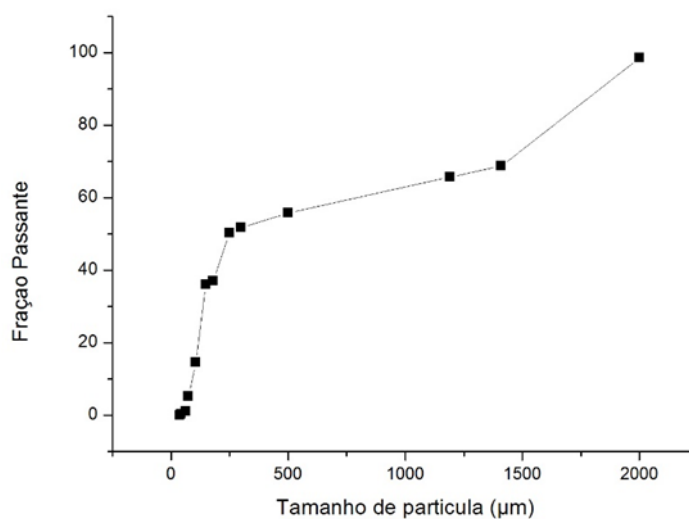
Tabela 4.3: Composição química do resíduo de revestimentos cerâmicos utilizados no presente trabalho.

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	69,03%
Al ₂ O ₃	18,07%
Fe ₂ O ₃	1,85%
CaO	0,36%
Na ₂ O	3,30%
K ₂ O	2,28%
MnO	0,02%
TiO ₂	0,61%
MgO	1,06%
P ₂ O ₅	0,09%
P. F.	3,34%

O resíduo foi cedido por uma empresa da cidade de Campo Largo, no estado do Paraná, para a realização do presente projeto de pesquisa. Sua razão Si:Al é de 2.79, o que aumenta o teor de alumínio e teoricamente aumenta a probabilidade de ocorrência de reação geopolimérica.

O material foi recebido após sua moagem e foi peneirado para que sejam utilizadas partículas passantes em peneira 2mm. A Figura 4.2 a seguir mostra a distribuição granulométrica do material utilizado neste trabalho.

Figura 4.2: Distribuição granulométrica do resíduo de grês utilizado no presente trabalho.



No presente trabalho analisou-se a influência das partículas acima de 500μm como ponto de ancoragem ou preenchimento nas formulações desenvolvidas, bem como o emprego das partículas mais finas dentro da formação das matrizes geopoliméricas, pois estas são mais facilmente dissolvidas pela solução alcalina.

iv. Argila expandida

A argila expandida foi outro precursor utilizado como fonte de alumínio para o projeto, além de atuar também como agente redutor de densidade das placas. O material é constituído por pequenas esferas e será utilizado tanto desta maneira quanto após passar por um processo de moagem em moinho martelo. Duas distribuições granulométricas foram utilizadas: a primeira passou por moagem em moinho martelo, e foi utilizada como incorporação à massa geopoliméricas, com o intuito de interagir com as partículas de vidro – com distribuição granulométrica totalmente passante em peneira com abertura nominal de 500μm; e a segunda (Tabela 4.4) foi utilizada como recebida – argila *in natura* –, em esferas, e funcionou como ponto de ancoragem das reações geopoliméricas, cuja função foi a de reduzir a densidade das placas.

Tabela 4.4: Distribuição granulométrica da argila expandida moída.

Peneiras	% Retido em Peneira
ABNT 10 (abertura 2mm)	97,00
ABNT 18 (abertura 1mm)	2,56
ABNT 35 (abertura 0,5mm)	0,10
Fundo	0,36
Total	100,02

O insumo foi fornecido por um fabricante localizado na cidade de Curitiba, no estado do Paraná, e a Tabela 4.5 abaixo mostra a sua composição química:

Tabela 4.5: Composição química da argila expandida utilizada no presente trabalho.

Composição Mineralógica	
Óxido	Quantidade (%)
SiO ₂	62,35%
Al ₂ O ₃	18,46%
Fe ₂ O ₃	7,90%
TiO ₂	0,92%
CaO	0,59%
MgO	3,19%
Na ₂ O	0,22%
K ₂ O	4,85%
P. F.	0,44%

A argila expandida possui uma razão Si:Al igual a 2.47, e também atuou, quando moída, contribuindo com o aumento de alumínio e auxiliando a formação de estruturas geopoliméricas.

v. Vermiculita expandida

A vermiculita é um mineral da família dos filosilicatos de estrutura lamelar que possui um alto teor de MgO, Fe₂O₃, e Al₂O₃. O material utilizado no presente trabalho foi expandido, o que resulta em um produto de baixa densidade e alto

índice de absorção de umidade – até 4 vezes o próprio peso (informações do fornecedor).

O material foi obtido a partir de distribuidores localizados na cidade de Curitiba, no estado do Paraná. A granulometria da vermiculita utilizada apresentava partículas entre 1-2mm.

O objetivo do uso da vermiculita foi para obter uma redução densidade, além de fornecer cátions Al^{+3} e Fe^{+3} para a reação geopolimérica.

vi. Hidróxido de alumínio

O hidróxido de alumínio foi utilizado como fonte de cátions Al^{+3} para a reação geopolimérica. O material foi utilizado na forma de pó e diluído em água de acordo com as concentrações desejadas.

4.1.2 Ativadores alcalinos

Como meio alcalino, duas diferentes bases foram utilizadas: hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Ambas foram utilizadas na forma de escamas (grau de pureza comercial).

4.2 Metodologia de preparo das formulações

4.2.1 Preparação das amostras

i. Uso de vidro como precursor geopolimérico

O primeiro estudo consistiu em analisar a formação de estruturas geopoliméricas a partir da dissolução, em solução alcalina, de vidro moído e hidróxido de alumínio.

Primeiramente, foi preparada a solução alcalina, pela dissolução do hidróxido de sódio em água nas proporções determinadas. Os materiais em pó, casos do vidro moído e do hidróxido de alumínio, foram adicionados aos poucos e agitados com o uso de um agitador magnético. Por último, foi adicionado um aditivo plastificante, com o objetivo de aumentara fluidez da massa formada e facilitar o preenchimento dos moldes cilíndricos e prismáticos. A mistura, após a adição de todos os seus componentes, teve uma duração total de 15 minutos. Todos os moldes foram pré-tratados com agentes desmoldantes de modo a

facilitar a retirada das amostras após cura. Foram confeccionados moldes cilíndricos, com 40mm de diâmetro e 40mm de altura, e moldes prismáticos, com 120mm de comprimento, 60mm de largura e 10mm de espessura.

Após o preenchimento dos moldes, as amostras passaram por um período de descanso de dez minutos, em temperatura ambiente, e por fim foram levadas para seus respectivos tratamentos térmicos.

As amostras passaram por dois diferentes ciclos de cura, com o intuito de testar a influência deste nas propriedades mecânicas do material formado: sob temperatura ambiente ($C1_{amb}$) e a $65^{\circ}C$ ($C1_{65}$). As amostras deixadas no ambiente foram curadas por 23 dias antes da realização dos testes mecânicos, e as amostras expostas à temperatura de $65^{\circ}C$ foram curadas em diferentes tempos: 3, 7, 14 e 28 dias. Três amostras foram produzidas para cada ciclo de cura e a média aritmética destas foi considerada nas análises de resistência mecânica). Após o fim dos tratamentos térmicos, as amostras foram retiradas das estufas e levadas para os testes descritos na seção a seguir.

ii. Uso de outros materiais, em conjunto com o vidro, como precursores geopoliméricos

Duas formulações foram testadas utilizando como base o estudo anterior: a primeira utilizou vidro moído em conjunto com calcário calcítico; e a segunda utilizou vidro moído em conjunto com resíduo de grês porcelanato e argila expandida moída.

Primeiramente, as novas matérias-primas foram pré-processadas, como foi o caso da argila expandida, a qual foi moída em moinho martelo até ser completamente passante em peneira com abertura de $500\mu m$, e o resíduo de grês, o qual foi peneirado em peneira com abertura de 2mm, utilizando-se a fração passante.

Logo após, os diferentes precursores foram pré-misturados com o uso de um moinho rápido, que irá promover a mistura durante 15 minutos. Este procedimento ocorreu para as duas formulações testadas neste trabalho.

Em separado, foram preparadas as soluções alcalinas pela dissolução em água de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio e de silicato de sódio, de acordo com as concentrações desejadas.

Após a pré-mistura, os precursores foram adicionados à solução alcalina aos poucos, sendo então agitados até que se obtenha uma composição homogênea. Para tal processo, fez-se o uso de um misturador planetário. Por último, foram adicionados materiais que teoricamente conferiram funções específicas à massa cimentícia, como redutores de densidade, plastificantes e espessantes, quando necessário.

A massa obtida foi vertida em moldes retangulares com dimensões 240x120x10mm. Neste caso, todos os moldes também foram pré-tratados com agentes desmoldantes, para facilitar a retirada das amostras após cura. Foram confeccionadas cinco amostras prismáticas reforçadas com malha de fibra de vidro em ambas as faces de gramatura 170g/m² e tamanho de grelha de 5mm, visando testes próximos às condições reais de aplicação de uma placa de revestimento.

De maneira similar ao teste anterior, após o preenchimento dos moldes, as amostras passaram por um período de descanso de dez minutos, em temperatura ambiente, e por fim foram levadas para seus respectivos tratamentos térmicos. As amostras passaram por um ciclo de cura que durou 24h a uma temperatura de 65°C, conforme resultados obtidos pela primeira bateria de testes. Após o fim dos tratamentos térmicos, as amostras foram retiradas das estufas e levadas para os testes descritos na seção a seguir.

4.2.2 Caracterizações

A caracterização dos materiais foi feita através das seguintes técnicas:

i. Resistência mecânica

A resistência mecânica é a propriedade mais importante a ser analisada nos produtos obtidos, uma vez que aplicações de geopolímeros exigem que estes suportem grandes tensões, principalmente de compressão.

A resistência mecânica foi medida através do teste de compressão axial dos corpos de prova cilíndricos, com diâmetro de 50mm e altura de 100mm. Os testes de compressão foram realizados em uma máquina universal de ensaios, modelo *AG-I 300 kN*, da marca *Shimadzu*, do Laboratório de Ensaios Mecânicos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Os procedimentos e determinação da resistência à compressão foram determinados de acordo com os parâmetros exigidos pela norma ABNT NBR 5739:2007 – Concreto: Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. A taxa de carregamento, de 0,45 MPa/s, foi mantida constante durante todo o ensaio, até que tenha sido observada a ruptura do corpo de prova. A resistência à compressão foi calculada através da equação 4.1:

$$R = \frac{4F}{\pi D^2} \quad \text{eq. 4.1,}$$

onde F indica a força máxima atingida durante o ensaio em newtons, e D indica o diâmetro do corpo de prova em milímetros. Os dados foram disponibilizados pelo software *Trapezium 2*, ligado à máquina de ensaios.

ii. Absorção de umidade

A absorção de umidade possui grande influência na longevidade de sistemas cimentícios, uma vez que a presença indesejada de umidade pode resultar em diversas reações negativas, como a eflorescência de material, ou até mesmo o surgimento de microfissuras que podem levar futuramente ao colapso do material.

A absorção de umidade das amostras foi realizada após o fim dos testes de flexão, utilizando-se de um dos pedaços fraturados de cada amostra. Cada amostra foi pesada logo após a fratura, obtendo-se assim sua massa seca (m_s). Os pedaços foram imersos em água por um período de 24h sob uma temperatura controlada de 25°C. Após o período de imersão, as amostras foram novamente pesadas, obtendo-se sua massa úmida (m_u). A absorção de umidade de cada corpo de prova foi determinada pela variação de massa (Δm) em relação à sua massa seca, através da equação 4.3 a seguir:

$$Absorção = \frac{\Delta m}{m_s} \times 100\% \quad \text{eq 4.3.}$$

iii. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X é de fundamental importância para estudar as características cristalográficas dos precursores utilizados, e principalmente para uma melhor compreensão da microestrutura obtida ao final dos processos produtivos, sendo capaz de indicar, qualitativamente, a quantidade de fase cristalina formada no produto final, o que, como já fora comprovado pela literatura e citando neste trabalho, possui uma grande influência nas propriedades finais do geopolímero.

Para a realização de tal análise, as amostras passaram por processo trituração até obtenção de partículas passantes em malha 325.

As medidas de difração foram realizadas utilizando-se um difratômetro de raios X *Shimadzu*, modelo *XRD-6000*, qual é equipado com tubo de raios X com ânodo de cobre (Cu) – que apresenta um comprimento de onda (λ) igual a 1,540598 Å –, variando-se o ângulo de difração de 5 a 90°, utilizando-se passos de 4 graus/minuto (varredura angular). Em seguida, os valores de d , θ , e I/I_0 foram comparados aos valores disponíveis nos cartões da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

iv. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com *field emission gun* (FEG) e *energy dispersive spectroscopy* (EDS)

O uso da técnica de MEV também possui grande importância no andamento da pesquisa, verificando a morfologia da microestrutura obtida após os processos produtivos, ligando os resultados obtidos pelas imagens microscópicas com as demais propriedades medidas. Para tal análise, será utilizado o microscópio modelo *SSX-550*, da marca *Shimadzu*, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

As análises foram realizadas após o fim dos testes de compressão, utilizando-se de um dos pedaços fraturados de cada amostra. Cada pedaço analisado foi recoberto com partículas de ouro por um processo de deposição à plasma, para que se tornem condutoras e possam assim serem observadas pelo microscópio.

O uso da técnica de MEV acoplada com FEG permite uma melhor visualização das microestruturas obtidas, uma vez que este equipamento opera em baixas voltagens e fornece imagens de alto brilho obtidas a partir de elétrons primários. A preparação das amostras para tal análise segue os mesmos procedimentos das amostras analisadas por MEV.

A técnica ainda fornece um mapeamento pontual ou geral de pontos das amostras através da técnica de *energy dispersion spectroscopy* (EDS) – espectroscopia de dispersão de energia –, fundamental para análise das estruturas e sua composição química.

Para tais análises, utilizou-se um microscópio *Tescan*, modelo *Mira 3 LM*, acoplado com um EDS *Oxford*.

v. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A análise de amostras por porosimetria por intrusão de mercúrio visa a determinação de propriedades como densidade real, densidade aparente (densidade do *bulk*), porosidade e características dos poros (área, volume, tamanho médio), visto que a modificação de alguma destas propriedades pode indicar evoluções nas reações geopoliméricas.

Uma vez que o mercúrio possui uma alta tensão superficial e um baixo índice de molhabilidade na grande maioria dos materiais, há a necessidade de que seja exercida uma determinada pressão para que o mercúrio penetre nos poros de um material. A pressão utilizada para que o mercúrio penetrasse nos determinados poros indica os seus tamanhos, enquanto que o volume total de mercúrio que penetra a amostra indica a sua porosidade total.

Neste trabalho utilizou-se um porosímetro *Micromeritics AutoPore IV*.

vi. Intemperismo

Algumas amostras foram expostas às condições climáticas por períodos pré-determinados, de modo a verificar se os resultados obtidos em laboratório iriam se repetir em condições reais de aplicação de placas cimentícias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Geopolimerização a partir de resíduo de vidro

Como proposta alternativa às composições geopoliméricas tradicionais originalmente proposta por Davidovits [10], neste trabalho propõe-se como a principal fonte nucleante das reações geopoliméricas o vidro reciclado. Esta matéria-prima justifica-se pelas seguintes razões:

- a) Possui natureza essencialmente amorfa;
- b) Possui composição química favorável para formação de geopolímero, sendo fornecedora principalmente de sílica e outros metais alcalinos principais tais como sódio e potássio, constituindo-se numa matéria-prima de fácil reformulação.

Como condição para obtenção de estruturas cimentantes geopoliméricas tridimensionais, a formulação deve possuir uma razão teórica de Si:Al entre 1 e 5, de acordo com os estudos realizados por Davidovits [27].

Estudos anteriores como o de Redden/Neithalath [45] indicam que, quando há apenas o uso de vidro ativado por algum agente alcalino, a estrutura de silicato formada apresenta pouca estabilidade, tornando-se hidrossolúvel e perdendo suas características físicas/mecânicas com o seu envelhecimento. Isto ocorre pelo fato de os vidros comerciais comumente utilizados possuem uma razão Si:Al acima de 30, o que forma uma rede geopolimérica com um baixo teor de alumínio, o que resulta em uma fraca estabilidade estrutural [45].

Considerando que o vidro utilizado é constituído por 73% de SiO_2 , com uma razão Si:Al igual a 35.82, e que o $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizado possui pureza de 99,5%, projetou-se a formulação tal como apresentado na Tabela 5.1 a seguir.

Tabela 5.1: Formulação C1 do cimento geopolimérico a base de vidro reciclado.

Matéria- Prima	Massa (% em peso)
Vidro moído	54,9%
Hidróxido de alumínio	19,5%
Hidróxido de sódio	4,5%
Água	20,6%
<i>Tecfoam-Rheoset</i>	0,5%

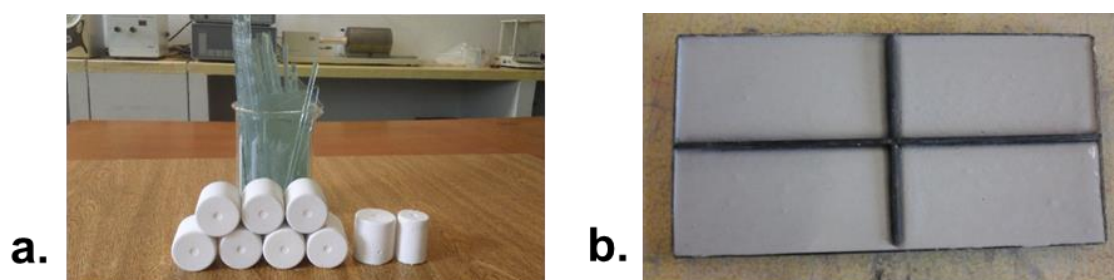
A quantidade de água foi otimizada previamente com o objetivo de obter uma massa trabalhável para a conformação de corpos de prova cilíndricos e prismáticos. Adicionou-se também o aditivo *Tecfoam-Rheoset*, como dispersante, na proporção de 0,5% em peso em relação à massa seca.

O uso do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ justifica-se por dois diferentes motivos:

- a) Terá a função de atuar em conjunto com o hidróxido de sódio como ativador alcalino, aumentando a dissolução de íons sialatos, os quais foram destacados na revisão bibliográfica;
- b) Quando diluído em água fornecer íons alumínio (Al^{+3}) para a reação direta com os íons sialatos e formar as redes sialato-siloxo, tal como foi discutido previamente na revisão bibliográfica.

A Figura 5.1 apresenta a imagem dos corpos de prova cilíndricos (figura 5.1a) e prismáticos (figura 5.1b) produzidos. Os corpos de prova cilíndricos, de 40mm de diâmetro e 40mm de altura, foram confeccionados para serem caracterizados em testes de compressão, e os corpos de prova prismáticos, de dimensões 120x60x10mm foram confeccionados para serem caracterizados em testes de flexão em três pontos.

Figura 5.1: Corpos de prova a) cilíndricos e b) prismáticos.

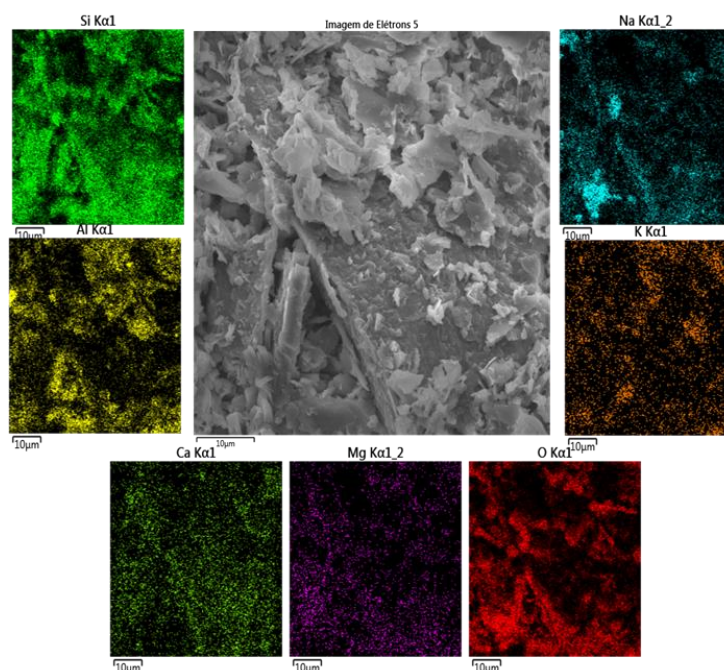


5.1.1 Caracterização microestrutural e de fases formadas

i. Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 5.2 é apresentada micrografia e microanálise (FEG/EDS) da composição curada a temperatura ambiente por 23 dias ($C1_{amb}$). Nota-se que, nas regiões onde há maior presença de Si, há a presença de átomos de Al, Na e O nas interfaces, denotando a formação do gel geopolimérico N-A-S-H (Glukhovsky, 1994) o qual será o precursor de estruturas geopoliméricas na superfície das partículas de vidro, dando indícios de que estas ocorrem pela solubilização parcial destas partículas para reação posterior com os hidróxidos de alumínio e de sódio. Verificam-se também aglomerados ricos em sódio localizados pontualmente em algumas regiões, indicando que o tempo de 23 dias de cura a temperatura ambiente não foi suficiente para consumir todo o sódio na reação geopolimérica, ou este foi utilizado em excesso na composição. Mapeou-se também a distribuição dos átomos de cálcio e potássio presentes na composição original do vidro. O magnésio presente na composição do vidro, apesar de não aparecer no mapeamento, está também presente na composição tal como apresentado na Tabela 5.2 que mostra a análise química da distribuição dos elementos na microestrutura. O carbono caracterizado corresponde ao aditivo *Tecfoam/Rheoset* adicionado para controle da reologia da composição (dispersante) na conformação dos corpos de prova, contudo, como a quantidade correspondente é superior ao adicionado, parte do carbono caracterizado é proveniente da atmosfera.

