

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE JOINVILLE
HELENA SOMER MACCARINI

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DO USO DE METACALUM

Joinville
2015.

HELENA SOMER MACCARINI

DESENVOLVIMENTO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DO USO DE METACAULIM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus de Joinville, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Engenheiro de Infraestrutura.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Senff
Co-orientadora: Dra. Tatiana Pineda Vásquez

Joinville

2015.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Luciano Senff pela orientação segura, confiança para o desenvolvimento deste trabalho e oportunidade de ingressar no mundo da pesquisa.

À minha co-orientadora Dra. Tatiana Pineda Vásquez pela atenção, paciência e carinho durante as etapas dos trabalhos laboratoriais.

Ao Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos bolsistas do CERMAT Pedro da Rosa Braun e André Pozzebon que nunca negaram ajuda nos ensaios laboratoriais.

À minha prima Júlia pela convivência saudável e grande amizade ao longo desses anos.

Às amigas que fiz em Joinville, Isabela, Mariane, Alice, Nathália, Kalianne, Luana e Thamires que estavam presente nesse último ano, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Não poderia deixar de agradecer à minha tia Bela que sempre esteve de portas abertas, não só na realização desse trabalho como também em outros momentos.

Com carinho aos meus irmãos, por serem maravilhosos e sempre atenciosos quando precisei.

À Ana Clara, Yasmim, Maria Valentina e Luiz Vicente, meus sobrinhos que são muito especiais.

Principalmente aos meus pais que nunca negaram esforços para eu chegar até aqui, pela educação e amor.

“O afã por descobrir alimenta a criatividade em todos os campos, não só na ciência. Se chegássemos à meta, o espírito humano se murcharia e morreria.”

Stephen Hawking

RESUMO

No contexto atual a comunidade científica tenta desenvolver ligantes alternativos ao cimento Portland, uma vez que a sua produção está associada à intensa emissão de gases, tal como CO₂, na natureza. Por esta razão, o cimento geopolimérico é uma alternativa interessante que vem ganhando atenção nos últimos anos por ser ambientalmente “amigável”, que garante a redução dessas emissões ao meio ambiente. Os geopolímeros são materiais constituídos por aluminossilicatos na forma amorfa ou semi-cristalina que são ativadas via solução alcalina e cujo processamento pode ser realizado à temperatura ambiente. Nesta pesquisa o metacaulim foi usado como fonte de aluminossilicato, enquanto o hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado como solução ativadora alcalina. A composição química e estrutural do metacaulim foi avaliada pela fluorescência e difração de raios-x, respectivamente. Pastas geopoliméricas com diferentes concentrações do ativador (8, 9 e 10M), combinados com diferentes razões sólido/líquido (1,2; 1,3 e 1,4 g/g) foram avaliadas no estado fresco (reologia em 0 e 30 min) e no estado endurecido (resistência a compressão, absorção de água, densidade aparente, porosidade aberta e microestrutura aos 28 dias). Os resultados confirmaram que a presença de fases cristalinas no metacaulim é um fator fundamental para o processo de geopolimerização e resultados das propriedades estudadas. No ensaio de reologia as amostras com relação sólido/líquido 1,2 apresentaram menor viscosidade, independente da concentração do ativador alcalino. Aos 30 minutos de ensaio reológico, as amostras apresentaram maior viscosidade quando comparados ao início do teste. Os resultados da resistência à compressão das pastas com 9M de NaOH apresentaram os melhores desempenhos, os quais foram confirmados através da micrografia e da caracterização física.

Palavras-Chave: geopolímeros, metacaulim, reologia, pastas.

ABSTRACT

In the current context, the scientific community attempts to develop alternative solutions for Portland cement, like binders, once an intense gas emissions (such as CO₂) is inherent to the cement production. Therefore, the geopolymer cement is a viable solution, which has gained importance recently, mainly because it is environmentally friendly, ensuring reductions in these gas emissions. Geopolymers consist of amorphous or semi-crystalline aluminosilicates form, which are activated through alkaline solution, this process can be performed at room temperature. In this research, the metakaolin was used as a source of aluminosilicate, while sodium hydroxide (NaOH) was used as an alkaline activator solution. The chemical and structural composition of the metakaolin were measured respectively by fluorescence and x-ray diffraction. Three different concentrations of geopolymer paste (8, 9 and 10M), combined with three solid/liquid ratios (1.2, 1.3 and 1.4 g/g) were evaluated on the fresh state (rheology at 0 and 30 minutes) and on the hardened state (compressive strength, water absorption, density, porosity and microstructure after 28 days). The results confirmed that the presence of crystalline phases inside the metakaolin is a critical factor of the geopolymerization process, and an outcome of the studied properties. In the rheology test, samples with solid / liquid ratio of 1.2 had lower viscosity, regardless of the alkaline activator. At 30 minutes of rheological test, the samples showed higher viscosity when compared to initial condition. The results of compressive strength of the pastes with a concentration of 9M of NaOH showed the best performance, all of which were confirmed by the micrograph and physical characterization.

Keywords: geopolymer, metakaolin, rheology, paste.

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 | Objetivo Geral | 16 |
| 1.2 | Objetivos Específicos | 16 |
| 2 | GEOPOLÍMEROS | 17 |
| 2.1 | Principais matérias primas | 20 |
| 2.1.1 | Metacaulim | 20 |
| 2.1.2 | Ativadores | 21 |
| 2.2 | Aplicação na construção civil | 22 |
| 2.3 | Vantagens dos geopolímeros | 26 |
| 2.4 | Propriedades dos geopolímeros | 27 |
| 2.4.1 | Estado fresco | 28 |
| 2.4.1.1 | Reologia | 28 |
| 2.4.2 | Estado endurecido | 32 |
| 2.4.2.1 | Propriedades Mecânicas | 33 |
| 2.4.2.2 | Propriedades Físicas | 33 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 | Materiais | 35 |
| 3.2 | Metodologia experimental | 36 |
| 3.2.1 | Ensaio no estado fresco | 38 |
| 3.2.1.1 | Reologia | 38 |
| 3.2.2 | Ensaio no estado endurecido | 39 |
| 3.2.2.1 | Propriedades físicas: absorção, densidade aparente e porosidade aberta | 40 |
| 3.2.2.2 | Resistência à compressão | 41 |
| 3.2.2.3 | Microscopia eletrônica de varredura | 42 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| 4.1 | Caracterização do metacaulim | 43 |
| 4.2 | Reologia | 43 |
| 4.3 | Propriedades físicas: absorção, densidade aberta e porosidade. | 46 |
| 4.4 | Resistência à compressão | 47 |
| 4.5 | Microscopia eletrônica de varredura | 49 |
| 5 | CONCLUSÕES | 53 |
| 5.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 54 |
| | REFERÊNCIAS | 55 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 - | Crescimento da emissão de CO ₂ e produção do cimento Portland | 14 |
| Figura 2 - | Modelo Teórico de estrutura geopolimérica | 19 |
| Figura 3 - | Quadro geral das aplicações dos geopolímeros, segundo a estrutura molecular | 23 |
| Figura 4 - | Artefatos geopoliméricos. a) espuma geopolimérica; b) tijolo maciço; c) blocos vazados; d) blocos maciços. | 24 |
| Figura 5 - | Aplicação do cimento geopolimérico no aeroporto da Arábia Saudita | 24 |
| Figura 6 - | Aeroporto de Brisbane | 25 |
| Figura 7 - | Fluido viscoso entre placas, cisalhado por uma força aplicada na placa móvel | 29 |
| Figura 8 - | Curvas de fluxo dos tipos de fluidos | 31 |
| Figura 9 - | Modelo reológico de Bingham aplicado em argamassas | 32 |
| Figura 10 - | Tamanho da partícula do Metacaulim | 35 |
| Figura 11 - | Difração de raio-x do Metacaulim | 35 |
| Figura 12 - | Matérias-primas empregadas na produção do geopolímero: a) Metacaulim, b) NaOH c) Solução ativadora (H ₂ O+NaOH) | 36 |
| Figura 13 - | Fluxograma de utilização das matérias-primas | 37 |
| Figura 14 - | Equipamentos para produção das pastas: a) balança; b) misturador mecânico; c) solução alcalina | 38 |
| Figura 15 - | a) viscosímetro; b) pasta geopolimérica | 39 |
| Figura 16 - | a) dimensão do molde; b) moldes de PVC; c) estufa; d) corpos de prova moldados; e) corpo de prova após 28 dias de cura | 39 |
| Figura 17 - | Etapas do ensaio de propriedades físicas | 40 |
| Figura 18 - | a) máquina de ensaio de resistência à compressão; b) corpo de prova sendo comprimido | 41 |
| Figura 19 - | a) amostras prontas para o ensaio MEV; b) equipamento MEV | 42 |
| Figura 20 - | (a.1) (a.2) (a.3) Tensão de escoamento. (b.1) (b.2) (b.3) Viscosidade plástica | 45 |
| Figura 21 - | Densidade aparente dos geopolímeros com 28 dias de cura | 46 |
| Figura 22 - | Absorção de água dos geopolímeros com 28 dias de cura | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 23 - Porosidade aberta dos geopolímeros com 28 dias de cura | 47 |
| Figura 24 - Resultado da resistência à compressão | 48 |
| Figura 25 - Resistência à compressão X concentração de NaOH | 48 |
| Figura 26 - Resistência à compressão X relação sólido/líquido | 49 |
| Figura 27 - Micrografia do geopolímero - 1000x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6 | 50 |
| Figura 28 - Porosidade nas amostras | 50 |
| Figura 29 - Micrografia do geopolímero - 1500x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6 | 51 |
| Figura 30 - Micrografia do geopolímero - 3000x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6 | 51 |
| Figura 31 - Micrografia do geopolímero - 4000x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6 | 52 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1 - | Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina | 18 |
| Tabela 2 - | Propriedade dos geopolímeros | 34 |
| Tabela 3 - | Composição química do Metacaulim determinada por FRX | 36 |
| Tabela 4 - | Formulação das amostras dos geopolímeros | 37 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------|---|
| $\dot{\gamma}$ | - Taxa |
| μ | - Viscosidade |
| τ | - Tensão |
| τ_0 | - Tensão inicial |
| $^{\circ}\text{C}$ | - Graus Celsius |
| A | - Área |
| Al | - Alumínio |
| Al_2O_3 | - Óxido de Alumínio (Alumina) |
| CaO | - Óxido de Cálcio |
| CERMAT | - Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos |
| CO_2 | - Gás Carbônico |
| F | - Força |
| Fe_2O_3 | - Óxido de Ferro |
| K | - Caulinita |
| K_2O | - Óxido de potássio |
| KN | - Kilonewton |
| KOH | - Hidróxido de Potássio |
| kV | - Kilovolt |
| L | - Mica |
| M | - Mol |
| MEV | - Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MgO | - Óxido de magnésio |
| min | - Minuto |
| mm | - Milímetro |
| MnO | - Óxido de Manganês |
| MPa | - Megapascal |
| mPa.s | - Milipascal segundo |
| N | - Taxa de cisalhamento |
| NaOH | - Hidróxido de Sódio |
| Na_2O | - Óxido de Sódio |
| PVC | - Policloreto de Vinila |

| | |
|----------|--------------------------|
| P_2O_5 | - Pentóxido de Fósforo |
| Q | - Quartzo |
| Si | - Silício |
| SiO_2 | - Dióxido de Silício |
| SiO_4 | - Silício |
| Si-O-Al | - Silício-oxo-aluminato |
| T | - Tensão de cisalhamento |
| TiO_2 | - Dióxido de Titânio |

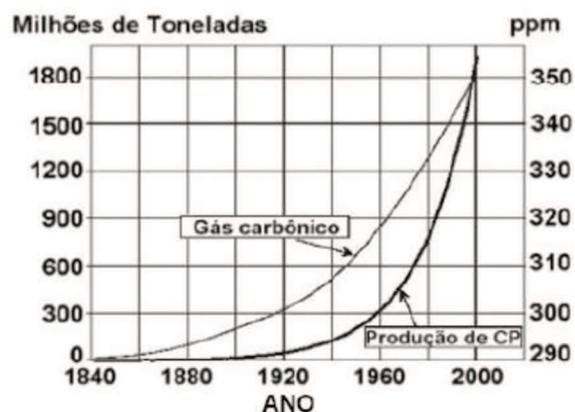
1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais causados pelo desenvolvimento da construção civil, as indústrias e a comunidade científica vêm buscando alternativas de obter um desenvolvimento econômico com mais atenção à preservação ambiental.

O comércio de emissões de carbono em janeiro de 2005, veio contribuir para que se iniciasse uma nova forma de contabilização dos custos dos materiais, imputando-lhes o seu custo ambiental beneficiando os materiais considerados “ecologicamente amigáveis” e penalizando os materiais responsáveis por elevados níveis de emissões como é o caso do cimento Portland (WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA).

O cimento Portland, matéria prima para a fabricação de concreto, é o material da construção civil mais utilizado e representa um impacto significativo na economia dos países (TORGAL *et al.*, 2005). Entretanto, é um material que necessita de grande quantidade de energia para a sua produção. A emissão de gases CO₂ gerado na produção do clínquer (principal matéria-prima do cimento) é outro problema de grande dimensão a nível mundial. Para cada tonelada de cimento produzido há uma geração aproximada de 0,95 toneladas de CO₂, o que faz esse material ser considerado altamente poluente. A Figura 1 apresenta o crescimento de CO₂ (ppm) na atmosfera e o aumento da produção de cimento Portland no período de 1840 a 2000.

Figura 1 - Crescimento da emissão de CO₂ e produção do cimento Portland.



Fonte: BIGNO, 2008.

Em alternativa ao cimento Portland comum, os cimentos belíticos exigem menor energia para a sua produção e os materiais geopoliméricos apresentam características similares aos materiais à base de cimento, são produtos estudados atualmente e atrativos em termos de mercado, pois possuem características favoráveis para substituir os materiais a base de cimento.

Os geopolímeros são obtidos a partir de materiais ricos em sílica e alumina em solução alcalina e apresentam características similares aos materiais a base de cimento. Suas principais características são: rápido endurecimento devido ao processo de geopolimerização, boa resistência mecânica, ao fogo e a substâncias ácidas, bem como, baixa condutividade térmica (TURNER; COLLINS, 2013 LABRINCHA et al, 2013).

Na Austrália, Canadá e Europa os geopolímeros já são utilizados como dormentes de ferrovias, painéis pré-fabricados de edificações, blocos refratários, reparações de rodovias, obras de infraestrutura e outros (SONAFRANK, 2010). Podemos citar outros materiais fabricados com geopolímeros como: cimentos para reparos estruturais, cimentação de poços de petróleo, contenção de resíduos tóxicos e cimentos para ambientes agressivos.

Logo, construções executadas a partir de concreto geopolimérico ao invés do concreto tradicional requer estudos mais detalhado em relação as propriedades físicas e mecânicas, em particular quando desenvolvido a partir do estudo reológico no estado fresco.

Com base nas vantagens da substituição do cimento Portland por materiais geopoliméricos, esta pesquisa tecnológica se concentra na investigação de uma pasta, que será feita a partir da matéria prima metacaulim (fonte de aluminossilicato), e ativador alcalino hidróxido de sódio (NaOH).

Neste contexto, alguns parâmetros físicos e mecânicos, dessa pasta, serão avaliados, sendo a reologia o principal parâmetro a ser investigado.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na obtenção de uma pasta com características geopoliméricas utilizando o metacaulim como principal fonte de matéria-prima.

1.2. Objetivos Específicos

Entre os objetivos, pode-se citar:

- Avaliar a influência dos diferentes teores do ativador alcalino e relação sólido/líquido sobre as propriedades no estado fresco e endurecido;
- Analisar o comportamento reológico dos geopolímeros até 30 minutos de cura;
- Produzir corpos de prova para avaliar as propriedades físicas (absorção de água, porosidade aberta, densidade aparente), propriedade mecânica (resistência à compressão) e microestrutura do material com 28 dias de cura.

O trabalho está composto por cinco capítulos: introdução, geopolímeros, materiais e métodos, resultados e discussões e considerações finais. A introdução é o primeiro capítulo, na qual apresenta a problemática, a justificativa, a metodologia, os objetivos e a delimitação deste trabalho. O segundo trata da fundamentação teórica sobre os geopolímeros, o processo de geopolymerização, os materiais utilizados na sua produção, suas propriedades e atuais aplicações. No terceiro é descrito a metodologia abordada, contendo os materiais e métodos laboratoriais de ensaios utilizados na fabricação da pasta geopolimérica estudada. A análise e os resultados são apresentados no quarto, onde se tem a avaliação dos resultados obtidos nos ensaios. Por último, no quinto capítulo, serão indicadas as conclusões.

2. GEOPOLÍMEROS

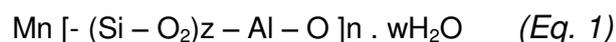
Segundo Davidovits (2008), os geopolímeros podem ser considerados um novo cimento. Eles são produzidos através de uma ativação alcalina de sólidos compostos por alumínio e sílica.