Figura 5.2: Mapeamento da formulação C1_{amb} curada a temperatura ambiente por 23 dias.



A Figura 5.3 mostra em destaque a morfologia prismática das estruturas geopoliméricas formadas. Verifica-se claramente pela distribuição dos elementos na estrutura que o Si e o Al encontram-se intimamente ligados. O potássio presente na composição do vidro original também participa na formação das estruturas geopoliméricas já que este foi mapeado apresentando uma distribuição mais homogênea na microestrutura, localizando-se preferencialmente nas regiões ricas em alumínio e silício, tal como pode ser observado no mapeamento da distribuição dos elementos ao lado direito da microestrutura. Esta preferência pelos íons de potássio pode estar relacionado à menor participação dos íons sódio na reação, o que pode ser observado pela formação de aglomerados maiores nem sempre associados ao silício e ao alumínio. O cálcio não participa das reações geopoliméricas. O oxigênio encontra-se uniformemente distribuídos na microestrutura, responsável pela formação dos complexos silato-siloxo. Na tabela são apresentadas as análises químicas da microestrutura geral e de uma região ampliada rica em cristais de morfologia prismática. Comparativamente, destaca-se a grande concentração de sódio presente na região destes cristais, porém, presente em baixas concentrações nas regiões associadas aos elementos alumínio e silício, como mostrado no mapeamento dos elementos. Verifica-se também que o carbono

encontra-se em maiores concentrações nestas regiões. Na Tabela 5.2 são apresentadas as microanálises, a título de comparação, de uma microestrutura geral e de uma região rica em cristais prismáticos. Destaca-se uma maior concentração de íons sódio e menor concentração dos íons alumínio e silício na região com maior concentração dos cristais. Verifica-se também a maior presença de carbono relacionada aos cristais prismáticos.

Figura 5.3: Detalhe da morfologia prismática das estruturas geopoliméricas formadas (cura a temperatura ambiente/23 dias).

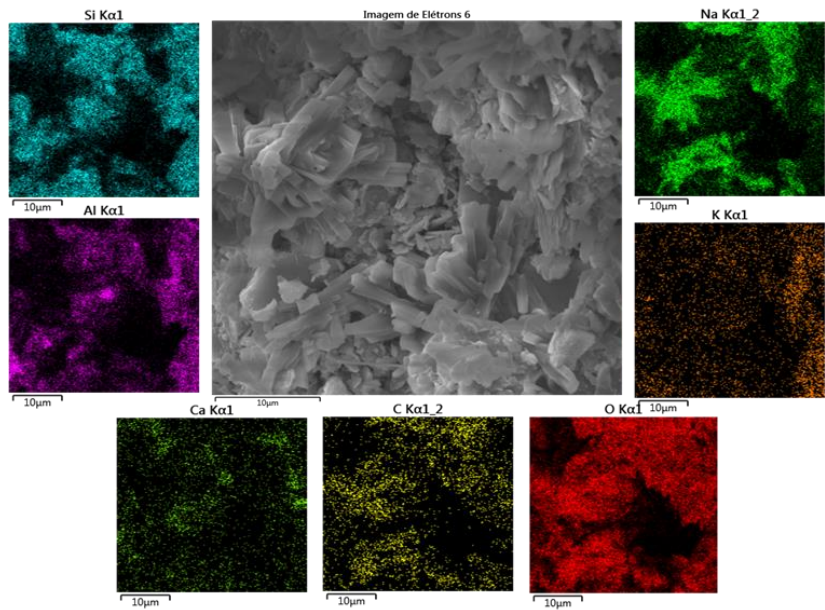


Tabela 5.2: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da amostra curada a temperatura ambiente de duas regiões distintas da microestrutura.

Elemento Químico	Microestrutura Geral	Região Morfologias Prismáticas
	% em peso	% em peso
Si	24,88	17,58
Al	7,27	4,46
O	49,06	49,99
Na	6,85	14,36
K	1,72	1,32
Ca	4,01	2,99
Mg	0,47	0,41
C	5,74	8,30

A Figura 5.4 apresenta de forma comparativa as microestruturas gerais típicas das amostras curadas a 65°C (C1₆₅) em função dos diferentes tempos de cura 3, 7, 14 e 28 dias. Apesar de não ser possível verificar de forma precisa grandes diferenças entre elas, com o aumento do tempo de cura as partículas menores parecem ser consumidas no processo, deixando a mostra partículas maiores de vidro, as quais podem ser facilmente evidenciadas nos tempos de 14 e 28 dias de cura. Estas partículas maiores de vidro são envolvidas ancoram outras fases formadas em sua interface. Contudo, verifica-se uma diferença bastante significativa entre as microestruturas curadas em 3 e 7 dias quando comparadas com as curadas em 14 e 28 dias, sendo estas últimas caracterizadas por um menor teor de partículas finas, caracterizando-se por apresentar superfícies “mais limpas”. A superfície das partículas de vidro presentes nas últimas duas microscopias indica que houve um maior ataque químico nestas, desprendendo uma maior quantidade de sílica e óxidos de metais alcalinos, o que aumenta a reatividade do vidro como um todo. Na Figura 5.5 é apresentado a micrografia das partículas de vidro original usadas na composição, em que pode-se observar a semelhança com as partículas presentes na microestrutura das Figuras 5.4c e 5.4d. Com a evolução do tempo de cura das amostras, observa-se que as superfícies das partículas estão mais claras e livres de rugosidade residual, diferentemente das partículas originais observadas na Figura 5.5. Isto indica que, um maior tempo de cura resulta em uma maior dissolução destas partículas, facilitando a participação dos núcleos sialatos na reação geopolimérica.

Figura 5.4: Evolução da microestrutura da composição C1₆₅ após a) 3 dias de cura; b) 7 dias de cura; c) 14 dias de cura; e d) 28 dias de cura.

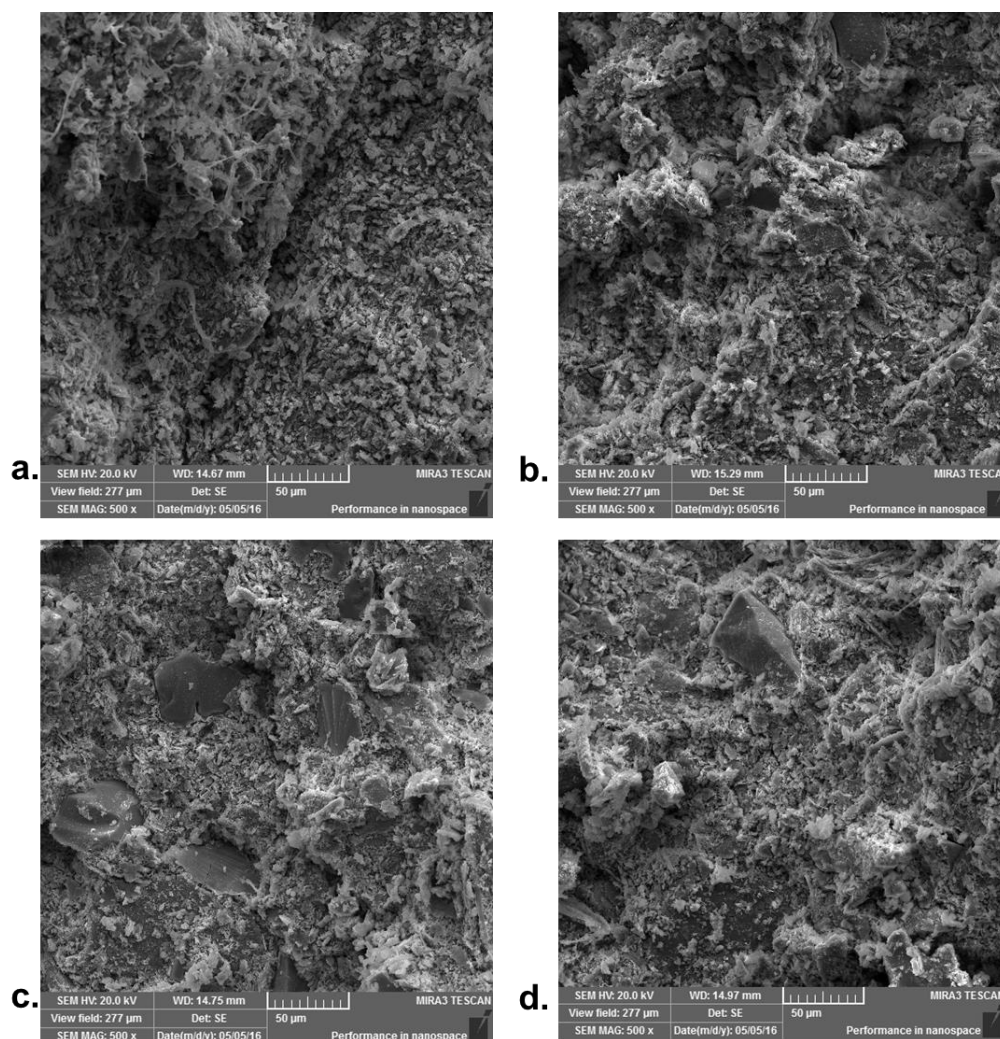
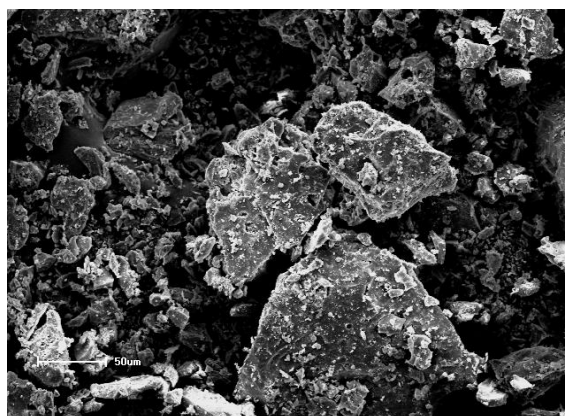


Figura 5.5: Imagem de MEV da partícula de vidro moído utilizado como matéria-prima das composições geopoliméricas.



A evolução observada na figura 5.4 de acordo com o aumento do tempo de cura é evidenciada em outros trabalhos como nos de Villaquirán-

Caicedo/Gutiérrez (2015), as quais estudaram a evolução microestrutural de um geopolímero a base de metacaulim. Em ambos os trabalhos percebe-se uma maior clareza das imagens com o aumento do tempo de cura, o que indica um maior volume de gel geopolimérico, essencial para a formação de uma estrutura geopolimérica conforme e a redução de partículas que não foram dissolvidas e não reagiram com o meio [46].

A Figura 5.6 apresenta o mapeamento dos elementos na amostra C1₆₅ após 3 dias de cura. Constata-se uma distribuição mais homogênea destes elementos em comparação com a amostra curada a temperatura ambiente, principalmente em relação ao íon sódio. Contudo, como observado anteriormente, o íon sódio sempre está associado ao carbono, e neste caso com oxigênio. Isto sugere que houve reação entre o sódio em excesso – o qual não gerou nenhum tipo de cimentação geopolimérica – com o carbono presente ou no plastificante utilizado ou na atmosfera, formando-se carbonato de sódio. Tal reação fora evidenciada também por He et. al (2012), ao verificar a formação de carbonato de sódio em geopolímeros formados com o uso de lama vermelha e cinzas volantes [33]. O cálcio, por sua vez, não participa da reação geopolimérica mesmo sob efeito da temperatura, formando aglomerados menores distribuídos pela microestrutura. Verifica-se neste caso, a formação de uma matriz geopolimérica mais homogênea do que a anterior, constatando-se o efeito benéfico da temperatura na formação da matriz geopolimérica. Na Tabela 5.3 é mostrada a composição química em que verifica-se pouca diferença em relação a amostra curada a temperatura ambiente.

Figura 5.6: Mapeamento da distribuição dos elementos químicos em uma amostra C1₆₅ após 3 dias de cura.

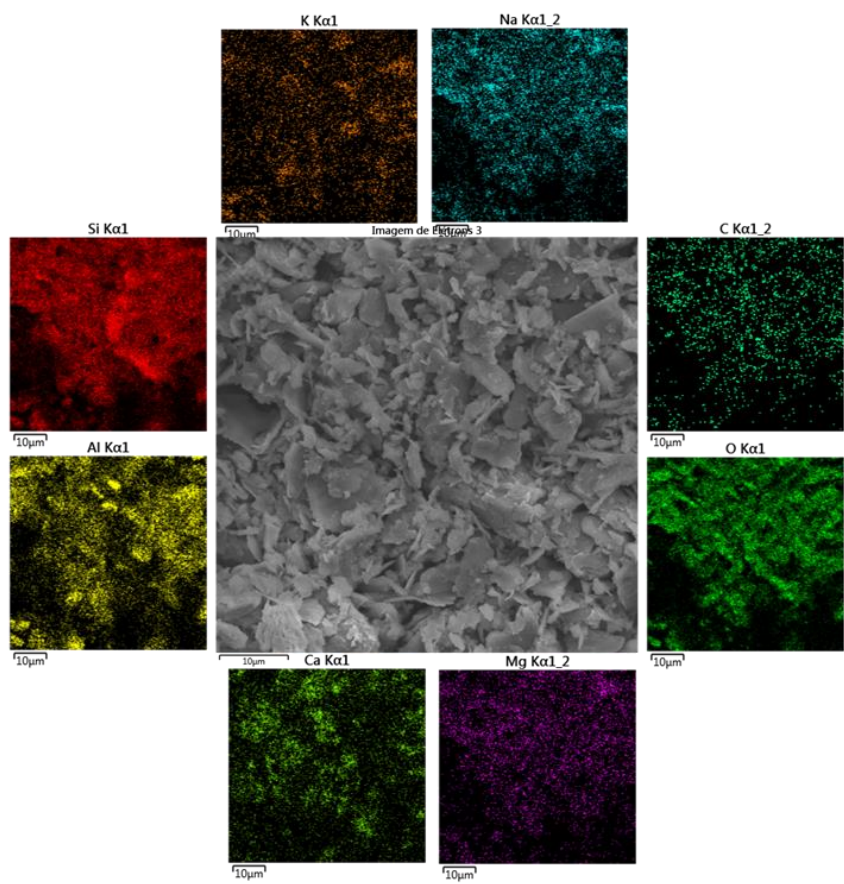


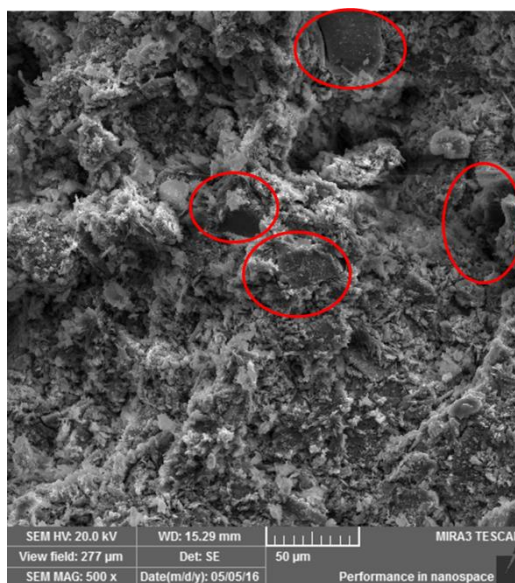
Tabela 5.3: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da amostra C1₆₅ após 3 dias de cura.

Elemento Químico	Quantidade (% em peso)
Si	28,89
Al	7,80
O	48,01
Na	4,11
K	1,72
Ca	4,92
Mg	0,78
C	3,77

A Figura 5.7 apresenta a imagem geral de uma amostra após 7 dias de cura a 65°C. Destacam-se na microestrutura as partículas maiores de vidro

(dentro dos círculos vermelhos) caracterizadas por apresentar uma larga distribuição granulométrica de tamanho de partículas entre 50-150 μm (ver figura 4.1 da seção 'Materiais e Métodos'). O vidro, devido a sua estrutura amorfa, funciona como ponto de ancoragem da reação de geopolimerização, sendo os aglomerados menores de partículas envolvendo as partículas de vidro as fases formadas como produto da reação de geopolimerização.

Figura 5.7: Micrografia geral de amostra C1₆₅ após 7 dias de cura, mostrando partículas de vidro (em destaque) envolvidas por aglomerados de partículas menores.



Em maiores detalhes, a imagem da Figura 5.8 abaixo mostra uma região de interface entre as partículas de vidro e as outras fases formadas. A região ampliada próxima à interface é caracterizada pela presença de cristais prismáticos. O espectro da análise de dispersão de energia química pontual (EDS) destes cristais é apresentado na Figura 5.9 e a análise química quantitativa dos elementos apresentado na Tabela 5.4.

Figura 5.8: Detalhe da região de interface vidro/fase cristalina produto da reação geopolimérica da amostra C1₆₅ após 7 dias de cura.

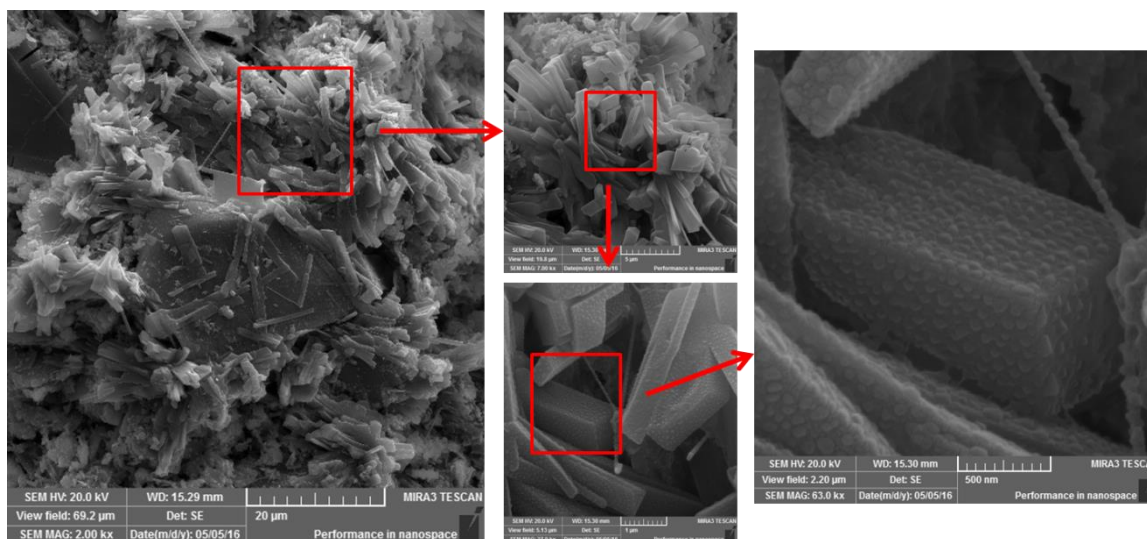


Figura 5.9: Espectro de dispersão de energia dos elementos de região de estrutura geopolimérica presente na região de interface das partículas de vidro.