Em 1978, o novo material foi formulado e composto por uma fonte de SiO_2 e Al_2O_3 amorfos e uma solução alcalina ativadora em formulações pré-determinadas. Foi então denominado “geopolímero” conforme acima citado, “geo” para simbolizar a semelhança com materiais geológicos e “polímero” baseado na química dos silico-aluminatos, sendo que, através destes, surgiram os polissialatos, abreviatura de silício-oxo-aluminato (Si-O-Al) (BUCHWALD et al., 2005).

A essa reação se dá o nome de geopolimerização, que tem semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos por meio de condensação e utilização de materiais cimentícios suplementares. A reação química é rápida e a cura inicial requer um período entre 24 a 48 horas.

A geopolimerização ocorre à temperatura ambiente ou ligeiramente elevada e é constituída por duas fases. Fases em que a lixiviação da matéria-prima de aluminossilicato sólido em solução alcalina leva à transferência de espécies de lixiviados a partir de superfícies sólidas numa fase gel de crescimento, seguindo-se a nucleação e a condensação da fase de gel para formar um sólido aglutinante (VASSALO, 2013).

Na maioria das pesquisas feitas com geopolímeros é citado que Davidovits atestou, a partir de estudos químicos e mineralógicos, que os blocos das pirâmides de Gizé não deixam de serem peças feitas a partir da geopolimerização de calcário com hidróxido de sódio. Eles compreendem estruturas de amorfo a semicristalino e sua forma empírica está descrita na Equação 1,



onde z é 1, 2 ou 3, M é o cátion do metal alcalino, n é o grau de policondensação (BOCA SANTA, 2012).

A tabela abaixo mostra um breve histórico sobre o uso e estudo deste material que vem sendo usado desde as civilizações romanas e que teve seu estudo retomado de forma mais tecnológica no século passado.

Tabela 1 – Resenha histórica sobre alguns acontecimentos importantes acerca de cimentos obtidos por ativação alcalina.

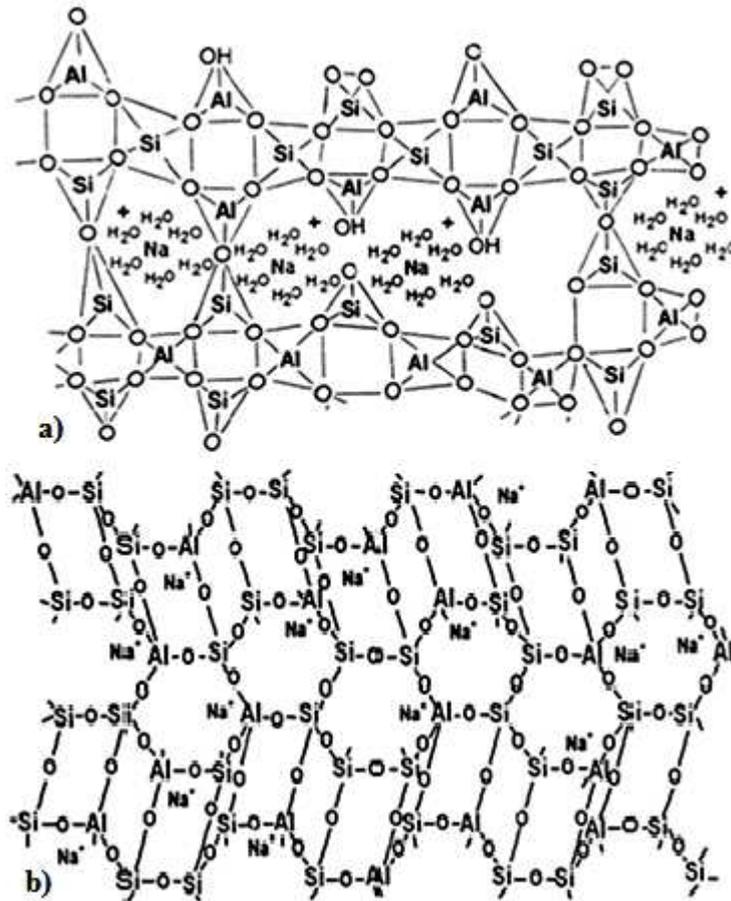
| Autor | Ano | Descrição |
|---------------------|------------|--|
| Civilização Romana | Séc I | Argamassa e betões pozolânicos |
| Feret | 1939 | Cimentos com escória |
| Purdon | 1940 | Combinações álcalis-escórias |
| Glukhovsky | 1959 | Bases teóricas e desenvolvimento de cimentos alcalinos |
| Glukhovsky | 1965 | Primeiros cimentos alcalinos |
| Davidovits | 1979 | Termo 'Geopolímero' |
| Forss | 1983 | Cimento tipo F (Escória -álcalis - superplastificante) |
| Davidovits e Sawyer | 1985 | Patente do cimento "Pyrament" |
| Krivenko | 1986 | Sistemas R2O -RO - SiO2 - H2O |
| Malolepsy e Petri | 1986 | Ativação de escórias sintéticas |
| Mlek. et al. | 1986 | Cimento de escória com resíduos radioativos |
| Deja e Malolepsy | 1989 | Resistência ao ataque de cloretos |
| Roy et al. | 1991 | Cura rápida de cimentos e ativados alcalinamente |
| Roy e Silsbee | 1992 | Revisão sobre cimentos ativados alcalinamente |
| Wang e Scrivener | 1995 | Microestrutura de escória ativadas alcalinamente |

Fonte: Toga et al., 2005

Essa reação geopolimérica ocorre em duas etapas, na primeira etapa ocorre a dissolução da sílica e da alumina que contém na matéria prima a solução ativadora, na segunda etapa ocorre a policondensação e endurecimento do resultado desta dissolução formando uma estrutura geopolimérica (WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA).

Segundo Ramos (2010), a estrutura dos geopolímeros é análoga à de polímeros orgânicos no que se refere à conectividade de estruturas químicas. Eles são formados por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigênio.

Figura 2 - Modelo Teórico de estrutura geopolimérica.



Fonte: a) BARBOSA et. all. 2000; b) DAVIDOVITS 1990.

Atualmente, os geopolímeros são conhecidos por uma série de nomes, entre eles: cerâmicas alcalinas, hidrocerâmicas, cimentos ativados alcalinamente, polímeros inorgânicos entre outro (BOCA SANTA, 2012).

Esse material, como já dito, tem propriedades cimentícias e pode ser processado em temperatura ambiente. Seu diferencial é sua matéria-prima, que pode ser obtida através de materiais naturais, como também, através de resíduos industriais ricos em aluminossilicatos amorfos ou semicristalinos que tenham passado por tratamento térmico.

Relativamente ao custo (m³) quando comparado ao cimento convencional Portland, Torgal *et al.* (2005) afirmam que os concretos de base geopolimérica são mais caros. Esta diferença de custo é devido ao valor dos ativadores alcalinos que é mais da metade do custo total das misturas, elevando assim o custo da matéria final. No entanto, se a análise for feita em relação custo/resistência, os geopolímeros já se

tornam uma alternativa efetiva. Além disso, devem ser também levado em conta que a utilização de concretos com resistências superiores às convencionais, permite consideráveis reduções do consumo de aço e do próprio consumo de concreto, por redução da seção.

Existem já espalhadas pelo Mundo, desde os Estados Unidos (Lone Star, Pyrament, Metamax), França (Geopolymère), Alemanha (Tollit) e Nova Zelândia (MetaMax) várias fábricas destes ligantes de “nova” geração, com potencialidades mecânicas superiores às do cimento Portland (WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA).

O avanço de estudos pela busca de materiais menos prejudiciais ambientalmente vêm aumentando o interesse pelos materiais geopoliméricos. A seguir serão abordados alguns materiais comuns usados na produção dos geopolímeros.

2.1. Principais matérias primas

A qualidade do geopolímero depende principalmente da química que o compõe. Com o avanço da pesquisa sobre esses materiais geopoliméricos ou também chamado de polímeros inorgânicos, buscou-se encontrar aqueles que obtinham aluminossilicato em sua composição, que tivessem sido tratados termicamente e após a cura obtivessem como característica a cimentação. Dentre eles, o Metacaulim, que será a principal matéria-prima utilizada neste trabalho para a obtenção do geopolímero. Por esse motivo será relatado abaixo algumas características do mesmo.

2.1.1. Metacaulim

Metacaulim precede do termo “meta”, que significa mudança e “caulim”, originado do termo chinês “Kauling”, ou “colina alta” que se refere a uma colina de Jauchau Fu, onde o material obtido é formado pela caulinita, apresentando cor branca ou quase branca devido ao baixo teor de ferro (SILVA, 1993).

A matéria prima para a produção do metacaulim é o caulim que é uma argila formada pela alteração de uma variedade de rochas amorfas e cristalinas. Sendo que a caulinita é o principal argilomineral constituinte do caulim.

Para Boca Santa (2012) o caulim é um minério e sua microestrutura é composta por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um constituinte a caulinita.

O metacaulim possui em sua composição elementos essenciais para produção de geopolímeros, entre eles SiO_2 , cerca de 52%, e Al_2O_3 com aproximadamente 40%. Os outros 8% são considerados impurezas, e os elementos que as compõem são quartzo e outros argilominerais como o feldspato, a mica, gipsita, ferro e materiais orgânicos (NITA, 2006).

Para a produção de metacaulim, o caulim sofre um tratamento térmico, esse processo torna o material mais reativo e apropriado para sofrer ativação alcalina. Segundo Vassalo (2013), com a transformação do caulim em metacaulim, o material se torna muito mais reativo, com propriedades pozolânicas, ou seja, ele possui composição silico-aluminosas e depende de uma ativação alcalina para obter propriedades cimentícias. Além disso, o produto obtido pode ter diferentes graus de finura, superfície específica e também apresentar colorações variadas.

As propriedades do caulim são atrativas para diversas aplicações em função de suas características como alvura, maciez, baixa condutividade elétrica, além de ser inerte e não abrasivo. Uma das aplicações usuais do caulim está no processo de produção de papel, onde o caulim é utilizado como enchimento (carga) para reduzir a quantidade de celulose e melhorar as características e como tinta de revestimento (LUZ *et al.* 2009).

2.1.2. Ativadores

Genericamente, a ativação alcalina é uma reação de hidratação de aluminossilicatos com substâncias do tipo alcalino ou alcalino-terroso. Conforme Wallah (2006), os geopolímeros são formados por materiais cimentícios suplementares e os líquidos alcalinos. Estes líquidos podem ser à base de sódio ou potássio. Dois exemplos são: hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH).

A ativação independe dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+); pode ser utilizado qualquer cátion, provindo de fonte alcalina. No entanto, o Na^+ e K^+ representam a grande maioria dos estudos. Para favorecer a escolha é importante conhecer o material de origem e o tipo de geopolímero que se pretende produzir (BOCA SANTA, 2012).

Um dado relevante é a concentração do ativador a ser usada. Para Konmitsas *et al.*, (2007) o excesso de ativador pode formar carbonato de sódio em contato com o ar. A maioria dos autores trabalham com concentração de NaOH na faixa de 5-16 mols (OLIVIA *et al.*, 2008).

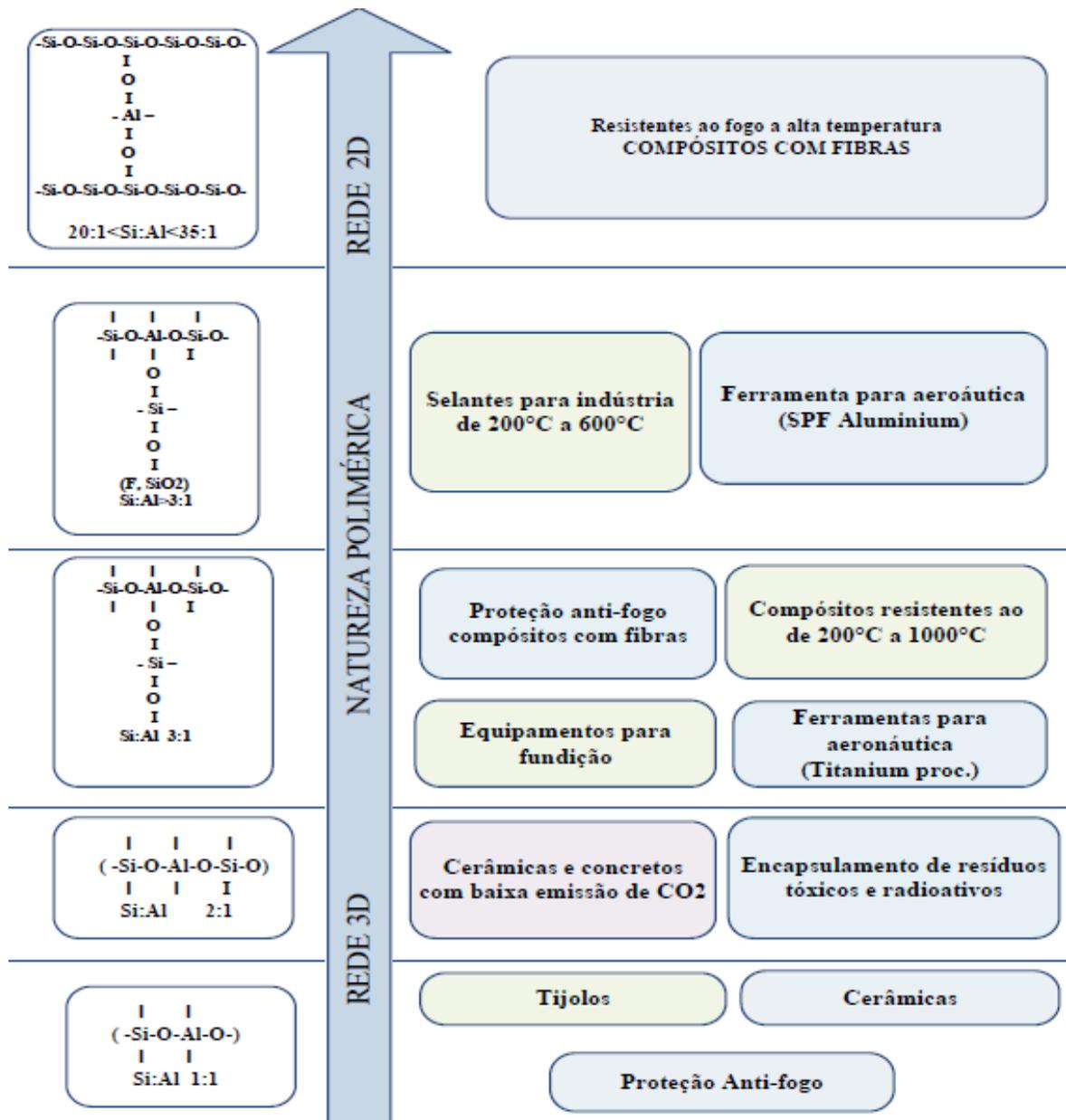
2.2. Aplicação na construção civil

A grande variedade do potencial de aplicação dos materiais geopoliméricos inclui: materiais de construções e pavimentação, materiais resistentes ao fogo, artefatos de decoração, isolantes térmicos, materiais com baixa tecnologia, telhas de cerâmica, itens refratários resistentes a choque térmico, materiais de fundição, materiais compósitos para interiores de aeronaves e automóveis, sistemas de resinas de alta tecnologia, podem servir de barreira de contenção para resíduos tóxicos e radioativos, podem ainda servir de matéria-prima para confeccionar artes e decoração de patrimônio cultural, arqueologia, história das ciências e outros (DAVIDOVITS, 2008).

Este mesmo autor comenta que os geopolímeros podem ser utilizados tanto em países industrializados, onde os estudos enfatizam o encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos, quanto em países em desenvolvimento, com ênfase para produção de cimentos.

A Figura 3 apresenta algumas aplicações dos geopolímeros conforme sua estrutura.

Figura 3 – Quadro geral das aplicações dos geopolímeros, segundo a estrutura molecular.