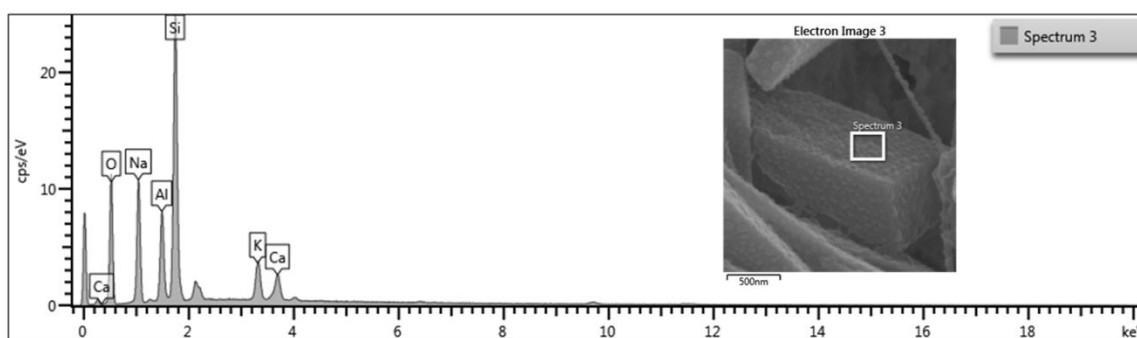


Tabela 5.4: Resultado da análise química da região formada por cristais prismáticos.

Elemento Químico	Quantidade (% em peso)
Si	19,31
Al	6,05
O	57,52
Na	10,99
K	3,60
Ca	2,52

A análise química sugere que os cristais prismáticos caracterizados na interface correspondem à fase aluminossilicato de sódio formada como produto

das reações geopoliméricas entre as partículas de vidro, o hidróxido de alumínio e o hidróxido de sódio. Destaca-se aqui a ausência do óxido de magnésio na formação destes cristais e também da ausência de carbono, muitas vezes associada em regiões com teores mais elevados de sódio como caracterizado nas amostras anteriores. Estes óxidos podem estar presentes nos interstícios da estrutura ou formando solução sólida substitucional na rede silicato-siloxo. A microestrutura prismática é muito similar ao observado no trabalho de Fernandez-Jiménez et. al (2006), onde os pesquisadores obtiveram cristais de dimensões e morfologia similares ao reagir hidróxido de sódio com metacaulim. Assim como no trabalho referenciado, a alta concentração de Na, O, Al e Si denota a formação de uma zeólita de estrutura e composição química similares à faujasita, um alumino-silicato de fórmula $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48} \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ [47, 48]. No caso da microestrutura em estudo, a formação de faujasita ocorre como um subproduto da reação geopolimérica, pois está não faz parte do gel N-A-S-H observado no restante das imagens microscópicas. A comprovação da reação geopolimérica é reforçada pela razão atômica Si:Al, a qual é de 3,19, próxima ao cálculo teórico inicial, tomado como condição básica para formação do geopolímero.

A Figura 5.10 abaixo ilustra em diferentes ampliações detalhes da superfície de uma partícula de vidro ancorada numa matriz geopolimérica. Verifica-se claramente sobre a superfície da partícula maior, outras partículas com dimensões manométricas, as quais são solubilizadas pelo meio altamente alcalino, servindo como agentes nucleantes para a reação geopolimérica. Por meio de análise pontual por EDS destas partículas apresentada na Figura 5.11, verificou-se que estas são constituídas por elevado teor de silício e quantidades menores de cálcio, sódio e magnésio, ou seja, composição similar à do vidro de partida. Um ponto a se destacar é a não caracterização do Al nesta microanálise, o qual está presente na quantidade de aproximadamente 1% em peso na composição do vidro original. A tabela 5.5 mostra o resultado, em percentual de peso, dos elementos identificados na análise pontual realizada para esta amostra. Nota-se que o Al não está presente nos resultados obtidos. Contudo, não pode-se descartar a possibilidade de este ter sido lixiviado para a formação dos produtos de geopolimerização discutidos anteriormente.

Figura 5.10: Detalhe de uma partícula de vidro ancorada na microestrutura geopolimérica de uma amostra C1₆₅ após 14 dias de cura.

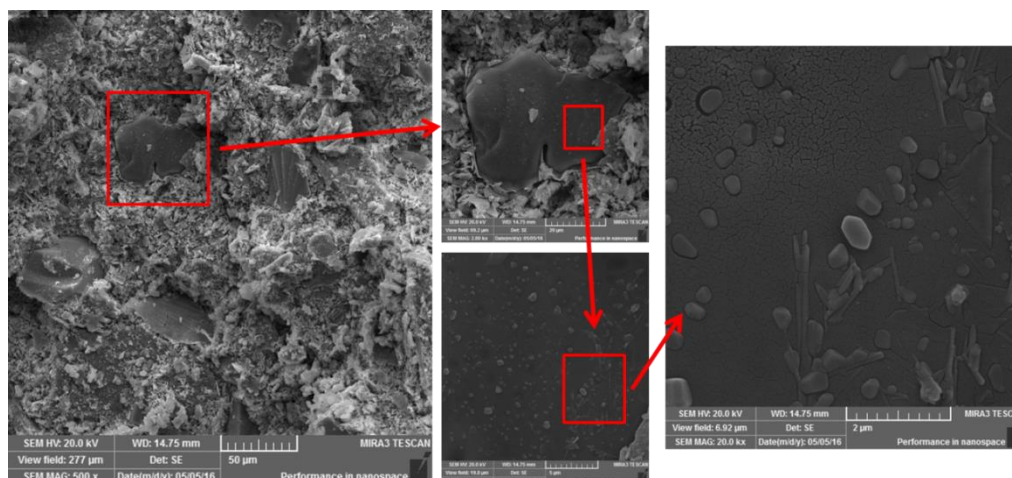


Figura 5.11: Espectro de energia dispersiva de uma partícula nanométrica localizada sobre a superfície de uma partícula maior de vidro (em detalhe) de uma amostra C1₆₅ após 14 dias de cura.

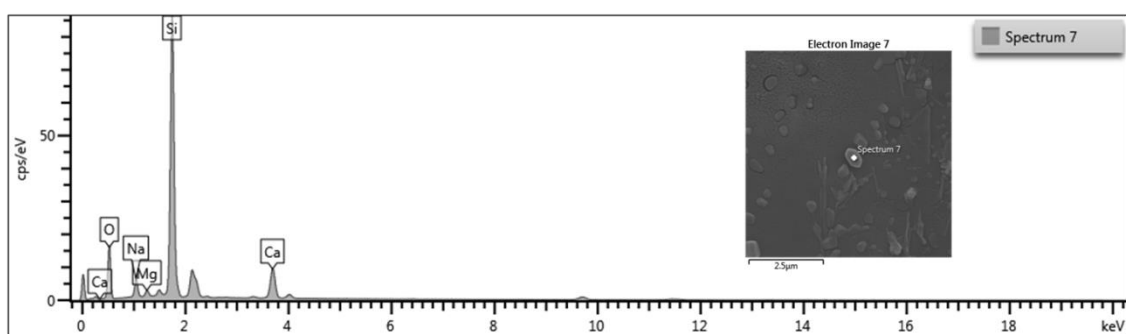


Tabela 5.5: Resultado da análise química pontual realizada para a amostra C1₆₅ após 14 dias de cura.

Elemento químico	Quantidade (% em peso)
O	63,53
Na	2,61
Mg	0,75
Si	28,36
Ca	4,76

A amostra tratada a 65°C/28 dias, apresentou uma maior diversidade de morfologias ao longo de sua microestrutura, sendo as principais diferenças

encontradas mostradas nas Figuras 5.12a, 5.12b, 5.12c e 5.12d, acompanhadas de seus respectivos mapeamentos químicos por EDS, apresentados na Tabela 5.6.

Nota-se na microestrutura da Figura 5.12a que a matriz geopolimérica está plenamente constituída, considerando que a maior parte do silício da microestrutura está associado ao alumínio, juntamente com o sódio e o potássio. Mais uma vez, verifica-se a maior concentração de sódio associado às estruturas prismáticas, como já discutido anteriormente. Pode-se atribuir estes cristais às estruturas de zeólitas formadas como subprodutos da reação geopolimérica. Existem regiões da microestrutura em que o silício não está combinado com o alumínio, como pode ser visto na parte inferior, ao lado esquerdo da microestrutura. Neste caso, o silício em excesso denota a presença de uma partícula de vidro a qual não reagiu com o restante dos materiais utilizados. Constata-se neste ponto maior concentração em silício e quantidades menores de alumínio, sódio, potássio, cálcio e magnésio, constituintes originais da composição do vidro.

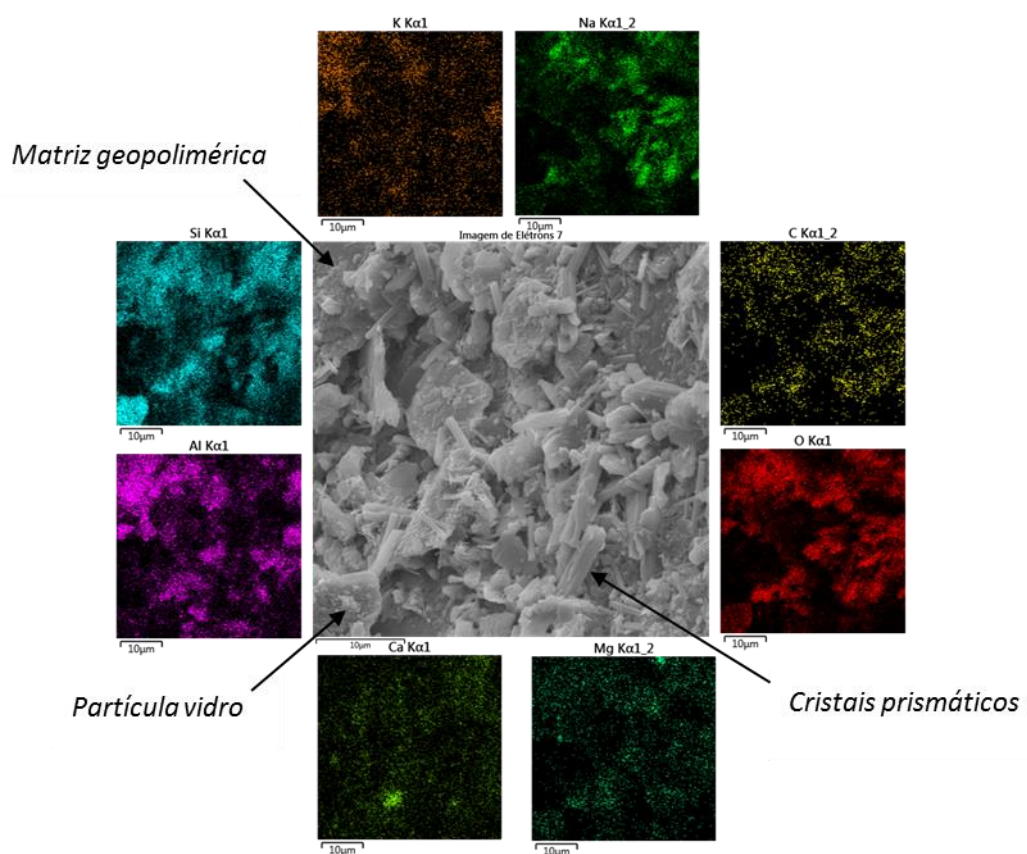
Na Figura 5.12b destaca-se uma região rica em cristais aciculares aflorando na superfície da matriz geopolimérica, cuja composição química contém elevada concentração de sódio, carbono e oxigênio. Estruturas similares foram encontradas nos trabalhos de He J. (2012) e Guo et al. (2010), mas não há um consenso na literatura sobre a natureza desta estrutura [33, 49]. A alta concentração de Na e O, e o baixo índice de C nestas regiões sugerem que esta representa a formação de óxido de sódio ou hidróxido de sódio não reagido dentro da matriz geopolimérica.

Na Figura 5.12c destaca-se uma região com teores mais elevados em sódio, tal como pode comprovado na Tabela 5.6 que mostra a análise química das diferentes regiões caracterizadas. Neste caso, o sódio não se encontra mais na morfologia dos cristais aciculares, mas na forma de aglomerados com elevado teor em oxigênio, formando provavelmente carbonato de sódio após reação com a atmosfera.

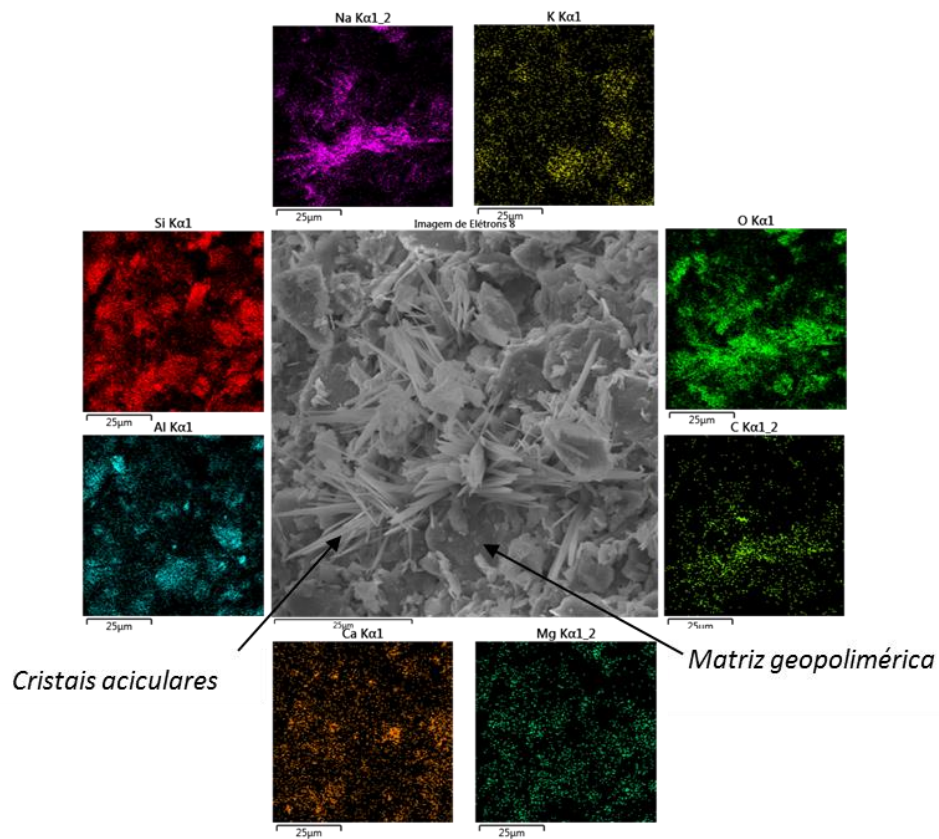
A Figura 5.12d mostra a região da microestrutura constituída por uma maior presença da matriz geopolimérica propriamente dita, sem a formação de

aglomerados ou de cristais com morfologia bem definida. Destaca-se uma maior homogeneidade na distribuição dos elementos pela microestrutura.

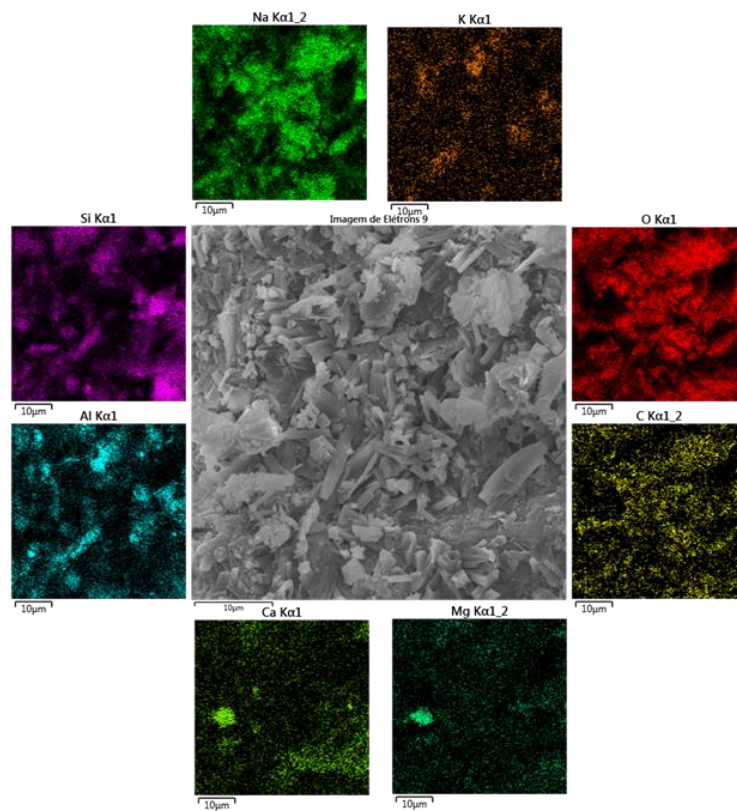
Figura 5.12: Características microestruturais e microanálise química dos elementos da amostra C1₆₅ após 28 dias de cura: a) em destaque a presença de cristais prismáticos e partículas de vidro não reagidas; b) presença de cristais aciculares aflorando na superfície da matriz geopolimérica ricos em sódio, carbono e oxigênio; c) destaque pela maior concentração em sódio formando aglomerados na superfície; d) microestrutura com uma distribuição mais uniforme dos elementos químicos sem a presença de cristais com crescimento preferencial.



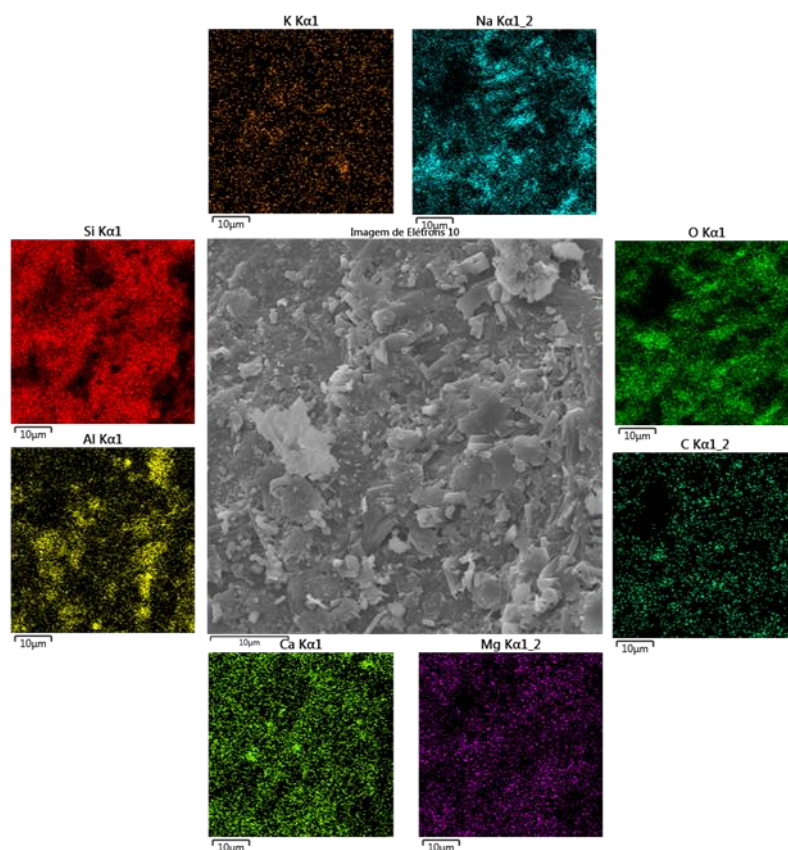
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 5.6: Análise química da distribuição dos elementos na microestrutura da C1₆₅ após 28 dias de curas em diferentes regiões da microestrutura.

Elemento Químico	Fig. 5.12a	Fig. 5.12b	Fig. 5.12c	Fig. 5.12d
	% em peso	% em peso	% em peso	% em peso
Si	23,22	22,64	14,85	26,56
Al	7,00	8,68	4,71	4,17
O	46,13	47,10	50,88	46,29
Na	9,01	8,21	17,27	10,21
K	1,85	2,64	0,98	0,88
Ca	4,03	3,02	1,58	3,82
Mg	0,40	0,43	0,34	0,80
C	7,70	7,27	9,39	7,27

Conclui-se que a microestrutura dos geopolímeros formados é extremamente complexa e heterogênea, com a formação de aglomerados e cristais de diferentes morfologias, os quais podem se localizar nos interstícios ou

aflorar na superfície da matriz geopolimérica formada, caracterizando-se também pela heterogeneidade química das estruturas formadas, tal como apresentado na Tabela 5.6.