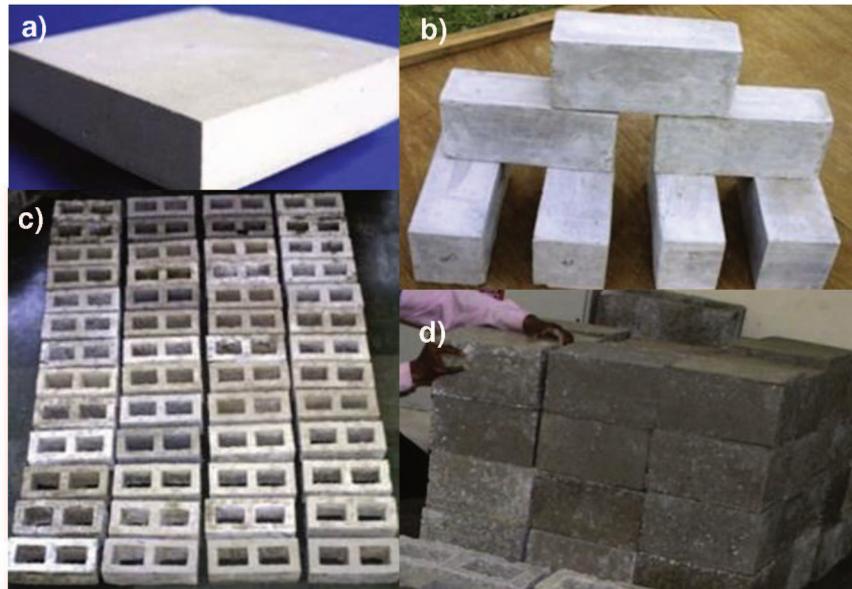


Fonte: Boca Santa (Adaptado: Davidovits, 2002)

Vários pesquisadores vêm destacando as boas propriedades dos geopolímeros, evidenciando que esse material tem um grande potencial de aplicação nos campos da sociedade civil, podendo ser utilizados em pontes, pavimentação, tratamento de resíduos, hidráulica, engenharia subterrânea, etc. (DAVIDOVITS, 1988; YUNSHENG, 2004). A otimização do estudo de propriedades das pastas geopoliméricas quanto a: concentração de ativador, dosagem sólido/líquido na mistura, tempo e temperatura de cura, adequaram as pastas geopoliméricas para a fabricação de alguns produtos como, argamassas de

concreto, espuma geopolimérica, tijolos e blocos sólidos (SINGH *et al.*, 2015). As imagens de alguns desses artefatos estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Artefatos geopoliméricos. a) espuma geopolimérica; b) tijolo maciço; c) blocos vazados; d) blocos maciços.



Fonte: SINGH *et al.*, 2015

A companhia de cimento americana, Lone Star Industries , introduziu este cimento excepcional em 1988. Foi o resultado de uma colaboração única que começou em 1983 entre o Centro de Pesquisa Lone em Houston, Texas, e do Instituto geopolimérico.

Figura 5 - Aplicação do cimento geopolimérico no aeroporto da Arábia Saudita.



Fonte: Geopolymer Institute, 2015.

Em 1991, o mundo ficou impressionado sobre quão rápido a Força Aérea dos EUA conseguiu construir e equipar os aeroportos militares temporários no deserto da Arábia Saudita durante a Guerra do Golfo. Uma das razões para esta eficiência foi a aplicação de um cimento de alta resistência e alto desempenho, o Pyrament® (Fonte: relatório Comando da Força Aérea dos EUA e Pyrament brochura).

Temos um exemplo recém-concluído no aeroporto de Brisbane (BWWA) na Austrália (Fig. 6), que se tornou o aeroporto mais ambientalmente correto do mundo, nele foi utilizado cerca de 30.000 metros cúbicos de concreto geopolimérico, o que resultou na redução de mais de 6.600 toneladas de gás carbônico.

Figura 6 - Aeroporto de Brisbane.



Fonte: The Chronicle 29 Sept. 2014

Outra solução que os cimentos e concretos geopoliméricos vêm sendo utilizados é na reparação externa estrutural de infraestruturas, tais como pontes que degradam devido à corrosão e em sistemas de tubulações.

Esta família de geopolímeros tem uma vasta gama de aplicações potenciais e apresenta vantagens tecnológicas – particularmente ao nível de durabilidade – e também ambientais. De fato, na sua produção não há emissão de CO₂, não é utilizada elevada quantidade de combustível e é possível reutilizar resíduos industriais. Contudo, ainda é necessário aumentar o conhecimento destes materiais para torná-los economicamente viáveis em utilizações generalizadas (SIMÕES, 2012).

2.3. Vantagens dos Geopolímeros

Dentre as vantagens da substituição dos cimentos convencionais por geopolímeros, citadas por Cunha (2013):

- Matéria-prima abundante: é possível produzir geopolímero utilizando pozolanas ou através de produtos cuja composição contenha quantidades de sílica e alumina, como uma grande quantidade de resíduos industriais;
- Economia de energia e sustentabilidade ambiental: a produção de geopolímeros não requer grandes quantidades de energia para a sua produção; a energia necessária resume-se à energia para obter temperaturas de cerca de 600° C para a obtenção de certas pozolanas; as emissões de CO₂ para a atmosfera são igualmente insignificantes, comparando com a produção de cimento Portland;
- Processo de produção simples: basta realizar uma mistura da pozolana com o fluido alcalino;
- Estabilidade volumétrica do geopolímero: geopolímeros possuem um coeficiente de retração 4/5 inferior ao do cimento Portland;
- Rápido ganho de resistência: estudos indicam que os geopolímeros adquirem cerca de 70% da resistência à compressão em 4 horas;
- Excelentes propriedades de durabilidade: possuem uma resistência a ataques de ácidos significativamente superiores à resistência de betões convencionais;
- Elevada resistência ao fogo: conseguem resistir a temperaturas de 1000°C a 1200°C sem perder características funcionais;
- Baixa condutividade térmica: a sua condutividade térmica varia entre valores de 0,24 a 0,3 W/m.K;
- Quando utilizado na produção de concretos, não dão origem à reações álcali-agregado;
- Elevada resistência a ciclos de congelamento-descongelamento e capacidade de imobilização de íons de metais pesados;
- Possuem excelente comportamento a ataques sulfatos.

Para que ocorra a inserção efetiva dos geopolímeros em larga escala na indústria da construção civil, devem-se levar em conta questões importantes relativas à síntese dos geopolímeros e matérias-primas utilizadas: (i) o manuseio em grandes quantidades de soluções alcalinas altamente corrosivas e frequentemente viscosas dificulta a produção comercial em massa desses materiais; (ii) a reologia dos geopolímeros pode ser difícil e complexa de ser controlada, particularmente quando o sódio é usado como fonte alcalina; (iii) o sistema é sensível às proporções de silicatos na mistura, que acaba sendo um desafio quando a fonte de sílica são resíduos industriais; (iv) a quantidade de água na mistura deve ser cuidadosamente ajustada de modo a evitar eflorescência e elevada permeabilidade. Portanto, o desenvolvimento de um material geopolimérico de forma que seu processo de produção em obra exigisse apenas a mistura com a água, de maneira semelhante à utilização do cimento Portland convencional é um dos principais desafios a serem superados nos próximos anos pelos pesquisadores para a consolidação deste material (NEMATOLLAHI, 2015).

2.4. Propriedades dos geopolímeros

Diversos fatores influenciam nas propriedades do concreto geopolimérico, desde o estado fresco no momento da colocação nas formas até no estado endurecido, resistindo às ações solicitadas ao longo da vida útil. Ou seja, a natureza fluida inicial e o subsequente processo de endurecimento (cura) são relevantes na escolha de um cimento.

Assim, como as pastas produzidas com cimento Portland, as geopoliméricas também podem ser empregadas na construção de alvenarias, revestimento de paredes e tetos, revestimentos cerâmicos e recuperação de estruturas. Dependendo do modo que ela irá ser empregada têm-se algumas funções que ela deve manter, como: unir unidades, contribuir na resistência aos esforços laterais, distribuir cargas, selar juntas, absorver deformações naturais como de origem térmica, ter boa trabalhabilidade, aderência e boa resistência mecânica (YOSHIDA E BARROS, 1995).

2.4.1. Estado fresco

No estado fresco a pasta geopolimérica encontra-se como uma suspensão ainda fluida, cuja consistência é determinada pela atuação do geopolímero. Em sua grande parte, as propriedades estão relacionadas entre si. No estado fresco a trabalhabilidade é uma das mais relevantes, ela determina se a pasta possui consistência e plasticidade adequadas ao processo de execução em que a pasta será empregada, e também a facilidade com que elas podem ser misturadas, transportadas, aplicadas, consolidadas e acabadas em condição homogênea. Essa propriedade pode ser modificada pelo teor da água na mistura. Quanto mais elevado o teor de água, mais fácil o manuseio da pasta, assim como pode ser também modificada pelas características da microestrutura do metacaulim, quanto mais arredondada e homogênea suas partículas, mais fácil a dispersão do geopolímero (SIMÕES et al., 2012).

De acordo com Simões (2012), para que a trabalhabilidade do geopolímero seja otimizada deve-se ter cuidado com a capacidade de retenção de água da pasta. Se a retenção de água for baixa, além de não manter a mistura plástica no tempo necessário para o seu manuseio, diminuirá a resistência do cimento geopolimérico na fase endurecida. Também se dá atenção ao teor de ar na fase antes da pega, pois um teor elevado de ar pode conduzir à diminuição da resistência, já que desta maneira o material fica mais sujeito a agentes agressivos.