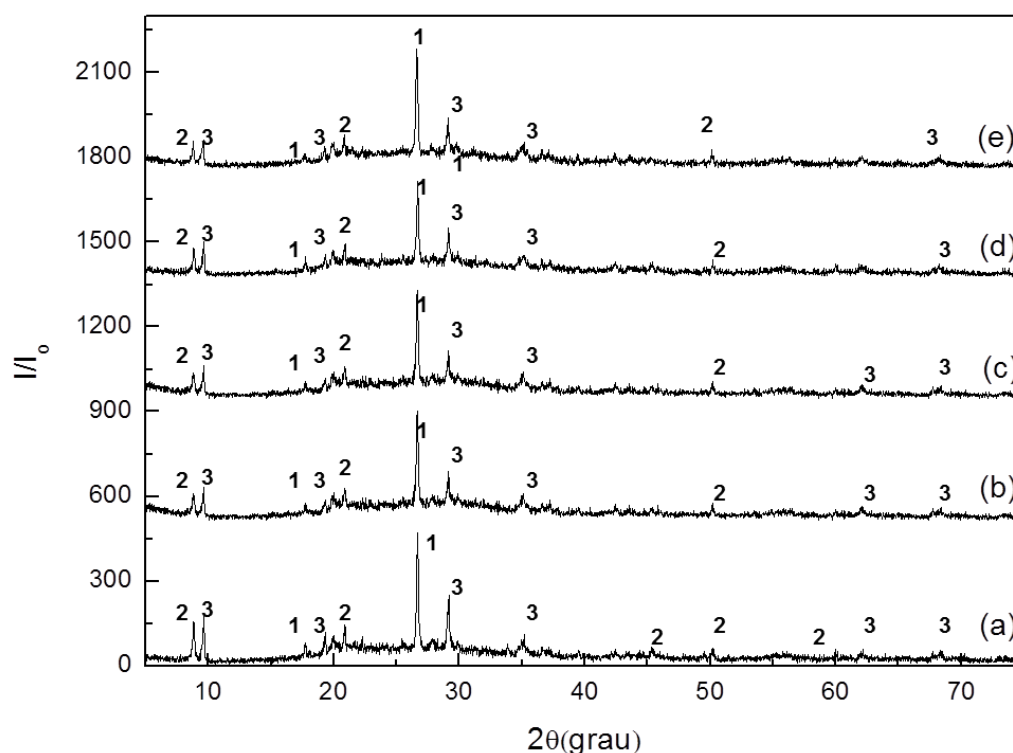
ii. Difração de raios X

A caracterização das fases mineralógicas por difração de raios X (DRX) da amostra curada a temperatura ambiente por 23 dias e daquelas tratadas termicamente a 65°C por 3, 7, 14 e 28 dias são apresentadas na Figura 5.13. Além da banda em 2θ entre 20° e 30°, a qual caracteriza estrutura não-cristalina, foram também caracterizadas as seguintes fases cristalinas: quartzo (SiO_2), Ilita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e Pirofilita ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), sendo identificados pelos picos 1, 2 e 3, respectivamente, nos espectros. A Ilita e a Pirofilita são filossilicatos pertencentes a classe geral dos silicatos em camadas ou lamelares da família dos argilominerais 2:1 ou trifórmicos (distância interplanar 10Å, com população da camada octaédrica dioctaédrica (Coelho, Santos, Santos, 2007) [50]. Apesar disto, não se descarta a existência de outros silicatos ou aluminossilicatos que podem estar presentes em quantidades abaixo do limite de detecção do equipamento ou não caracterizados devido a sobreposição de picos do DRX.

Estas fases foram caracterizadas de forma comum, independente do tempo ou temperatura de cura. Comprova-se, portanto, a eficácia da reação geopolimérica na formação de novas microestruturas, considerando que o estudo utilizou um material essencialmente não-cristalino como matéria-prima principal (vidro, cerca de 55% do peso total da composição), o qual gerou, além de uma fase não-cristalina residual, as outras fases cristalinas mencionadas anteriormente após a reação com os componentes alcalinos hidróxido de alumínio e hidróxido de sódio. Como esperado, os picos de maior intensidade remetem à presença massiva de quartzo, principalmente pelo uso de vidro na formulação das amostras. Isto indica que, ao reagir com o hidróxido de sódio, o meio alcalino fez com que a estrutura do vidro fosse quebrada, formando ligações químicas insaturadas permitindo que os sítios de sílica entrassem em contato com íons de alumínio provenientes do hidróxido de alumínio. Desta

maneira formaram-se novas estruturas minerais ancoradas em pontos com alto teor de sílica, resultando num aluminossilicato sintético de organização cristalina de curto alcance.

Figura 5.13: Espectros de DRX das amostras a) C1_{amb}; e das amostras C1₆₅ após b) 3 dias de cura; c) 7 dias de cura; d) 14 dias de cura; e e) 28 dias de cura.



O trabalho de revisão de Duxson et al. (2006) mostra alguns difratogramas de geopolímeros obtidos pela mistura de hidróxido de sódio com metacaulim. Os difratogramas mostram similaridade à presente pesquisa pela formação das fases de quartzo e mulita (fase a qual apresenta um difratograma muito similar à da pirofilita), além de outras fases presentes no material precursor [11].

Apesar da identificação apenas destas três fases cristalinas principais, não descarta-se a existência de outras fases cristalinas minoritárias, as quais provavelmente não foram caracterizadas devido a sobreposição de picos ou ao limite de detecção do equipamento.

Em algumas amostras, após tratamento térmico em estufa, observou-se a presença de um pó branco em suas superfícies. Este pó foi raspado da superfície e analisado por DRX, cujo espectro é mostrado na Figura 5.14, sendo

correspondente ao carbonato de sódio hidratado, com composição química $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Portanto, pode associar-se este pó aos cristais aciculares caracterizados na Figura 5.14 que mostram estes cristais aflorando na superfície da composição geopolimérica, ricos em sódio, carbono e oxigênio. Estes cristais são formados pela reação entre o hidróxido de sódio em excesso na composição em presença de água e gás carbônico da atmosfera (CO_2) pela reação apresentada na equação 5.1 abaixo:

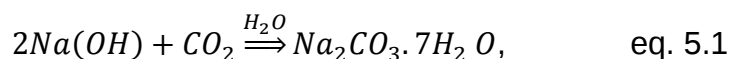
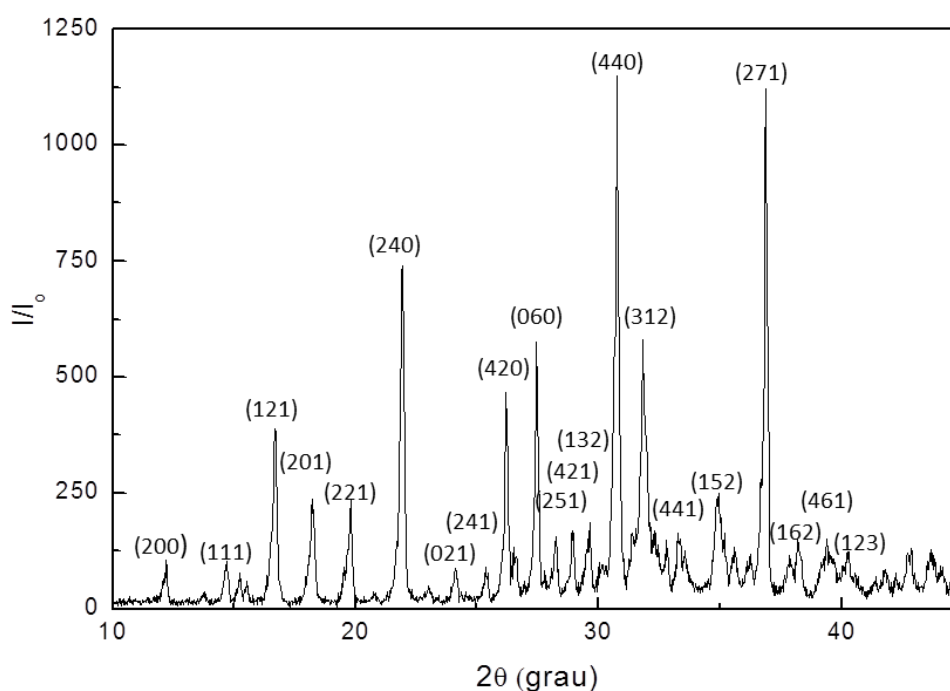


Figura 5.14: Difratoograma de raios X de partículas encontradas na superfície das amostras da formulação C1 correspondente a fase carbonato de sódio hepta-hidratado.



A formação deste sal na superfície se deve pelo excesso de íon sódio na composição, tendo em vista que o próprio vidro já continha 13,31% de óxido de sódio (ver Tabela 4.1) na composição original. Além disso, verificou-se também a presença preferencial do potássio nas reações geopoliméricas, também presente na composição do vidro original, o qual atuou como meio de ligação na rede silato-siloxo.

5.1.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas

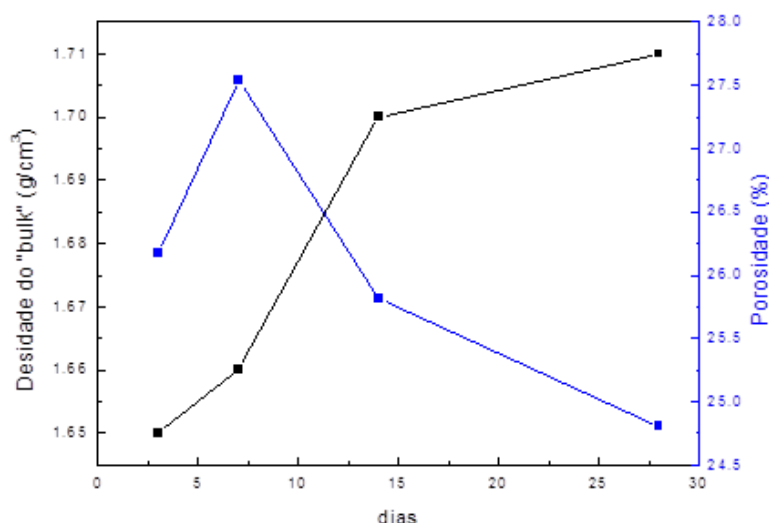
Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados das propriedades físicas das amostras C1₆₅ com diferentes tempos de cura em comparação com as amostras C1_{amb}, na Figura 5.15 é apresentado o gráfico de densidade do *bulk*, e da porosidade para as amostras curadas a 65°C em diferentes tempos.

Tabela 5.7: Propriedades físicas das placas geopoliméricas em função do tempo de cura a 65°C em comparação com a placa curada a temperatura ambiente.

Propriedades	Tempo de cura (dias)				
	23*	3	7	14	28
Densidade <i>bulk</i> (g/cm ³)	1,64	1,65	1,66	1,70	1,71
Densidade aparente (g/cm ³)	2,27	2,24	2,29	2,29	2,29
Porosidade (%)	27,60	26,17	27,54	25,81	24,81
Área total de poros (m ² /g)	0,95	0,98	1,62	1,05	1,17
Diâmetro médio de poros (µm)	0,71	0,64	0,41	0,58	0,49

*Curada a temperatura ambiente por 23 dias

Figura 5.15: Variação da densidade do *bulk* e da porosidade das amostras C1₆₅ com diferentes tempos de cura.

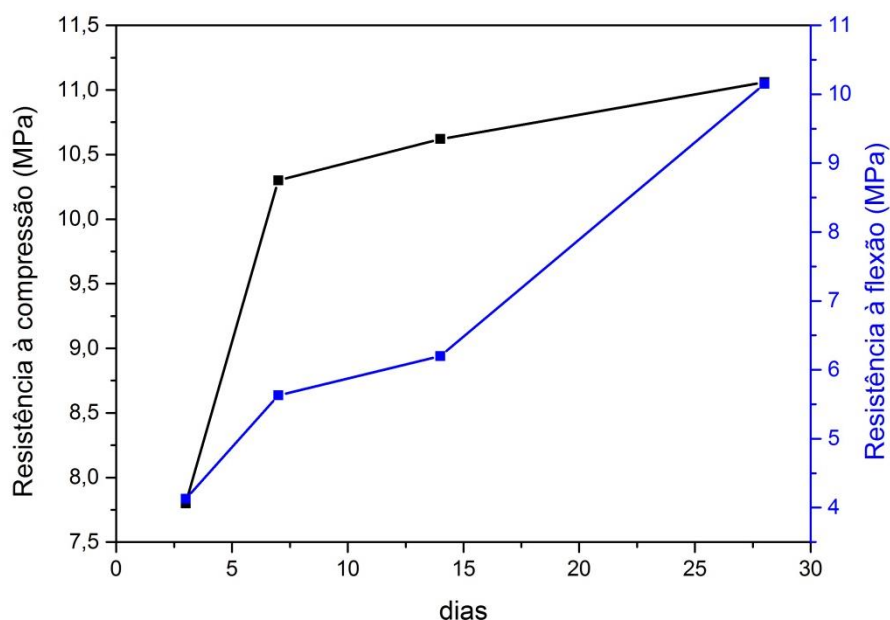


Em relação à densidade do *bulk*, verifica-se um progressivo aumento em função do tempo de cura, apesar de que nas amostras curadas a 65°C por 3 dias, esta variação tenha sido pouco significativa. Entretanto, a amostra curada a 65°C/28 dias apresentou um aumento na densidade de 4,27% em relação a

amostra curada a temperatura ambiente por 23 dias. Este aumento da densidade do *bulk* foi acompanhado pela diminuição da porosidade das amostras, aumento da área total de poros e diminuição de seu diâmetro médio quando comparado a amostra curada a temperatura ambiente. Esta variação está diretamente associada com a evolução da microestrutura do geopolímero, ou seja, microestruturas mais compactas estão sendo formadas em função do tempo de cura. Isto pode ser comprovado pela diminuição do diâmetro médio de poros associado ao aumento da área total de poros, ou seja poros mais finos estão sendo formados com a evolução das estruturas geopoliméricas zeolíticas na microestrutura. Esta é uma característica clássica dos cimentos geopoliméricos. A densidade aparente (real) das amostras teve pouca variação em relação a amostra curada a temperatura ambiente, contudo, verificou-se um aumento de $2,27 \text{ g/cm}^3$ para $2,29$ a partir dos 7 dias de cura.

Na Figura 5.16 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência mecânica à compressão e flexão em função do tempo de cura das amostras curadas a 65°C .

Figura 5.16: Resultado dos ensaios mecânicos das amostras curadas a 65°C .



Assim como o que ocorre com artefatos feitos a partir de cimento Portland, o aumento do tempo de cura resultou em um acréscimo de resistência mecânica dos materiais formados. O aumento da resistência mecânica à compressão em

função do tempo de cura foi maior do que o observado nas amostras ensaiadas sob flexão. Isto ocorre porque materiais cerâmicos, de maneira geral, são muito mais resistentes à compressão do que à flexão. Pode ser verificado pelo gráfico da Figura 5.16, que apesar de ter sido verificado aumento nas resistências mecânicas tanto sob compressão quanto sob flexão, os esforços sob tensões compressivas são mais suportados em materiais cimentícios como os geopolímeros devido à natureza das ligações iônicas características de materiais cerâmicos e total ausência de deformação plástica. A Tabela 5.8 a seguir mostra um comparativo dos resultados das amostras curadas sob temperatura ambiente e à 65°C.

Tabela 5.8: Resultados da caracterização mecânica das amostras C1₆₅ e C1_{amb}.

Propriedade	Tempo de cura (dias)				
	23*	3	7	14	28
Resistência à flexão (MPa)	1,83	4,13	5,63	6,20	10,15
Resistência à compressão (MPa)	4,23	7,80	10,30	10,62	11,06

*Curada a temperatura ambiente por 23 dias

Os ensaios mecânicos indicam que as amostras curadas à temperatura ambiente possuíam uma resistência mecânica inferior às demais, apesar de apresentarem a mesma estrutura mineralógica das amostras curadas em diferentes tempos à 65°C. Entretanto, com a evolução do tempo de cura na temperatura de 65°C microestruturas mais compactas são formadas em que verifica-se um progressivo aumento da densidade do bulk e diminuição da porosidade, assim compactos mais resistentes são formados. Pode ser verificado na Tabela 5.7 que apesar de existir uma tendência da diminuição do diâmetro médio de poros com a temperatura, existe, ao mesmo tempo, uma tendência de aumento da área superficial de poros. Esta constatação reforça a hipótese de que novas estruturas geopoliméricas com características zeolíticas são formadas nos poros do material em função do tempo de cura, o que leva ao aumento das propriedades mecânicas, tal como foi observado.

Com todos os resultados descritos, conclui-se que a temperatura é um fator importante sobre as propriedades físicas e mecânicas em produtos obtidos

a partir de reações geopoliméricas, influenciando a sua microestrutura e sua resistência mecânica, como uma espécie de catalisador da reação.

Com este trabalho inicial, partindo-se de vidro reciclado, hidróxido de alumínio, hidróxido de sódio e água, desenvolveu-se um novo material geopolimérico, com características similares a dos geopolímeros tradicionais desenvolvidos pioneiramente por Davidovits. As características físicas e mecânicas resultantes abrem um grande leque de aplicações, não só como agente cimentante por si só, mas também como material base para fabricação de diversos produtos de interesse na construção civil. Com o interesse de testar este novo cimento e sua aplicação tecnológica, a próxima etapa do trabalho voltou-se ao desenvolvimento de placas de revestimento para construções à seco, sistema *Light Steel Framing*.

No Brasil, o vidro não é reciclado adequadamente, principalmente rejeitos ou resíduos de vidro plano utilizados na construção civil. Este material por não ter valor de mercado, tal como ocorre com as garrafas de vidro retornáveis, por exemplo, tem seu destino final em aterros municipais gerando grande impacto ambiental. Além disso, é muito comum o grande número de acidentes e riscos à saúde humana provocado pelo descarte inadequado deste material. Portanto, este material encontra-se a disposição, contudo o custo associado ao seu uso comercial encontra-se nas estratégias de coleta e beneficiamento. Hoje existem empresas destinadas a este fim que comercializam este rejeito a um valor bastante atraente.

O hidróxido de alumínio utilizado no trabalho prévio é de elevada pureza, portanto, sendo uma matéria-prima incompatível para produção de materiais em escala industrial. Sendo assim, buscou-se outras fontes de matérias-primas ricas em alumínio, tidas como rejeitos/resíduos industriais, as quais são tratadas como passivos ambientais, todas elas existentes em grande abundância num raio de 300 Km da cidade de Ponta Grossa, com o objetivo de minimizar custos referente a transporte/frete. As matérias-primas selecionadas foram as seguintes:

- Resíduos de grês porcelanato e monoporosa da indústria de pisos e revestimentos cerâmicos (Campo Largo e São Mateus do Sul).

- Resíduos da indústria de cerâmica vermelha tais como telhas, tijolos, lajes e lajotas (Região metropolitana de Curitiba e Imbituva).

Além destes, materiais redutores de densidade e cargas minerais também foram utilizadas no desenvolvimento dos revestimento, a saber:

- Calcário calcítico utilizado como carga mineral (Castro).
- Cal Virgem utilizado como carga mineral e aglutinante (Castro).
- Vermiculita utilizada como carga mineral/redutor de densidade (Curitiba).
- Argila expandida utilizada como carga mineral/redutor de densidade (Curitiba).

Estas cargas minerais/redutores de densidade também foram selecionadas tendo como critérios a sua composição química, sendo selecionadas aquelas com maiores teores em alumínio além do silício. Assim, é de se esperar que algumas delas também funcionem como formadoras de estruturas geopoliméricas.

Os álcalis utilizados testados nas placas industriais foram o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio de grau comercial, ambos com fornecedores na cidade de Ponta Grossa.

A partir destas matérias-primas, várias composições foram desenvolvidas, sendo algumas delas com excelentes propriedades para produção de placas de revestimentos industriais e outras com qualidades insatisfatórias, ou devido às propriedades físico-mecânicas abaixo da norma, ou devido à degradação precoce quando sujeito às intempéries. A seguir, serão apresentados dois exemplos de confecção destas placas, com composições obtidas a partir das matérias-primas selecionadas previamente, embora nem todas tenham sido usadas na formulação.

5.2 Utilização do Calcário Calcítico como cargas mineral.

Como fora citado ao final da última seção, o custo do material impacta diretamente na aplicabilidade industrial do produto em desenvolvimento no

presente trabalho. O emprego do calcário calcítico passa a ser estratégico devido principalmente a grande abundância deste mineral existente na região metropolitana de Curitiba e na região dos Campos Gerais (Ponta Grossa, Castro e Carambeí).

O calcário pode ser obtido de diversas formas: como finos da moagem de pedras maiores; como resíduo da lavagem de aparas de papel; extração convencional; entre outras. O calcário da região possui uma certa quantidade de dolomita, com um teor de espécies de Mg mais alto em relação a outras espécies que contêm apenas carbonato de cálcio (CaCO_3). A composição química do calcário utilizado neste trabalho está descrita na Tabela 4.2 da seção Materiais e Métodos.

A formulação C_{cal} utilizada, otimizada previamente, está descrita na Tabela 5.9 a seguir.

Tabela 5.9: Formulação das amostras C_{cal} .

Matéria-prima	Consumo (%)
Calcário Calcítico	57,4
Vidro plano moído	13,2
Hidróxido de sódio	3,1
Cal virgem	4,3
Plastificante	0,2
Silicato de sódio	0,1
Vermiculita	3,1
Água	18,1
<i>Tecfoam/Rheoset</i>	0,5

Com o uso de calcário, espera-se que os íons Ca^{2+} atuem como elementos de conexão entre a estrutura de sílica e a estrutura de alumina, da mesma maneira que íons Na^+ , K^+ atuaram no trabalho da seção anterior. A formulação C_{cal} possui uma razão Si:Al igual a 7,42, e espera-se que este valor auxilie a formação de novas estruturas a partir de reações geopoliméricas.

A vermiculita é um filosilicato lamelar de alumínio-ferro-magnésio, formado pela expansão de alguns minerais basálticos. Quando exposta ao calor, pode ser expandida pelo aumento da distância entre suas camadas, o que resulta em altos valores de absorção e adsorção de água. O uso de vermiculita, por tratar-se de um mineral com alta capacidade de troca catiônica e composição química favorável, poderia vir a contribuir com a reação geopolimérica sendo fornecedora de alumínio e outros cátions metálicos. Por ser um material expansivo e de baixa densidade, estaria condizente com a redução do peso do material formado, uma das características buscadas no produto sob desenvolvimento.

Os agentes alcalinos utilizados foram o hidróxido de sódio e o silicato de sódio. O hidróxido de sódio é imprescindível em uma reação geopolimérica, uma vez que este atua dissolvendo partículas de vidro e fornecendo cátions que irão neutralizar as redes sialato-siloxo formadas, como visto na seção anterior. O silicato de sódio fornece certa alcalinidade à reação, além de funcionar como um dispersante da massa cimentícia formada.

Os demais compostos atuam facilitando um potencial processo produtivo em escala industrial, caso esta formulação apresente características que a tornem apta a ser utilizada comercial. O óxido de cálcio atua na reologia da massa cimentícia, deixando-a mais viscosa e facilitando a moldagem das placas, enquanto o plastificante, o mesmo utilizado nas últimas análises, reduz a quantidade de água utilizada, o que, em um processo industrial, é de suma importância.

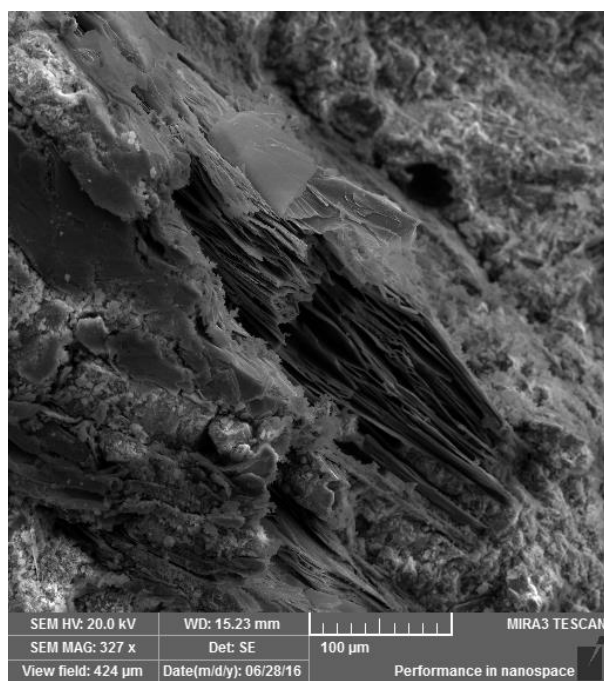
As amostras de C_{cal} foram obtidas na forma de placas, com a geometria determinada para testes que simulam a aplicação do cimento geopolimérico nas placas de revestimento de estruturas metálicas, conforme descrito na seção 'Materiais e Métodos'.

5.2.1 Caracterização microestrutural e de fases

As amostras da composição C_{cal} foram submetidas a análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada com FEG, com o uso de EDS para

a realização de análises químicas. As imagens a seguir identificam algumas fases observadas na estrutura do material analisado. A Figura 5.17 a seguir mostra uma imagem geral de uma amostra C_{cal}.

Figura 5.17: Microscopia obtida por MEV acoplado com FEG de uma amostra C_{cal}.



A imagem acima mostra uma certa similaridade ao que fora observado para as amostras C1: há a presença de uma partícula de maior tamanho – neste caso da ordem de 200μm de comprimento e 50μm de largura – e diferentes fases sendo formadas ao seu redor. A Figura 5.18a seguir mostra a distribuição atômica obtida por EDS de uma região similar à observada acima, com o intuito de identificar a natureza destas partículas sob as quais as novas fases são formadas. A Tabela 5.10 quantifica os átomos encontrados na região analisada.

Figura 5.18: Resultado de análise química da partícula de ancoragem de diferentes fases na formulação C_{cal}.

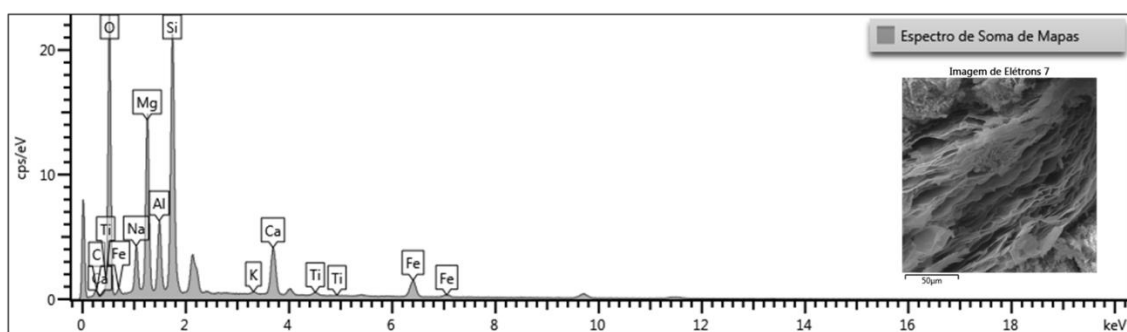
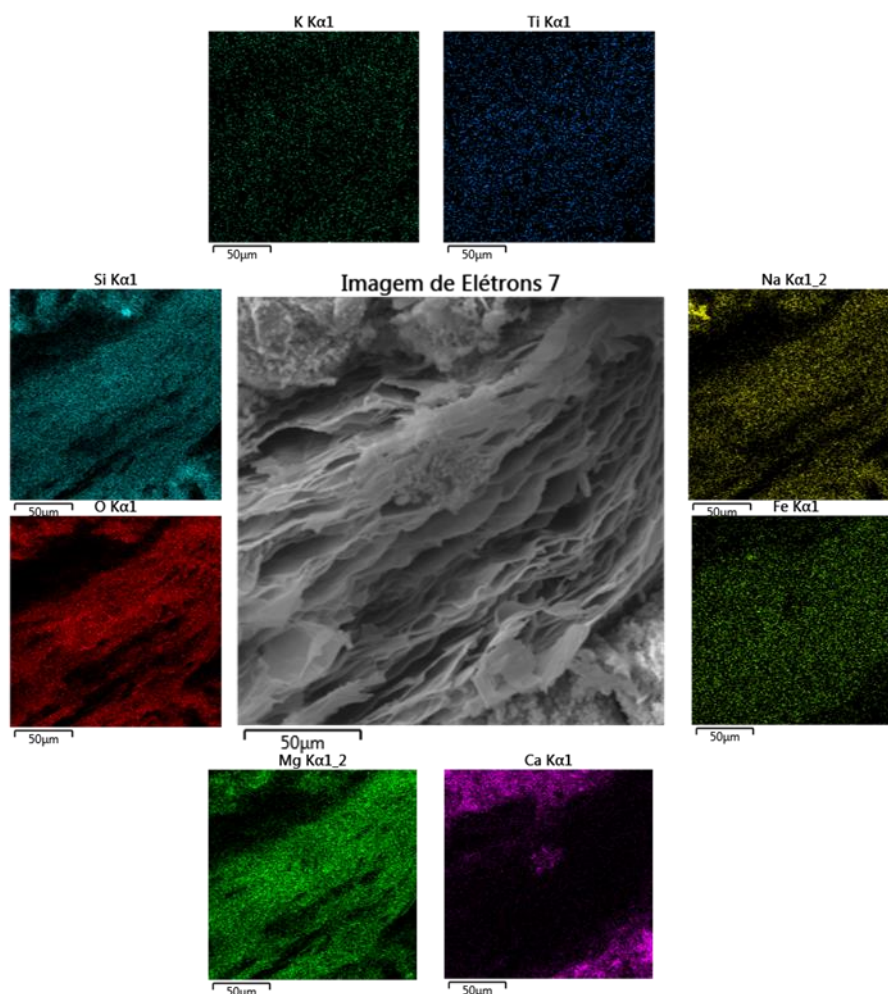


Tabela 5.10: Resultado da análise química da partícula de ancoragem de diferentes fases na formulação C_{cal}.

Elemento	Quantidade (% em peso)
C	2,13
O	43,07
Na	3,66
Mg	12,37
Al	5,06
Si	19,11
K	0,3
Ca	7,01
Ti	0,61
Fe	6,67

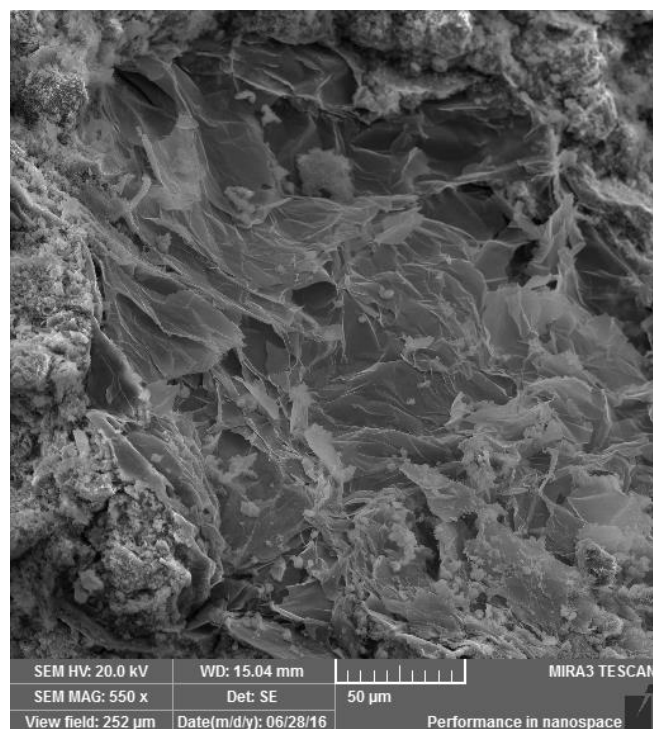
Os resultados da análise química indicam uma forte presença de átomos de magnésio, silício, ferro, alumínio e oxigênio. A presença destes, em conjunto com a morfologia lamelar da partícula, denota que esta se trata de uma partícula de vermiculita. A Figura 5.19 mostra o mapeamento atômico desta região e comprova esta observação.

Figura 5.19: Mapeamento atômico da região analisada por EDS.



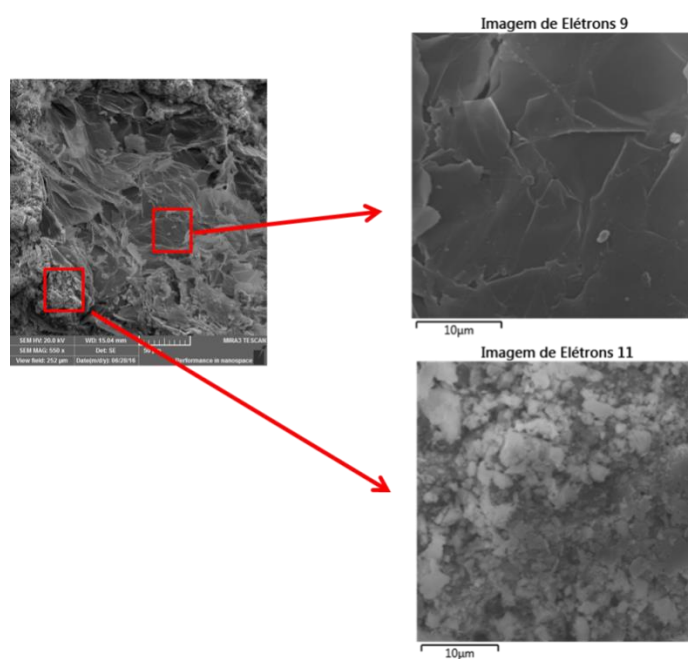
Nota-se, como esperado, uma forte presença conjunta de Si, O, Mg e Fe, e um pouco de Ti na região lamelar, e uma baixa presença destes nas regiões adjacentes à partícula. As regiões adjacentes apresentam um alto teor de Ca, indicando a presença de calcário nas extremidades da partícula de vermiculita. Há ainda Na e K presentes em toda a região mapeada, indicando a dissolução de alguns componentes do vidro e o desprendimento dos cátions K^+ , e uma interação do NaOH com as matérias-primas utilizada. Tudo isto realmente indica que a partícula de vermiculita ancora diferentes estruturas em suas superfícies. A próxima microscopia vista na Figura 5.20 mostra a vista de uma camada superior de uma partícula de vermiculita e diferentes estruturas formando-se ao redor desta.

Figura 5.20: Camada superior de partícula de vermiculita e formação de novas estruturas em suas interfaces.



A Figura 5.21 mostra a aproximação de duas regiões distintas da Figura 5.20: uma no topo a partícula de vermiculita; e outra das estruturas formadas ao seu redor.

Figura 5.21: Aproximação das regiões distintas da microestrutura observada em uma amostra C_{cal} .



Com o objetivo de compreender a natureza das estruturas que se forma nos entornos das partículas de vermiculita, análises químicas foram realizadas tanto na região superior da partícula quanto em seus entornos. A primeira análise, afim de confirmar a presença de vermiculita é mostrada na sequência de figuras 5.22-5.23 e na Tabela 5.11.

Figura 5.22: Resultado da análise química da camada superior de uma partícula de vermiculita.

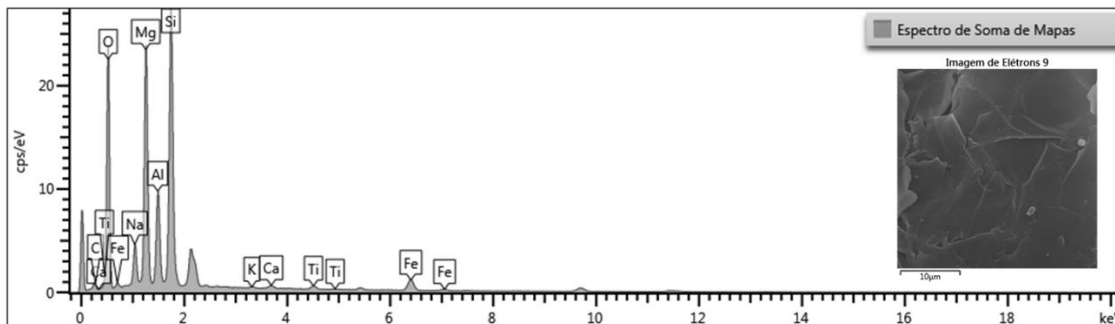
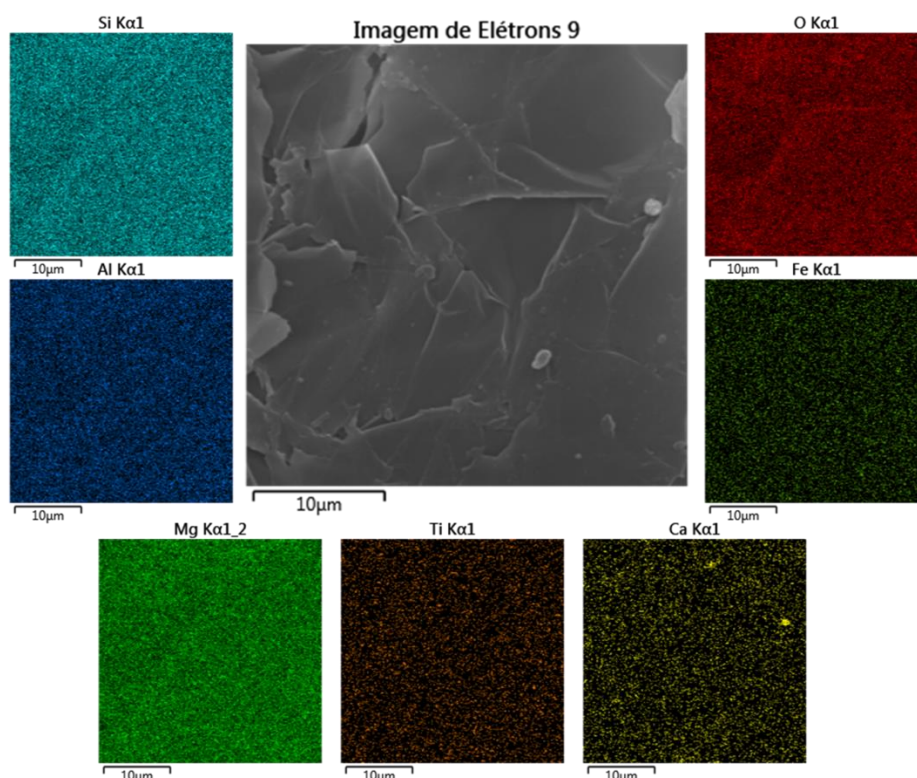


Tabela 5.11: Resultado da análise química da camada superior de uma partícula de vermiculita.

Elemento	Quantidade (% em peso)
C	2,03
O	39,13
Na	3,44
Mg	17,96
Al	7,64
Si	23,36
K	0,19
Ca	0,43
Ti	0,82
Fe	4,99

Figura 5.23: Mapeamento da camada superior de uma partícula de vermiculita.



Os altos teores dos átomos mapeados, como Si, Mg, Al, O, (23,36%; 17,96; 7,64%; e 39,13% respectivamente) além de resquícios de Ti e Fe confirmam que a região analisada se trata de uma camada superficial de vermiculita. Nota-se também a presença de Ca, o que sugere a presença de algumas partículas de calcário na superfície analisada.

As próximas figuras 5.24-5.25 mostram a análise química e o mapeamento de uma região adjacente a estas partículas. A Tabela 5.12 mostra o resultado quantitativo desta da microanálise.

Figura 5.24: Resultado da análise química das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.

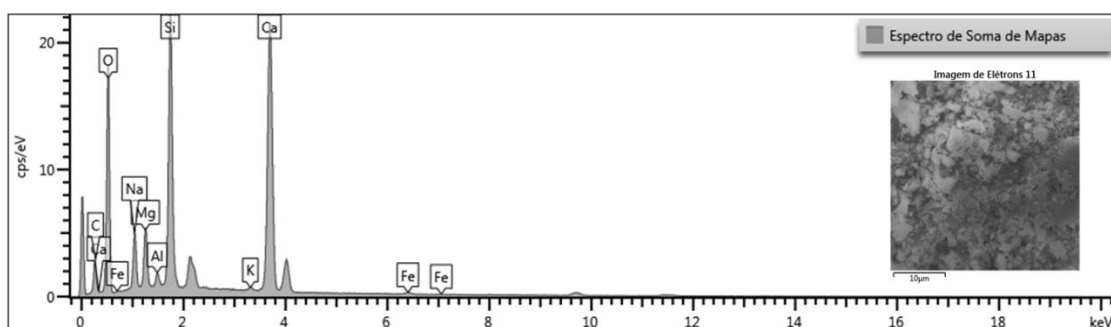
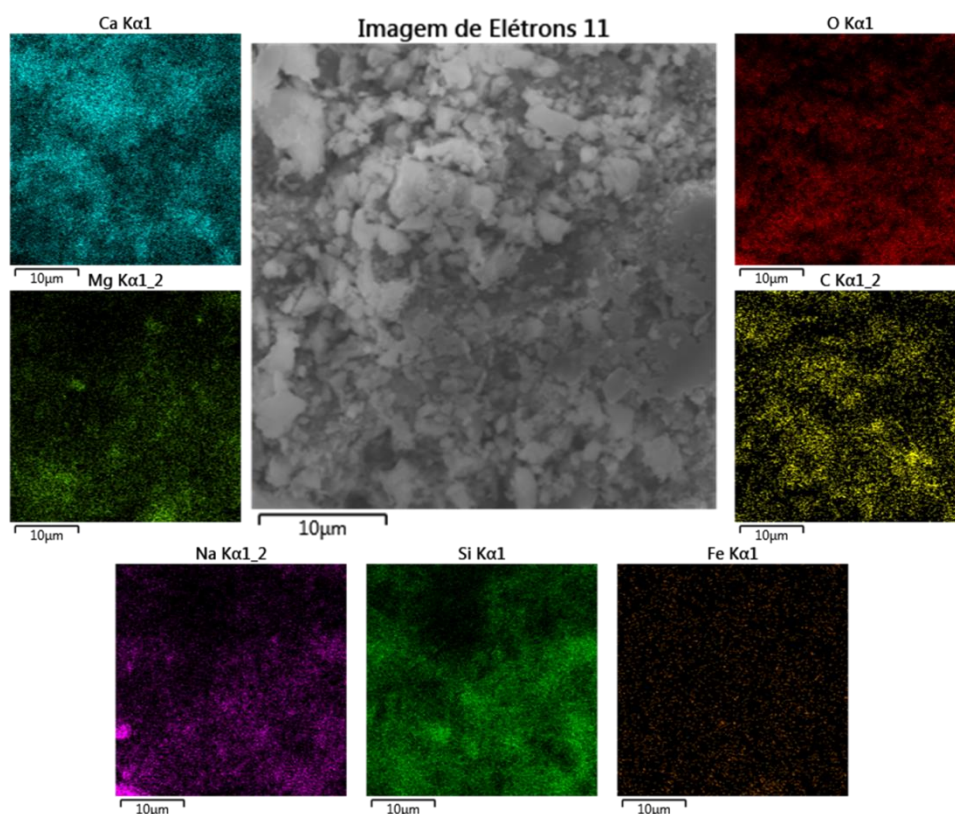


Tabela 5.12: Resultado da análise química das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.