Todos os parâmetros citados são de relevante importância, pois uma dosagem inadequada pode levar em um desempenho inadequado do cimento geopolimérico e gerar patologias precoces, aumentando assim o custo de manutenção da obra.

2.4.1.1. Reologia

Deve-se garantir que a natureza reológica obtida para as condições de aplicação (estado fresco) não resulte em características microestruturais que afetem as propriedades no estado endurecido. Desta forma, as técnicas de caracterização reológica têm um papel fundamental na análise de qualquer material de base cimentícia, seja ele Portland ou geopolimérico. Discutir conceitos de tensão de

cisalhamento e taxa de cisalhamento tornam-se importantes para que se possa entender melhor o conceito físico e matemático da viscosidade.

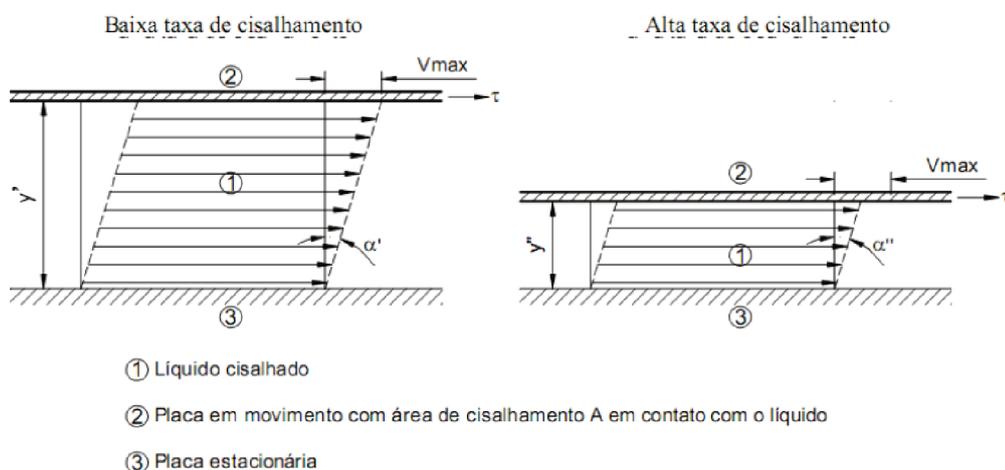
Quando um fluido está em movimento, vários tipos de força atuam sobre ele. Essas forças surgem devido ao seu movimento, à ação da gravidade, aos gradientes de pressão e às moléculas do fluido (BRETAS E D'ÁVILA, 2000). Por definição, a tensão é uma força dada por:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde F é a força necessária para provocar um deslocamento na chapa e A é a área exposta ao cisalhamento. Já a taxa de cisalhamento é o deslocamento relativo das partículas ou moléculas do fluido, dada em s^{-1} .

Considere então um fluido entre duas placas, uma fixa e outra móvel, como mostrado na Figura 7. À medida que a placa móvel é deslocada, gera-se um gradiente de velocidade do fluido que vai desde zero na interface com a placa fixa até o valor máximo na interface da placa móvel. Quanto maior a força imposta na placa móvel, maior será o gradiente de velocidade do fluido.

Figura 7 - Fluido viscoso entre placas, cisalhado por uma força aplicada na placa móvel.



Fonte: (SCHRAMM, 2006)

Para Freitas (2010), matematicamente, a viscosidade é a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, que por sua vez é o diferencial da

velocidade em relação à distância da camada mais externa em fluxo à camada estacionária. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor será a tensão de cisalhamento necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante.

A lei de Newton para a viscosidade se restringe para um determinado número de fluidos, entre eles, o principal, a água. Entretanto, existem materiais que sob escoamento dirigido por cisalhamento, apresentam comportamento distinto do previsto por Newton. Em alguns fluidos, a viscosidade depende do cisalhamento aplicado ou do tempo de sua aplicação. Para estes fluidos, a viscosidade deixa de ser uma constante para se tornar uma propriedade dependente das condições em que o fluido é deformado ou sob tensão. Neste caso, a viscosidade do fluido passa a ser denominada de “viscosidade aparente”.

Para suspensões concentradas, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não segue a expressão descrita por Newton, e outras equações de estado reológico são necessárias para descrever o comportamento dessas suspensões (PILEGGI et al., 2003).

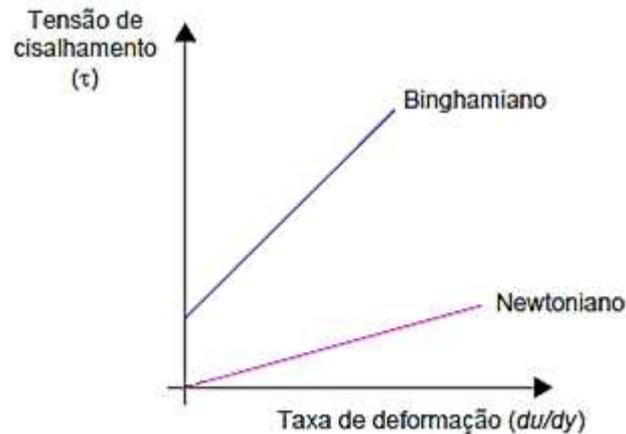
Os fluidos viscosos podem ser classificados em função do seu comportamento de fluxo ou reológico. Este comportamento envolve a relação entre resposta da viscosidade frente à taxa ou tempo de cisalhamento. Portanto, os fluidos podem ser classificados como: Newtonianos e Não Newtonianos. Os fenômenos Newtonianos são aqueles em que sua viscosidade é afetada pela temperatura e pressão. Entretanto, sua viscosidade não varia com o aumento da taxa ou tensão cisalhante, sendo esta denominada como viscosidade absoluta (TANNER, 1998).

Grande parte dos sólidos e fluidos de interesse tecnológico como os geopolímeros apresenta característica reológica diferente de um sólido ou líquido perfeito, nos geopolímeros a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante não é necessariamente linear. Independente do grau de complexidade envolvido, o comportamento reológico dos materiais é usualmente descrito através de relações matemáticas entre a tensão aplicada (τ) e sua respectiva deformação (γ), além de variações com o tempo (MONTES, 2013).

No caso dos geopolímeros, podemos classificá-los como fluidos de Bingham, que são caracterizados pela existência de um valor de tensão residual de

cisalhamento inicial que deve ser excedida para que o material apresente um fluxo viscoso. A Figura 8 exemplifica o modelo.

Figura 8 - Curvas de fluxo dos tipos de fluidos.



Fonte: Adaptado, FOX & McDONALD, 1998.

Tal comportamento reológico é também observado em pastas, argamassas ou concreto, cujo modelo matemático é representado por:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.3})$$

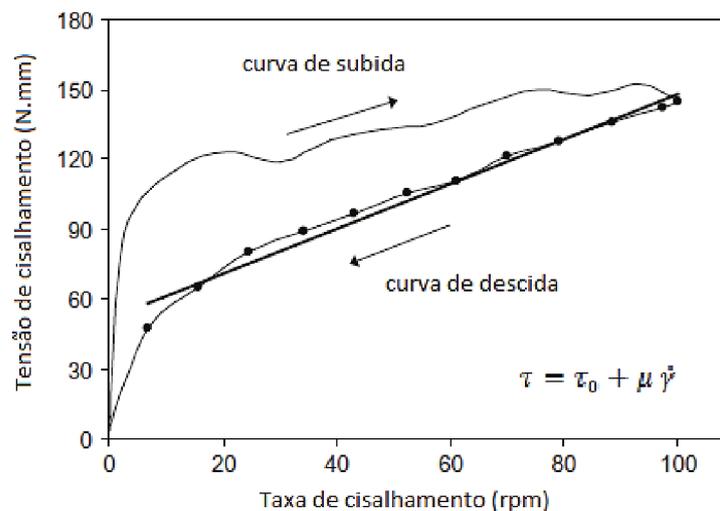
A tensão de escoamento (τ_0) e a viscosidade (μ) são as duas grandezas básicas que definem o comportamento dos fluidos. A primeira indica a tensão mínima para o início do escoamento, enquanto a segunda é a constante de proporcionalidade que relaciona a taxa ($\dot{\gamma}$) com a tensão de escoamento aplicada (SENFF *et. all.* 2010). O teste convencional de consistência (flow table) analisa o comportamento de fluidez dos materiais através de um só parâmetro. No entanto, o viscosímetro permite verificar diferentes pastas cimentícias que teriam a mesma variação de deformação, mas conseguiríamos perceber se essas deformações resultam em diferentes velocidades.

A propriedade reológica pode ser medida através de um viscosímetro. Sua vantagem é realizar medições da viscosidade e tensão de escoamento simultaneamente para uma ampla faixa de taxas de deformação no tempo e com temperatura controlada.

O estudo da reologia das argamassas tem se mostrado como importante ferramenta para análise da viscosidade e tensão de escoamento das misturas. Sua aplicação proporciona classificar os materiais, analisar seus comportamentos frente a um campo de tensão, relacionar estes comportamentos com sua estrutura, bem como prever o desempenho dos materiais em outros estágios de tensão, deformação, tempo e temperatura. (TANNER, 1998; CARDOSO et. al., 2005).

No viscosímetro se delimita um tempo total de teste em minutos, e a velocidade. Ao longo do tempo são obtidas as medidas de tensão de escoamento e viscosidade a partir de diversos modelos, entre eles, o modelo de Bingham. Com esses valores é gerado um gráfico. Do gráfico da Figura 9 é utilizando a curva inferior, uma vez que mostra um comportamento mais regular. A curva superior possui um comportamento irregular que é afetado pelo período de repouso anterior que a amostra pode se encontrar. Na figura abaixo, τ é a tensão de cisalhamento (relação entre a força aplicada e a área submetida ao cisalhamento), $\dot{\gamma}$ corresponde à taxa de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento (capacidade de o material resistir à deformação plástica) e μ a viscosidade plástica.

Figura 9 - Modelo reológico de Bingham aplicado em argamassas.



Fonte: Adaptado, Senff et. all (2010)

As técnicas de ensaio se desenvolveram para a reometria rotacional em equipamentos chamados reômetros, pois caracterizam a viscosidade e a tensão de escoamento de fluidos simultaneamente, pelo cisalhamento do fluido entre duas superfícies submetidas à rotação simultânea ou não. Nos reômetros, o torque aplicado ao fluido pode ser controlado para obter o cisalhamento resultante ou o cisalhamento aplicado é controlado e a força é registrada, e permite o monitoramento do comportamento do material em função do tempo (COSTA, 2006).

Segundo Pasuello (2011), a falta de conhecimento e controle dos materiais no estado fresco irá impactar no teor de água e conseqüentemente nas características após a cura como: retração, porosidade, resistência mecânica, durabilidade, entre outras. Além dessas características citadas a cima, a reologia está relacionada com umas das propriedades mais importantes, o tempo de pega, uma vez que ela determinará o prazo para a aplicação de pastas, argamassas e concretos com plasticidade e trabalhabilidade adequadas.

2.4.2. Estado Endurecido

Após o estado fresco inicia-se o endurecimento do geopolímero que com o tempo vai aumentando a resistência, assim suas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais tendem a se estabilizar. Dentre as propriedades nesse estado, podemos dividi-las entre mecânicas e físicas.

2.4.2.1. Propriedades Mecânicas

A análise da capacidade do material de resistir a esforços mecânicos é uma das principais propriedades a serem analisadas. Elas podem ser de tração, de cisalhamento e de compressão. Esta última, no entanto, é a que mais tem enfoque na hora da escolha da pasta, pois ela nos dá uma indicação geral da qualidade do geopolímero, já que é um parâmetro fundamental nos cálculos estruturais.

Alguns fatores podem afetar o desempenho mecânico dos materiais geopoliméricos, entre eles: a distribuição do tamanho das partículas, a proporção de dissolução da fase gel, a natureza amorfa da matéria-prima sólida, o grau de

cristalinidade, a relação de dissolução entre Si/Al, a concentração do ativador, entre outros (XU *et al.*, 2001 *apud* KOMNITSAS *et al.*, 2007).

O geopolímero possui uma estrutura polimérica tridimensional o que confere aos ligantes propriedades mecânicas e químicas superiores às que se obtêm nos cimentos tradicionais, incluindo maior resistência – inicial e em longo prazo – compressão e à flexão, maior resistência ao ataque de sulfatos, ácidos bacterias, menor retração e excelente comportamento a elevada temperatura (SIMÕES, 2012).

2.4.2.2. Propriedades Físicas

As propriedades físicas nada mais são que uma forma de relacionar o comportamento do material com as propriedades mecânicas e dar também um indicativo microestrutural do mesmo. Dentre as propriedades físicas a densidade aparente é uma delas e mede indiretamente o volume de vazio e a quantidade de água evaporada durante o tempo de cura. A variação dos valores de densidade está relacionada com a relação água/sólidos e com o volume da pasta que diz respeito à sua porosidade (SIMÕES *et al.*, 2012).

Com o aumento da relação água/cimento tem-se um aumento também na porosidade e na permeabilidade da amostra. Conforme a quantidade de vazios se for elevado, pode-se obter uma pasta geopolimérica de baixa resistência para a sua finalidade, o que diminuirá a durabilidade do material.

Dentre as propriedades físico-químicas existentes nos materiais cimentícios abaixo serão listadas aquelas que diferenciam os cimentos geopoliméricos dos cimentos convencionais. Dentre as propriedades especiais dos geopolímeros pode-se citar:

Tabela 2 - Propriedade dos geopolímeros.

| Estado Fresco | Estado Endurecido |
|----------------------------|-------------------------------|
| Pega rápida | Resistente ao fogo |
| Boa trabalhabilidade | Resistente a ataques químicos |
| Tem boa coesão | Excelente adesão |
| Bom acabamento superficial | Rápido endurecimento |
| | Durabilidade |

Fonte: Editado pelo autor

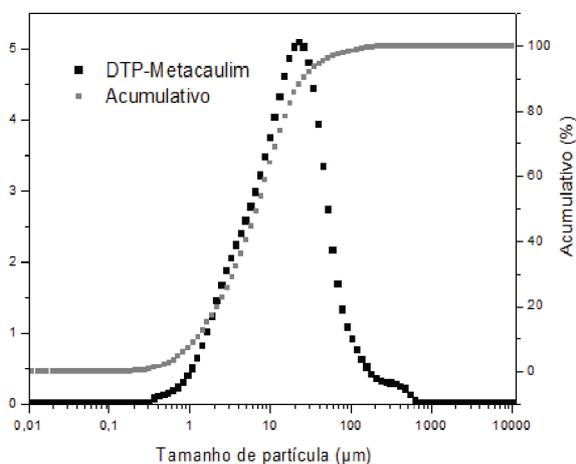
3. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados para a obtenção das pastas geopoliméricas, assim como os ensaios empregados na caracterização das amostras, nos estados fresco e endurecido. Os ensaios laboratoriais foram realizados no Laboratório de Materiais da UFSC Joinville, no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos do Laboratório CERMAT e no Laboratório de Nanotecnologia do Departamento de Engenharia Civil da UFSC de Florianópolis.

3.1. Materiais

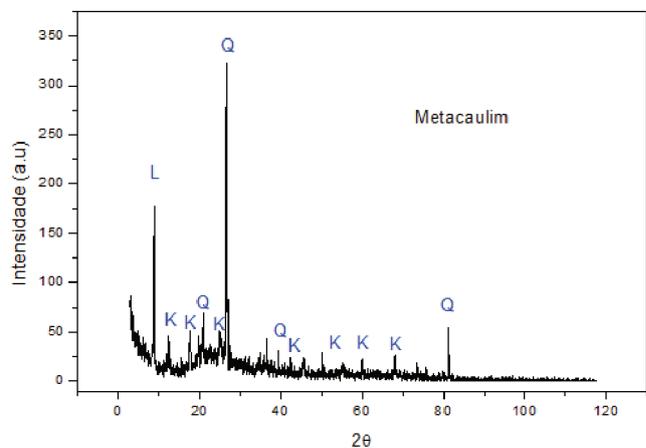
O Metacaulim foi utilizado como fonte de alumina e sílica. Esse material foi obtido da empresa Metacaulim do Brasil. A densidade real ($3,17 \text{ g/cm}^3$) foi determinada com o uso de um picnômetro Ultracycnometer 1200 P/N, enquanto a composição química foi determinada por fluorescência de raios-X, cujos resultados são apresentados na Tabela 3. O tamanho médio da partícula foi de $21 \mu\text{m}$ e $D_{50} = 6,5 \mu\text{m}$ (Fig.10). Através da difração de raios-x (Fig.11) foram identificadas as seguintes fases: caulinita (K), o quartzo (Q) e a mica (L) que são formadas pelo Si e Al, mas apresentam estruturas diferentes.

Figura 10 – Distribuição do tamanho da partícula do Metacaulim.



Fonte: Núcleo de pesquisa CERMAT, 2015

Figura 11 – Difração de raio-x do Metacaulim.