Elemento	Quantidade (% em peso)
C	7,91
O	37,98
Na	3,59
Mg	3,29
Al	0,7
Si	14,82
K	0,29
Ca	30,9
Fe	0,53

Figura 5.25: Mapeamento das microestruturas formadas adjacentes à partícula de vermiculita.



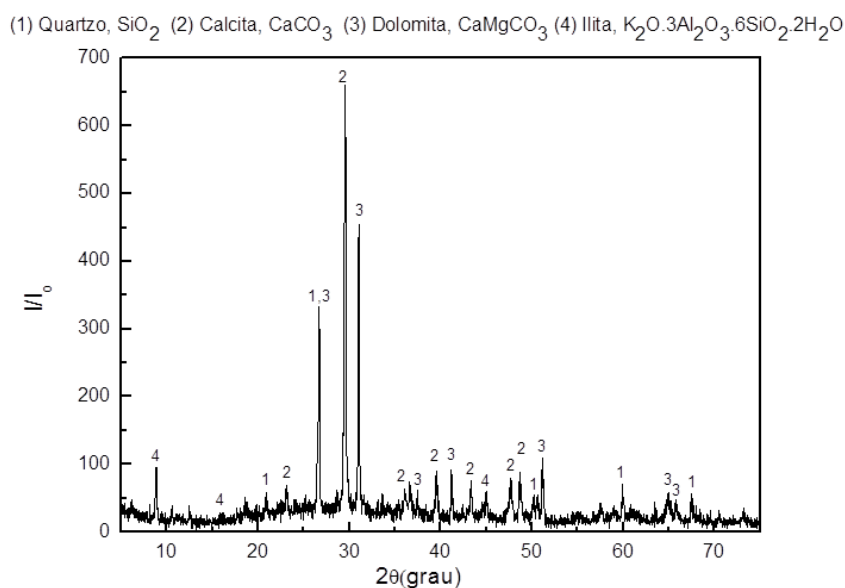
Como pode ser observado no gráfico da Figura 5.24 e na Tabela 5.12, não houve a presença de alumínio nas microestruturas próximas à partícula de vermiculita. A alta presença de cálcio, carbono e oxigênio indica a presença de

carbonato de cálcio, elementos tipicamente presentes em espécies de calcário. A presença de magnésio ainda indica a parte dolomítica do calcário utilizado nas formulações C_{cal} . A presença de silício pode ter duas origens: a presença de sílica no calcário utilizado; ou uma mistura entre as partículas de calcário e vidro. A segunda hipótese é apoiada na quantidade de sódio encontrada em regiões ricas em silício, justificado pelo alto teor de Na_2O presente no vidro utilizado como insumo.

A não formação de uma matriz geopolimérica baseada no gel N-A-S-H conforme fora observada na última seção exigem um estudo mais aprofundado das características físicas do produto obtido. As amostras da formulação C_{cal} foram submetidas à análises de microscopias e a diferentes testes de integridade física, como absorção de umidade e flexão em três pontos, todos descritos na sequência do trabalho.

Com o intuito de se compreender melhor as microestruturas formadas nas interfaces das partículas de vermiculita, e se houve a formação de novas fases no material sob estudo, análises de DRX foram realizadas. A Figura 5.26 a seguir mostra o difratograma obtido após análise de uma amostra C_{cal} .

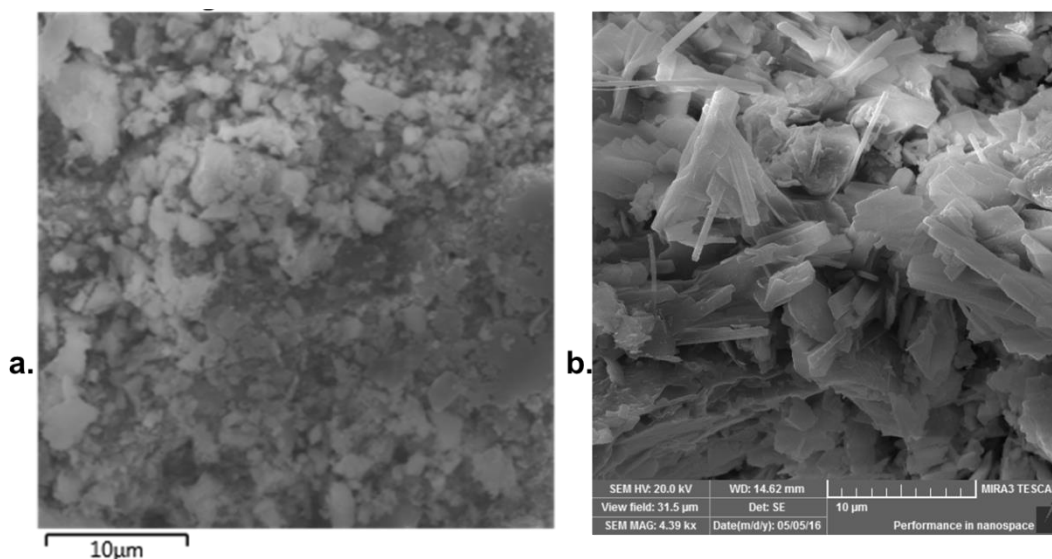
Figura 5.26: Difratograma obtido pela análise de DRX de uma amostra C_{cal} .



O difratograma observado na Figura 5.26 mostra a presença das fases carbonato de cálcio (calcita), carbonato de cálcio e magnésio (dolomita), quartzo e silicato de alumínio e potássio (Ilita). A última estrutura foi a única identificada não presente nos materiais utilizados como precursores do geopolímero sob análise, sendo esta detectada em baixa intensidade. Isto dá indícios de que houve pouca ou nenhuma formação de novas fases a partir de reações geopoliméricas, formando apenas um material alcalinamente ativado sem estabilidade estrutural.

A Figura 5.27a seguir mostra uma comparação microestrutural entre uma amostra C_{cal} (figura 5.29a) e outra amostra $C1_{65}$ após 28 dias de cura (figura 5.29b), com o intuito de verificar a diferença da morfologia das microestruturas formadas em ambos os casos.

Figura 5.27: Comparação de microestruturas entre uma a) amostra C_{cal} ; e uma b) amostra $C1_{65}$ após 28 dias de cura.

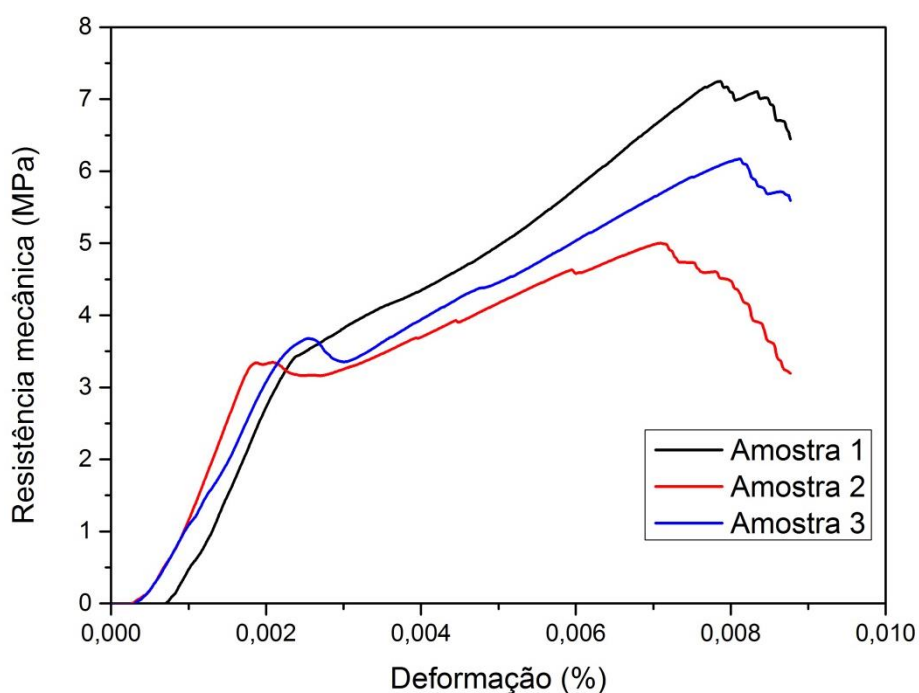


Nota-se nas imagens acima que há uma grande diferença de morfologia de fase entre as duas amostras comparadas. A amostra C_{cal} apresenta fases sem uma morfologia definida e sem organização cristalográfica perceptível, enquanto a amostra $C1_{65}$ mostra uma estrutura mais organizada e de formato definido.

5.2.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas

Seguindo a sequência de análises pré-estabelecida na seção de Materiais e Métodos, a próxima etapa do trabalho consistiu em analisar as propriedades mecânicas das placas moldadas a partir da formulação C_{cal} . Três amostras foram levadas para análise sob flexão em três pontos, determinando a resistência à fratura de acordo com a norma ABNT vigente para placas cimentícias. Os resultados são mostrados na Figura 5.28 abaixo:

Figura 5.28: Comportamento *tensão x deformação* das amostras da formulação C_{cal} .



O gráfico da Figura 5.28 mostra que as três amostras apresentaram um comportamento similar entre si, o que denota repetibilidade de um potencial processo produtivo advindo desta formulação. As curvas *tensão x deformação* apresentam dois patamares distintos: o primeiro, até cerca de 3,5 a 4 MPa, e um segundo percebido pela mudança da direção da curva após o ponto do primeiro patamar. A existência de dois pontos é explicada pelo uso da malha estrutural de fibra de vidro: no ponto que marca o fim do primeiro patamar há a quebra da parte interna da amostra, ou seja, do material formado a partir da cimentação geopolimérica; o fim da curva indica a ruptura da malha de fibra de vidro, a qual continua a estrutura a amostra mesmo após a quebra do material cimentício. Isto, em termos de aplicabilidade, é extremamente interessante, pois proporciona, por exemplo, a aplicação destes produtos em paredes curvas, além

de proporcionar uma certa tenacidade e melhor trabalhabilidade do material. Comparando-se o valor de tensão de fratura, cuja média fora de 6,04 MPa, observa-se que eles estão dentro da norma vigente para placas cimentícias, apesar de estarem abaixo das opções disponíveis hoje no mercado.

Testes de absorção de umidade foram realizados para avaliar a estabilidade das estruturas formadas e analisar a aplicabilidade das amostras como revestimento externo em edificações comerciais e residenciais. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.13 abaixo:

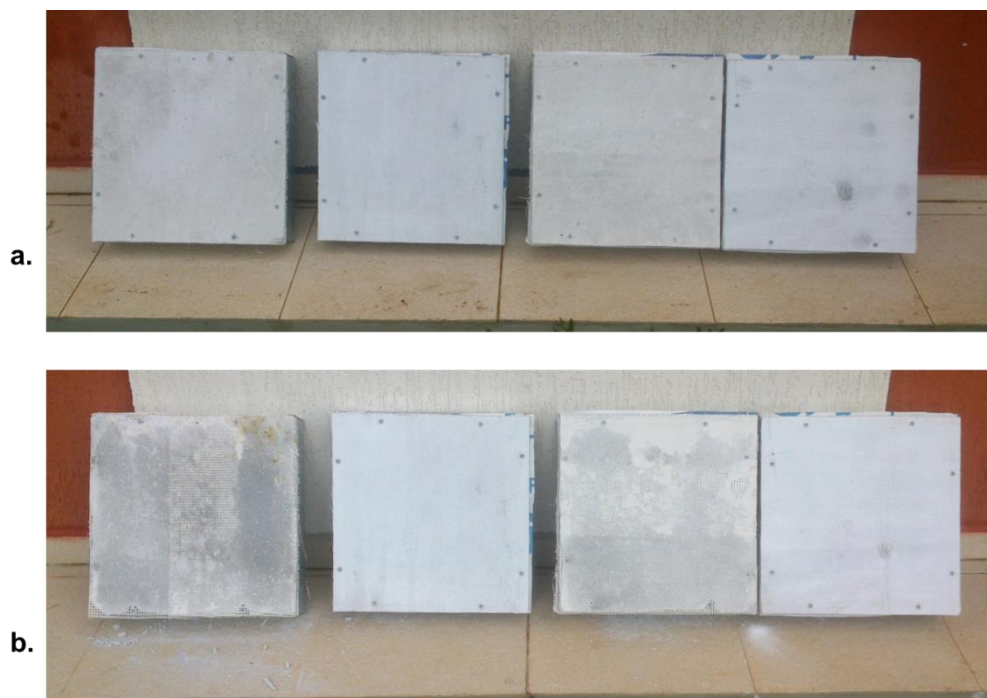
Tabela 5.13: Resultado da análise de absorção de umidade de amostras C_{cal}.

Amostra	Massa seca (g)	Massa úmida (g)	Variação de massa (g)	Absorção de umidade (%)
1	300,27	349,26	48,99	16,32
2	313,37	366,54	53,17	16,97
3	278,67	319,94	46,27	16,60

Os resultados da análise de absorção de umidade confirmam a repetibilidade das amostras confeccionadas, pela pequena variação de ganho de massa após imersão entre cada amostra. Os valores mostrados acima são otimistas, visto que estão abaixo de grande parte dos produtos comerciais caracterizados previamente.

Com a finalidade de testar a resistência às intempéries das placas produzidas, foram confeccionadas duas amostras em maior tamanho, 40cm x 40cm, as quais foram expostas ao meio ambiente por 30 dias. As amostras de C_{cal} foram deixadas ao tempo ao lado de dois exemplares de placas do fabricante A, comparando-se a performance de ambos os grupos de produto. Durante estes trinta dias, as amostras foram expostas a diversos ciclos de saturação e secagem, pela presença intensa de chuvas e incidência solar, o que tornou o teste muito agressivo para os materiais testados. A Figura 5.29 a seguir mostra o estágio inicial e final desta exposição.

Figura 5.29: Exposição de amostras C_{cal} e placas do fabricante A após a) um dia; e b) trinta dias.



Nota-se a partir da Figura 5.29 uma intensa lixiviação da superfície das amostras C_{cal} , as quais deixaram à mostra toda a malha utilizada como reforço estrutural. Em comparação, as amostras do fabricante A mantiveram-se estáveis após os vinte dias de exposição. Isto leva à conclusão de que, apesar de a placa inicialmente apresentar valores de absorção de umidade e resistência mecânica compatíveis com a norma ABNT vigente, não houve estabilidade estrutural dos materiais formados através da reação geopolimérica. Isto fica muito claro após a análise da microestrutura, tanto pelos espectros de raios X quanto pelas microscopias. As microestruturas geradas nas amostras possuíam um arranjo de curtíssima organização, sem apresentar uma ordenação, muito diferente do que ocorreu com as amostras da formulação C1. Por fim, a fase silicato de Al/K formada se trata de um silicato hidrossolúvel, o qual, quando exposto a um ambiente real de aplicação fora das condições de laboratório, reage com a umidade do ambiente que o circunda e se desprende do restante do material base, resultando na lixiviação superficial observada.

As amostras da formulação C_{cal} também apresentaram o pó superficial formado nas amostras da formulação C1. A caracterização por DRX indicou que este também se tratava de carbonato de sódio, de maneira similar ao

difratograma apresentado na Figura 5.14. Este pó superficial acelera o processo de lixiviação das placas quando testadas sob ação das intempéries, o que facilita a degradação do produto e o desqualifica para aplicações práticas.

Na próxima etapa do trabalho serão apresentados os resultados de outros precursores geopoliméricos, com o objetivo de obter produtos de potencial aplicabilidade industrial.

5.3 Aplicação de resíduos de grês porcelanato/argila expandida como precursores geopoliméricos.

Conforme a seção anterior mostrou, o uso combinado de calcário e vermiculita não resultou na formação de estruturas a partir de reações geopoliméricas. Para que tal reação ocorra, os materiais que contenham alumínio e contribuam com a adição deste na massa cimentícia a ser formada exigem que este seja de fácil dissolução quando em contato com os agentes alcalinos. A vermiculita mostrou-se imprópria para formação do retículo geopolimérico, já que seus cátions Al^{+3} permaneceram estáveis na estrutura, não sendo solubilizados pelo meio alcalino. Da mesma forma, o calcário não resultou em solubilização dos íons cálcio como suposto previamente, e estes também não contribuíram para a formação de estruturas geopoliméricas.

Com o intuito de seguir com as pesquisas, e focando na aplicação industrial do produto sob desenvolvimento, a sequência do trabalho utilizou como matérias-primas o resíduo de grês porcelanato e argila expandida como precursores de estruturas geopoliméricos devido às suas composições químicas mais favoráveis. Como pode ser visto pelas análises químicas de cada insumo disponíveis na seção de 'Materiais e Métodos', tanto a argila expandida quanto o resíduo de grês fornecem sítios reativos de alumina para a reação, o que reduz a razão Si:Al resultante do uso do vidro moído, como fora observado para as amostras C_{cal} . A argila expandida ainda tem a vantagem de fornecer sítios reativos ferrosos, os quais, como mostrou Davidovits, agem em conjunto com a rede sialato-siloxo formando geopolímeros mais rígidos.

Para esta formulação, houve a substituição do hidróxido de sódio pelo hidróxido de potássio como agente alcalino. Conforme as análises das últimas duas formulações mostraram, os átomos de sódio que não são consumidos dentro da reação geopolimérica entram em contato com a atmosfera e forma carbonato de sódio, um material em pó formado na superfície dos produtos cimentícios, que afeta seu comportamento em ambientes de maior umidade. O consumo de íons K^+ nas matrizes geopoliméricas também foi mostrado nos mapeamentos para as formulações C1 e C_{cal}, o que sugeriu que o emprego de KOH resultasse em estruturas geopoliméricas e inibisse a formação de resíduo superficial nas amostras.

A Tabela 5.14 a seguir mostra a formulação C_{AG} utilizada para a sequência do trabalho.

Tabela 5.14: Formulação das amostras C_{AG}.

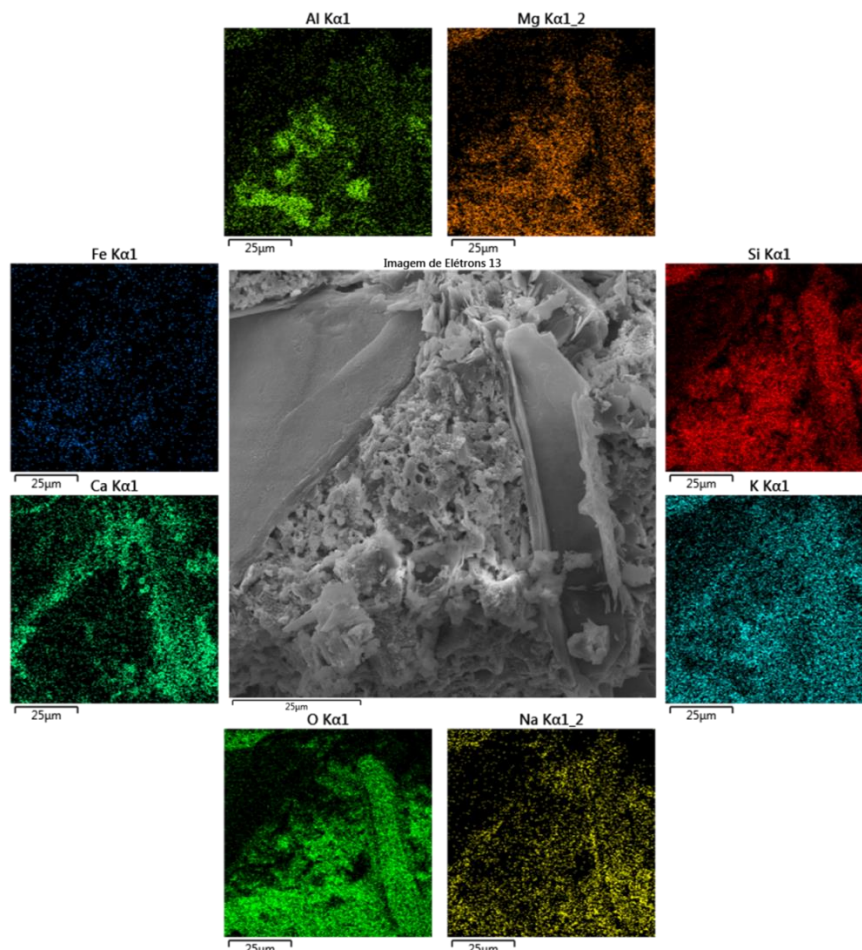
Material	Quantidade em peso (%)
Resíduo de grês	29,4%
Argila expandida moída	20,0%
Argila expandida granular	10,0%
Vidro moído	13,4%
Óxido de cálcio	4,3%
Hidróxido de potássio	3,1%
Silicato de sódio	0,1%
Água	18,8%

Além das matérias-primas já descritas durante o trabalho, a formulação C_{AG} recebe a adição da argila expandida granular, material de tamanho de partícula entre 2 e 5mm (ver Tabela 4.4), o qual, pela sua alta porosidade, atua reduzindo a densidade do material. Os insumos utilizados como precursores das reações de geopolimerização (grês, argila expandida e vidro) apresentam uma razão teórica Si:Al igual a 3,35, o que é considerado por Davidovits [27] como ideal para a formação de uma rede tridimensional, resultando em um material de alta rigidez.

5.3.1 Caracterização microestrutural e de fases

A Figura 5.30 a seguir mostra o mapeamento de uma região geral de uma amostra C_{AG}.

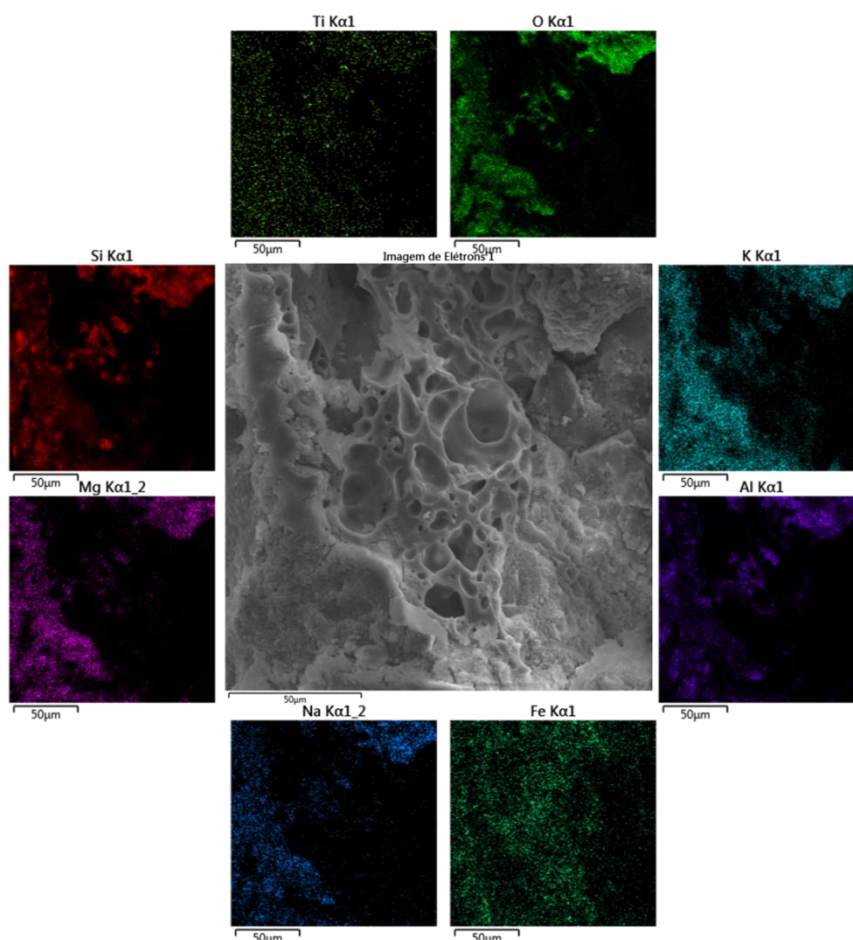
Figura 5.30: Mapeamento geral da formulação C_{AG}.



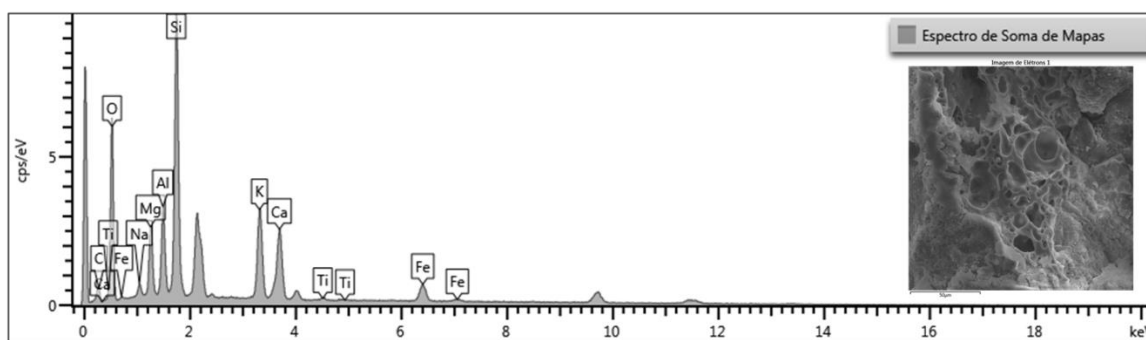
Nota-se a presença de duas partículas principais e maiores, uma próxima ao canto direito da imagem e outra no canto esquerdo da imagem. O alto teor de Si e O, além de quantidades menores de K, Ca e Na nestas regiões indicam que estas partículas são de vidro, o qual novamente é utilizado como meio nucleante de reações geopoliméricas. Há um alto teor de Al, Mg, O e K e uma pequena quantidade de Fe no centro da imagem, o que indica que neste local houve uma mistura das demais matérias-primas, as quais formaram novas estruturas a partir da partícula de vidro. Nota-se também, no centro da imagem, a presença de uma partícula porosa, o que confirma a presença de argila expandida na reação (confirmada também pela presença de Fe e Mg nos mapeamentos individuais).

Além de partículas de vidro, as reações geopoliméricas utilizam outras superfícies como meio de ancoragem para seu início. A Figura 5.31 a seguir mostra uma partícula de argila expandida sendo utilizada como base para a reação geopolimérica.

Figura 5.31: Mapeamento de uma amostra C_{AG} mostrando o uso de argila expandida como meio de ancoragem de formação de novas estruturas.



A estrutura porosa e o alto teor de Fe, Mg, e até mesmo a presença de Ti comprovam a presença de argila expandida na amostra analisada. As regiões adjacentes à esta partícula contém maiores níveis de Al, Si, O, K e Na, o que indica a mistura de vidro (pelas partículas de Na, Si e O) com grês (pela presença de Al e K). O alto teor de K sugere que o KOH foi consumido para a ocorrência de reações geopoliméricas nestas regiões, mostrando-se efetivo como agente alcalino nas reações. O gráfico da Figura 5.32 e a Tabela 5.15 a seguir mostram o resultado quantitativo da análise química realizada por EDS.

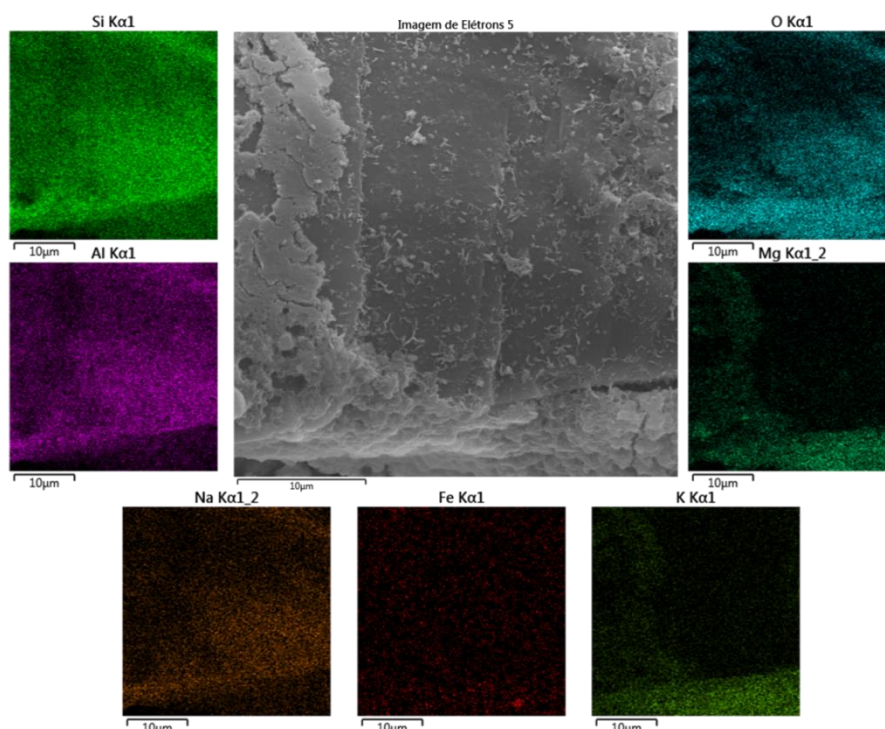
Figura 5.32: Espectro da análise química de uma amostra C_{AG}.Tabela 5.15: Resultado da análise química de uma amostra C_{AG}.

Elemento	Quantidade (% em peso)
O	33,20
Na	1,00
Mg	5,16
Al	6,46
Si	21,66
K	13,03
Ca	11,48
Ti	0,48
Fe	7,53

A razão Si:Al mostrada na Tabela 5.15, de 3,352, está em exata concordância com a razão teórica calculada anteriormente, o que comprova a devida mistura de todos os materiais precursores e embasa a teoria da formação de estrutura geopolimérica a partir de vidro e outras fontes de alumínio.

A Figura 5.33 a seguir mostra a formação de novas microestruturas ancoradas agora em uma partícula de grês.

Figura 5.33: Mapeamento de uma partícula de grês em uma amostra C_{AG}.



A morfologia compacta, sem porosidades, a alta concentração de alumínio, silício, oxigênio, sódio, e a baixa concentração de magnésio e ferro indicam que a partícula central analisada se trata de uma partícula de grês. Há uma maior presença de Mg no canto esquerdo e na parte inferior da microscopia, indicando que os precursores mais finos se misturaram e se ligaram à partícula de maior tamanho, a qual nucleou novas microestruturas em sua interface. A presença de K nesta mesma região sugere que o hidróxido de potássio dissolveu algumas partículas e que os íons K^+ estão participando da formação de novas estruturas. Observa-se também que o ferro está presente na estrutura de maneira homogênea, mesmo que em pequenas quantidades. Isto indica o quão importante ele é para a estabilização deste tipo de reação, conforme apontou Davidovits (2008, p. 246-259) [27]. A Tabela 5.16 a seguir mostra o resultado da análise química feita por EDS.

Tabela 5.16: Resultado da análise química da amostra C_{AG}.

Elemento	Quantidade (% em peso)
O	37,04
Na	4,34
Mg	2,79
Al	11,15
Si	31,2
K	4,53
Ca	8,47
Fe	0,47

A Tabela 5.16 indica uma razão Si:Al de 2,79, mais alta que a razão teórica calculada e que a razão da microscopia anterior. Isto é justificado pelo fato de a partícula de grês ocupar um grande volume da região analisada, reduzindo o volume disponível para os demais elementos presentes na reação geopolimérica.

Comprovando a formação de novas estruturas na superfície de partículas de grês, as Figuras 5.34 e 5.35 a seguir mostram respectivamente a aproximação de uma área na superfície do grês e a comparação desta com uma microscopia de uma partícula individual de grês.

Figura 5.34: Aproximação da região superficial de uma partícula de grês porcelanato.

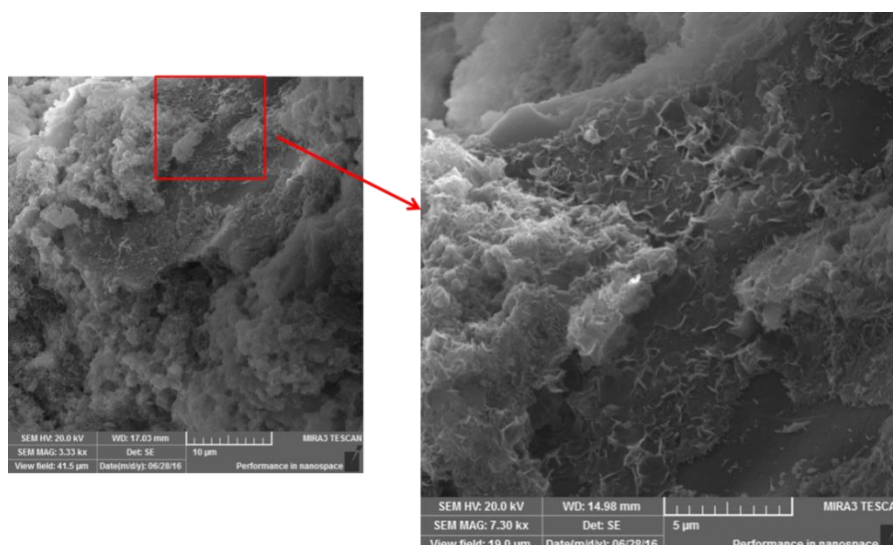
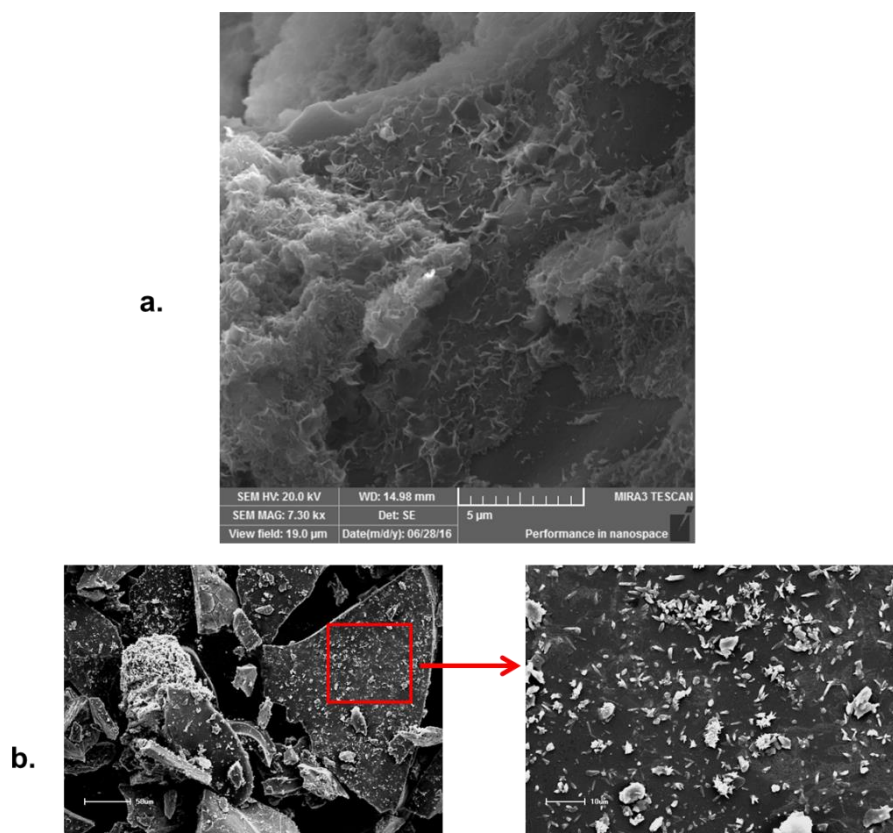


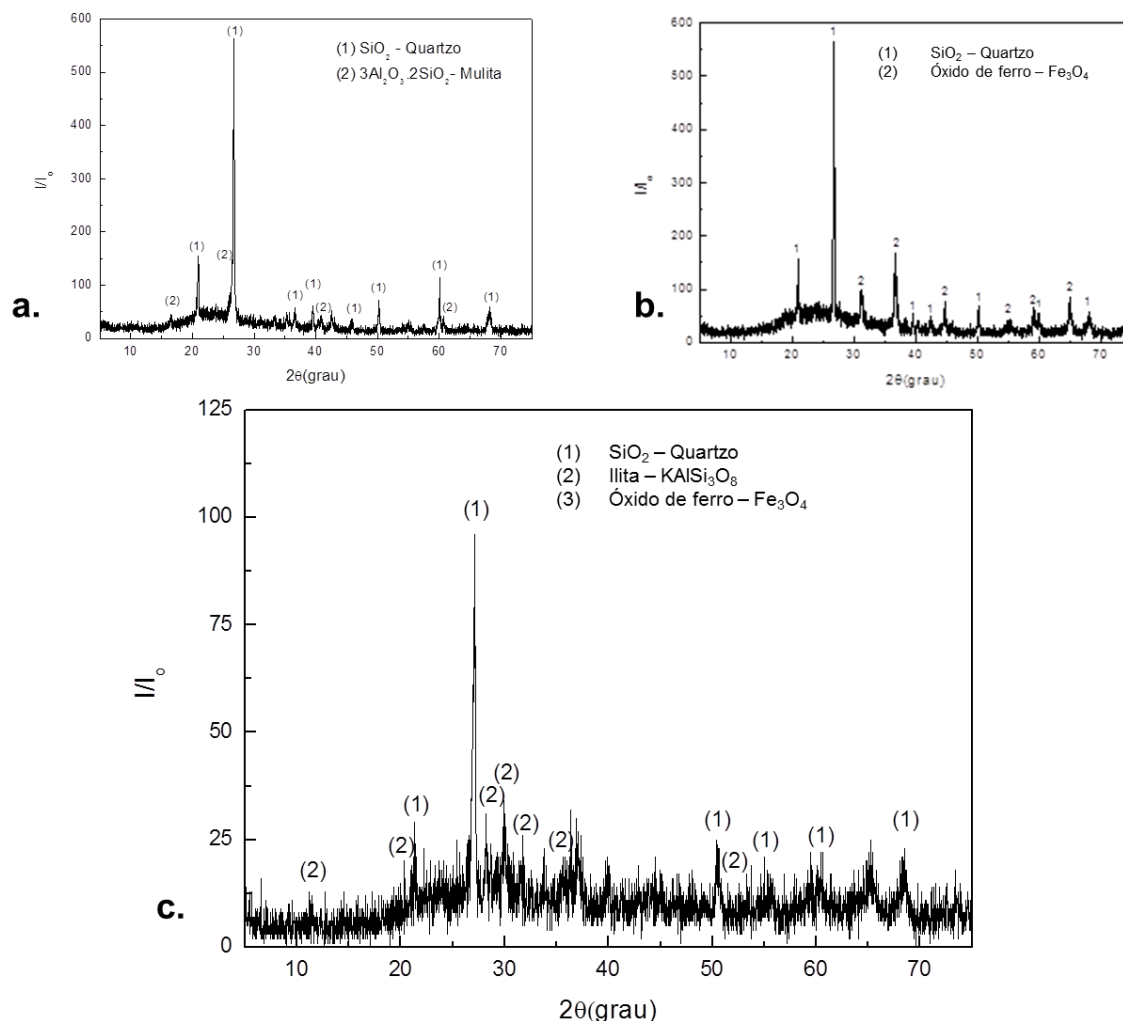
Figura 5.35: Comparação de morfologia entre uma a) partícula de grês presente em uma reação geopolimérica; e uma b) partícula individual de grês porcelanato.



A partir das Figuras 5.34 e 5.35, nota-se a similaridade da superfície entre a partícula da Figura 5.35a e a partícula de grês da Figura 5.35b, comprovando que, além do vidro e argila expandida, as reações geopoliméricas também são ancoradas e iniciadas em partículas do resíduo cerâmico testado, os quais, devido a maior área superficial específica, são solubilizados mais facilmente, contribuindo para as reações em questão.

A característica microestrutural das amostras da formulação C_{AG} também foram analisadas através da técnica de difração de raios X. A Figura 5.36 a seguir mostra um comparativo entre o difratograma do resíduo de grês porcelanato (5.36a), o difratograma da argila expandida moída (5.36b) e o difratograma de uma amostra C_{AG} (5.36c).

Figura 5.36: Difratogramas do a) resíduo de grês porcelanato; b) argila expandida moída; e c) de uma amostra C_{AG}.



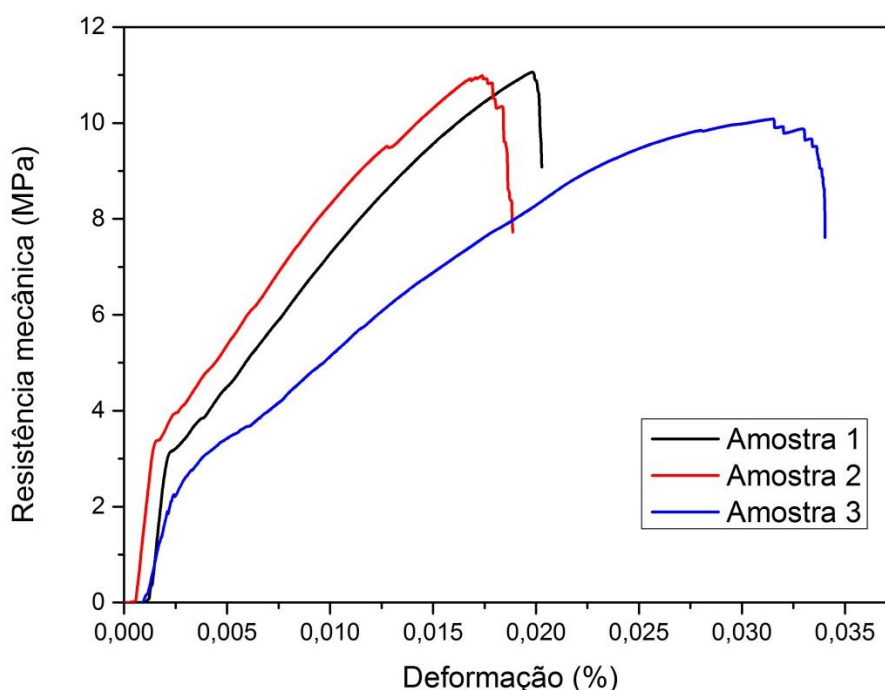
A partir da Figura 5.36, nota-se que as fases de quartzo, presentes nos difratogramas dos precursores grês e argila expandida, e que o óxido de ferro, presente na argila expandida, são observadas no difratograma da amostra C_{AG}. No entanto, estes picos apresentam uma intensidade relativa inferior na amostra geopolimérica em relação aos picos dos seus precursores. Observa-se também na amostra C_{AG} uma maior abrangência dos ruídos que indicam a presença de materiais amorfos. Isto sugere que há a dissolução das fases presentes nos materiais precursores e a formação do gel geopolimérico, evidenciado pelo aumento da fase amorfa presente na amostra analisada. Nota-se também que, enquanto no difratograma do resíduo de grês são identificados picos de mulita, estes transformam-se em picos de ilita na amostra geopolimérica. Isto indica que houve a dissolução da fase mulita e a contribuição dos cátions K^+ a partir do

hidróxido de potássio, resultando na formação de novas microestruturas no material obtido. A fase ilita também foi identificada nas amostras da formulação C1 como um produto da reação geopolimérica, o que comprova que a formulação C_{AG} passou por reações de transformação de sua microestrutura através destes tipos de reações.

5.3.2 Caracterização das Propriedades Físicas e Mecânicas

Seguindo a sequência de testes definida na seção Materiais e Metodologia, realizaram-se os ensaios de flexão em três pontos para cinco diferentes amostras feitas a partir da formulação C_{AG}. O gráfico da Figura 5.37 mostra os resultados obtidos em tal análise.

Figura 5.37: Comportamento *tensão x deformação* das amostras da formulação C_{AG}.



O gráfico da Figura 5.37 mostra que as três amostras testadas apresentaram um comportamento similar entre si, com valores próximos de tensão de fratura. Novamente, observa-se dois patamares de tensão na curva *tensão x deformação*: há uma quebra na linearidade do gráfico na região de 3,5 MPa, assim como foi observado para as amostras da formulação C_{cal}, e uma segunda quebra acima de 10 MPa. Isto indica que a malha estrutural de fibra de fibra conseguiu suportar à tensão e conferir estabilidade estrutural ao material mesmo após a quebra do material cimentício. O fato de, após a primeira quebra,

as amostras terem atingidos valores maiores de tensão de fratura, indica que houve uma maior impregnação da malha na massa cimentícia formada, e que esta apresenta um maior poder de ligação com o material estruturante. A média de valor de resistência mecânica foi de $11,73 \pm 0,81 \text{ MPa}$, muito acima do valor mínimo exigido pela norma ABNT vigente e acima até de alguns fabricantes disponíveis no mercado.

Testes de absorção de umidade também foram realizados para qualificar a formulação C_{AG} em relação aos produtos similares disponíveis no mercado. Os pedaços fraturados no teste de flexão foram mergulhados em água, como descrito na seção Materiais e Metodologia, e os resultados obtidos estão na Tabela 5.17 a seguir.

Tabela 5.17: Análise de absorção de umidade de amostras da formulação C_{AG}.

Amostra	Massa seca (g)	Massa úmida (g)	Variação de massa (g)	Absorção de umidade (%)
1	238,68	269,85	31,17	13,06
2	217,13	246,44	29,31	13,50
3	203,45	231,83	28,38	13,95

A média dos valores de absorção de umidade é de $13,5 \pm 0,29\%$, valor inferior ao observado para as placas cimentícias comerciais. Previamente aos ensaios de flexão, as amostras haviam sido pesadas para determinação de sua densidade. A Tabela 5.18 mostra os valores de densidade calculados para as amostras, enquanto a Tabela 5.19 mostra um comparativo entre a formulação C_{AG} e os três fabricantes analisados neste trabalho.

Tabela 5.18: Análise de densidade das amostras da formulação C_{AG}.

Amostra	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Massa (g)	Densidade (g/cm³)
1	23,89	12,11	10,21	421,45	1,43
2	23,93	11,89	10,28	416,13	1,42
3	23,92	12,06	10,11	415,67	1,43

Tabela 5.19: Comparativo de propriedades entre fabricantes de placas cimentícias e placas da formulação C_{AG}.

Fabricante	Propriedade		
	Resistência mecânica (MPa)	Absorção de umidade (%)	Densidade (g/cm ³)
Fabricante A	8.06	14.27	1.0
Fabricante B	17.30	13.83	1.7
Fabricante C	8.41	24.35	1.1
Formulação C _{AG}	11.73	13.50	1.4

A análise destas três propriedades, com uma absorção de umidade inferior à dos três fabricantes testados analisados no início do projeto, e valores de resistência mecânica e densidade intermediários, tornam o produto desenvolvido competitivo em relação às opções existentes no mercado, fazendo com que este surja como uma oportunidade de aplicabilidade industrial.

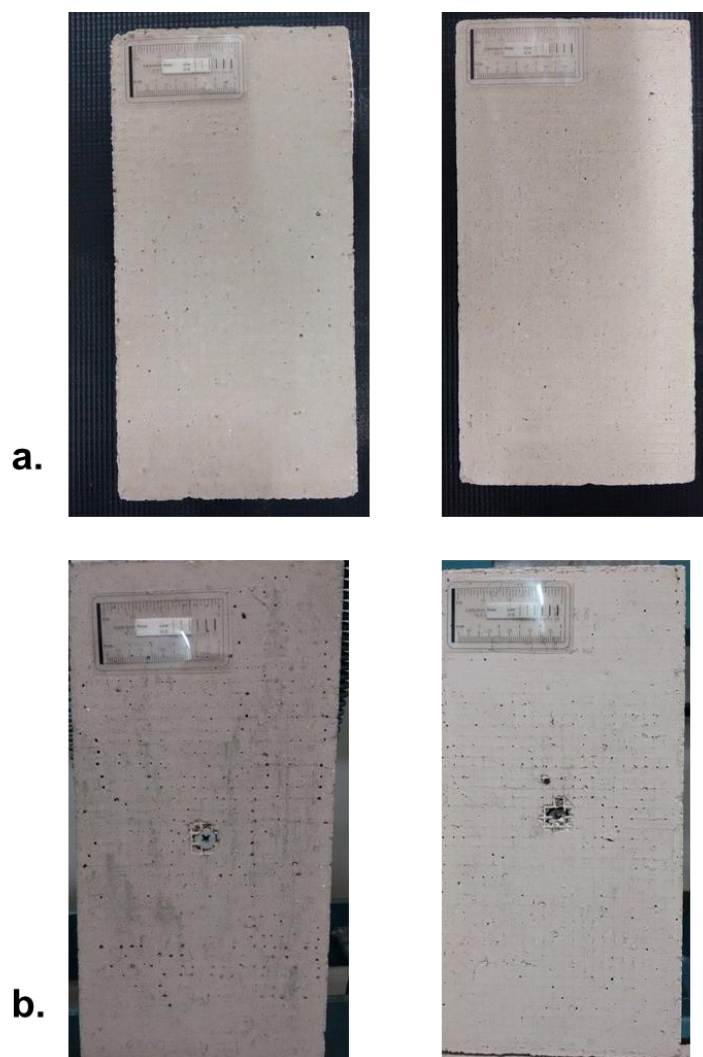
Com o intuito de testar sua performance em condições reais de uso, amostras da formulação C_{AG} foram expostas ao tempo por um período de trinta dias, de maneira similar à análise feita com as amostras da formulação C_{cal}. As amostras foram fixadas em um perfil metálico e colocadas sob o telhado de uma central de compressores de ar, expostas diretamente à ação de chuvas e incidência solar. A Figura 5.38 mostra o modo como as placas foram expostas ao tempo.

Figura 5.38: Exposição das amostras da formulação C_{AG} ao tempo.



A Figura 5.39 a seguir mostra duas amostras antes e após este período de exposição de trinta dias.

Figura 5.39: Amostras da formulação C_{AG} a) antes da exposição ao tempo; e b) após a exposição ao tempo.



Nota-se que as amostras mantiveram sua integridade após o período de exposição ao tempo, sem apresentar lixiviação superficial ou algum outro tipo de defeito facilmente perceptível. Percebe-se ainda que as anotações de identificação feitas à lápis na superfície das placas foram mantidas, o que denota uma ótima estabilidade física e química do geopolímero formado.

Juntando-se estas informações com os demais resultados apresentados anteriormente, conclui-se que a formulação C_{AG} possui potencial de aplicabilidade industrial, pelo fato de apresentar propriedades interessantes em testes laboratoriais e possui performance ideal em testes de exposição às condições reais de aplicação, o que novamente reforça o sucesso na formação de novas estruturas formadas a partir de reações geopoliméricas.

6. CONCLUSÕES

Partindo-se de vidro reciclado, hidróxido de alumínio, hidróxido de sódio e água, desenvolveu-se um novo material geopolimérico, com características similares a dos geopolímeros tradicionais desenvolvidos pioneiramente por Davidovits. A reação geopolimérica testada resultou na transformação de uma estrutura amorfa para uma estrutura cristalina bem definida, apresentando Ilita e pirofilita em sua microestrutura

Notou-se que o uso da temperatura de cura (65°C) é essencial para a obtenção de estruturas mais estáveis, atuando como catalisador das reações geopoliméricas.

O aumento da densidade do bulk e consequente diminuição da porosidade estão diretamente relacionado são aumento das propriedades mecânicas. A obtenção de estruturas mais compactas está diretamente associada à formação de estruturas zeolíticas nos poros/interstícios do material (diminuição do diâmetro e aumento da área superficial dos poros), os quais são consequência do maior tempo de exposição à temperatura de cura.

O emprego do calcário na confecção das placas geopoliméricas para aplicação industrial, apesar de apresentar propriedades físico-mecânicas satisfatórias em condições laboratoriais, não resistiu ao teste de intemperismo quando expostas ao meio ambiente. Constatou-se a formação de sais hidrossolúveis em sua superfície (carbonato de sódio heptahidratado), desestabilizando as reações de cimentação.

O emprego do resíduo de grês porcelanato em conjunto com a argila expandida, vidro e hidróxido de potássio, resultou em estruturas geopoliméricas altamente estáveis, com relação proporcional Si:Al igual a 3,35.

As propriedades de resistência mecânica (12 Mpa), absorção de água (13%) e densidade (1,44 g/cm³) são similares ou superiores às das placas cimentícias tradicionais existentes no mercado.

Por fim, conclui-se que houve sucesso na obtenção de um produto baseado em sistema cimentante de baixo consumo energético, o qual foi

produzido a partir de resíduos industriais e de outros insumos localizados em um raio de 300km da cidade de Ponta Grossa.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuação do presente trabalho sugerem-se as seguintes atividades:

- Quantificação das fases cristalinas oriundas das reações geopoliméricas e sua relação com a propriedades mecânicas utilizando-se o método de Rietveld;
- Investigação da influência de outras temperaturas de cura/tempo sobre as propriedades físico/mecânicas;
- Investigação do uso de outros aditivos comerciais, tais como incorporadores de ar, visando a obtenção da densidade dos produtos obtidos;
- Investigação da incorporação de aditivos para o controle reológico da mistura e sua aplicação industrial.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brooks, J. J., Neville, A. M. **Tecnologia do Concreto**. Segunda edição. Capítulo 1 – Concreto como um Material Estrutural. 2013;
- [2] Profort Placa Cimentícia. **Manual de instalação e manuseio**. Disponível em www.placlux.com.br. Primeiro acesso em 14/06/2014;
- [3] Botelho, M., Marchetti, O. **Concreto armado eu te amo**. Terceira edição, volume 2. Capítulo 2 – Seleção de Materiais e Técnicas. 2004;
- [4] Portland Cement Association. **Issues and Trends**. Disponível em www.cement.org/market-economics/forecasts. Primeiro acesso em 17/02/2015;
- [5] Portland Cement Association. **World Cement Consumption Report**. Agosto de 2013. Disponível em www.betonabq.org. Primeiro acesso em 18/02/2015;
- [6] Shi, C. et al. **New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement**. Cement and Concrete Research 41, p. 750-763. 2011;
- [7] Worrell, E. et al. **Carbon dioxide emissions from the global cement industry**. Annual Review of Energy and the Environment vol 29, p. 303-329. Novembro de 2001;
- [8] Pascual, A. B. et al. **Waste Glass Powder-based Alkali-activated mortar**. International Journal of Research in Engineering and Technology 3.2014;
- [9] **Agrupación de Fabricantes de Cemento de España**. Site oficial. Disponível em www.oficemen.com. Primeiro acesso em 14/03/2015;
- [10] Davidovits, J. **Geopolymers: inorganic polymeric new materials**. Journal of Thermal Analysis 37, p. 1633-1656. 1991;
- [11] Duxson, P. et al. **Geopolymer technology: the current state of the art**. Journal of Materials Science 42, p. 2917-2933. 2007;

- [12] The Geopolymer Institute. **70,000 tonnes Geopolymer Concrete for airport**. Disponível em www.geopolymer.org/news/70000-tonnes-geopolymer-concrete-airport. Primeiro acesso em 21/05/2014;
- [13] Bligh, R., Glasby, T. **Development of Geopolymer Precast Floor Panels for the Global Change Institute at University of Queensland**;
- [14] Giacomelli, E. et al. **Desenvolvimento de cimento de ionômero de vidro modificado com pó de conchas como material estrutural para formação óssea**. Revista Odonto Ciência 26, p. 40-44. 2011;
- [15] Silva, W. J. et al. **Mineral trioxide aggregate (MTA) como cimento endodôntico: estudo comparativo de propriedades físicas**. Revista Odonto Ciência Online 25. 2010;
- [16] McLellan, B. C. et al. **Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary Portland cement**. Journal of Cleaner Production 19, p. 1080-1090. 2011;
- [17] Lee, W. K. W., van Deventer, J. S. J. **The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements**. Cement and Concrete Research 32, p. 577-584. 2002;
- [18] Jani, Y., Hogland, W. **Waste glass in the production of cement and concrete – A review**. Journal of Environmental Chemical Engineering 2, p.1767-1776 . 2014;
- [19] Sabitha, D. et al. **Reactivity, workability and strength of potassium versus sodium-activated high volume fly ash-based geopolymers**. Current Science 103. 2012;
- [20] Davidovits, J. et al. **Geopolym cement based on european coal fly ashes**. The European Research Project GEOASH. 2007;
- [21] Miller, S. A. **Diatomaceous Earth as a Pozzolan in the Fabrication of an Alkali-Activated Fine-Aggregate Limestone Concrete**. Journal of the American Ceramics Society 93, p. 2828-2836. 2010;

- [22] Redden, R., Neithalath, N. **Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders**. Cement and Concrete Composites 45, p. 46-56. 2014;
- [23] Hawa, A. et al. **Performance Evaluation and Microstructure Characterization of Metakaolin-Based Geopolymer Containing Oil Palm Ash**. The Scientific World Journal 2013. 2013;
- [24] Moseson, A. J. et al. **High volume limestone alkali-activated cement developed by design of experiment**. Cement and Concrete Composites 34, p. 328-336. 2012;
- [25] Feng, J. **Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity**. Materials and Design 65, p. 529-533. 2015;
- [26] He, J. et al. **Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites**. Cement and Concrete Composites 37, p. 108-118. 2013;
- [27] Davidovits, J. **Geopolymer Chemistry and Applications**. Segunda edição. 2008;
- [28] Davidovits, J. **30 years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs**. Geopolymer 2002 Conference;
- [29] Mitchell, J. K., Soga, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. Terceira edição. Capítulo 1. 2005;
- [30] Scheckelford, J. F., Doremus, R. H. **Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing**. Segunda edição. 2008;
- [31] Ramezaniapour, A. A. **Metakaolin**. Cement Replacement Materials Springer Geochemistry/Mineralogy 2014, p. 225-255. 2014. 2013;
- [32] **United States Environmental Protection Agency**. Site oficial. Disponível em www.epa.gov. Primeiro acesso em 15/03/2015;

- [33] He, J. **Synthesis and Characterization of Geopolymers for Infrastructural Applications**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Louisiana – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. 2012;
- [34] American Coal Ash Association. **2012 Coal Combustion Product Production and Use Survey Report**. Disponível em www.acaa-usa.org. Primeiro acesso em 12/03/2015;
- [35] **National Slag Association**. Site oficial. Disponível em www.nationalslag.org. Primeiro acesso em 12/03/2015;
- [36] Zhang, G. et al. **Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers**. *Geomaterials* 2167, p. 1–9. 2010;
- [37] Sahu, R. C. et al. **Neutralization of red mud using CO(2) sequestration cycle**. *Journal of Hazardous Materials* 179, p. 28–34. 2010;
- [38] U.S. Geological Survey. **Diatomite. Mineral commodity summaries**. U.S. Geological Survey, p. 54-55. 2009;
- [39] Chungsangunsit, T. et al. **Environmental Profile of Power Generation from Rice Husk in Thailand**. The Joint International Conference on “Sustainable Energy and Environment”. 2004;
- [40] Narra, S. **Bioenergy Production: Special Emphasis on Rice Husks Usage in India**. Implementing Environmental and Resource Management p. 15-22. 2011;
- [41] Glukhovsky, V. D. **Soil Silicate Articles and Structures**. Editora Budivelnyk. 1994;
- [42] Fernández-Jiménez, A. et al. **Alkali activation of fly ashes: mechanisms of reaction**. *Cement and Concrete Research* 35, p. 1204-1209. 2005;
- [43] **The Geopolymer Institute**. Site oficial. Disponível em www.geopolymer.org. Primeiro acesso em 16/05/2014; LIVRO

- [44] Palomo, A. et al. **Alkaline activation of fly ashes. A NMR study of the reaction products.** Journal of American Ceramics Society 87, p. 1141-1145. 2004.
- [45] Redden, R., Nethalath, N. **Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders.** Cement and Concrete Composites 45, p. 46-56. 2014;
- [46] Villaquirán-Caicedo, M. A., Gutiérrez, R. M. **Synthesis of ternary geopolymers based on metakaolin, boiler slag and rice husk ash.** Journal of the Facultad de Minas 82 (194), p. 104-110. 2015;
- [47] Fernández-Jiménez, A. et al. **The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes.** Microporous and Mesoporous Materials 91, p. 111-119. 2006);
- [48] Braga; A.A.C.; Morgon, N.H. **Descrição Estruturais Cristalinas de Zeólitos.** Quim.Nova, 30 (1), 178. 2007;
- [49] Guo, X. et al. **Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer.** Cement and Concrete Composites 32, p. 142-147. (2010);
- [50] Coelho, A. C. V., Santos, P. S., Santos, H. S. **Argilas especiais, o que são, caracterização e propriedades.** Química Nova 30, p. 146-152. 2007;