Fonte: Núcleo de pesquisa CERMAT, 2015

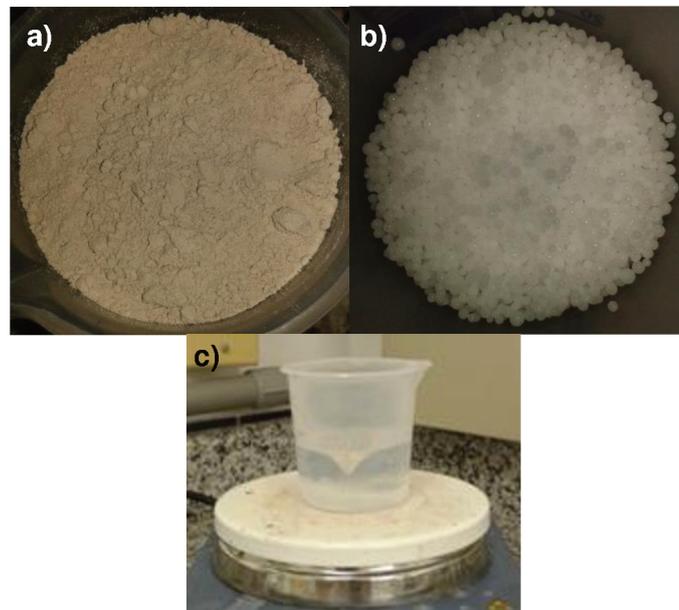
Tabela 3 – Composição química do Metacaulim determinada por FRX.

| Óxidos | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | MgO | MnO | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | SiO ₂ | TiO ₂ |
|------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|-----|-------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| Metacaulim | 32,6 | 0,1 | 2,3 | 2,1 | 0,6 | <0,05 | <0,05 | 0,1 | 57,1 | 1,5 |

Fonte: Núcleo de pesquisa
CERMAT, 2015

O ativador alcalino utilizado neste trabalho para a formação de geopolímeros foi o hidróxido de sódio (NaOH) da marca Lafan, com teor de 97% de NaOH.

Figura 12 – Matérias-primas empregadas na produção do geopolímero:
a) Metacaulim, b) NaOH e c) Solução ativadora (H₂O+NaOH).



Fonte: Autor, 2015

3.2. Metodologia experimental

Para que os objetivos principais deste trabalho fossem alcançados, primeiramente foi necessária a produção de pastas geopoliméricas com diferentes formulações. Essas amostras foram analisadas no estado fresco (reologia) e no estado endurecido (resistência mecânica e propriedades físicas), com 28 dias de cura.

Por meio de um planejamento experimental, previamente definido, foram desenvolvidas misturas para analisar os efeitos da concentração do ativador alcalino NaOH (8, 9 e 10 M) e da proporção sólido/líquido (1,2;1,3 e 1,4). A Tabela 4 mostra as nove formulações das pastas geopoliméricas, esses valores foram selecionados conforme a literatura (Ozer; Soyer-Uzun, 2015).

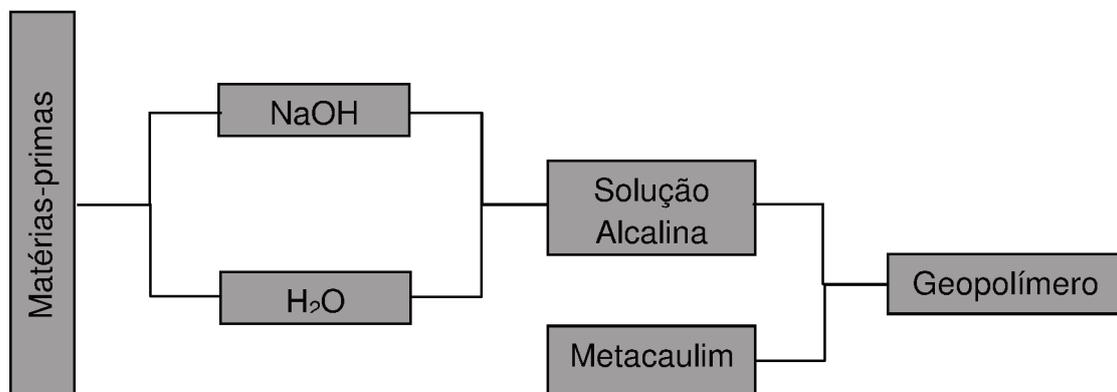
Tabela 4 – Formulação das amostras dos geopolímeros.

| | NaOH(M) | Sólido/Líquido(g/g) | Metacaulim (g) |
|----|---------|---------------------|----------------|
| E1 | 8 | 1,2 | 45 |
| E2 | 8 | 1,3 | 45 |
| E3 | 8 | 1,4 | 45 |
| E4 | 9 | 1,2 | 45 |
| E5 | 9 | 1,3 | 45 |
| E6 | 9 | 1,4 | 45 |
| E7 | 10 | 1,2 | 45 |
| E8 | 10 | 1,3 | 45 |
| E9 | 10 | 1,4 | 45 |

Fonte: Autor, 2015

O procedimento experimental usado nas formulações seguiu o mesmo roteiro indicado na Figura 13. Neste caso, o NaOH foi dissolvido em água destilada com um agitador magnético Gehaka AA-1840 até que a solução atingisse a temperatura ambiente, obtendo com isso uma solução alcalina.

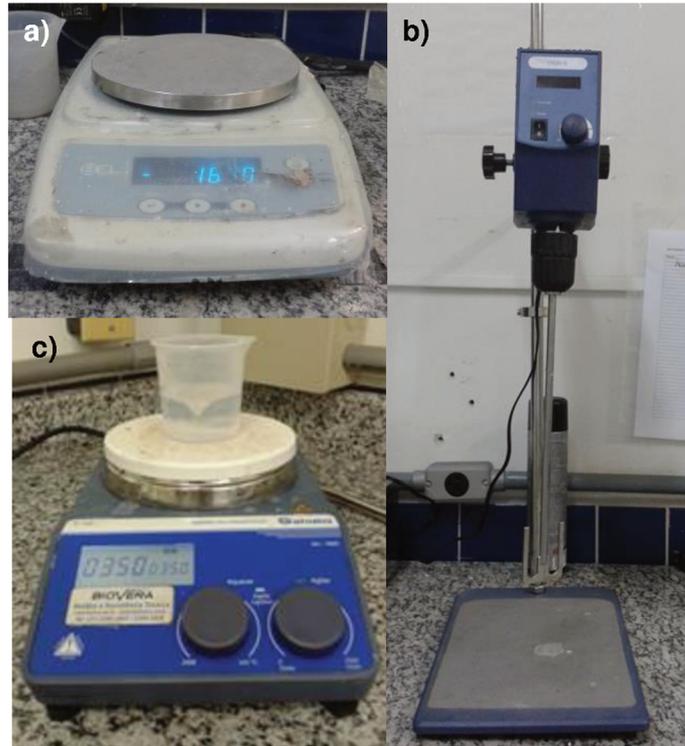
Figura 13 – Fluxograma de utilização das matérias-primas.



Fonte: Autor, 2015

Na sequência, a solução alcalina foi misturada ao metacaulim em um misturador mecânico (Fig. 14) modelo Scilogex OS20-S a uma rotação de 400 rpm durante 10 minutos.

Figura 14 – Equipamentos para produção das pastas: a) balança; b) misturador mecânico; c) solução alcalina.



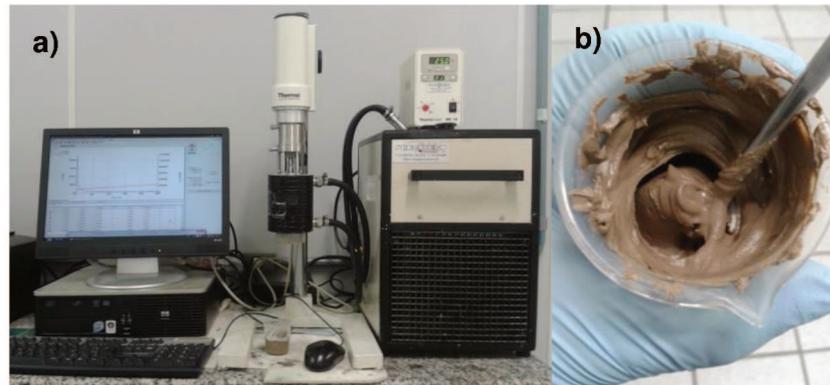
Fonte: Autor, 2015

3.2.1. Ensaio no estado fresco

3.2.1.1 Reologia

Após a produção das pastas geopoliméricas, essas foram avaliadas reologicamente em 0 e 30 minutos de cura. Foram utilizados 6mL para cada formulação em um viscosímetro modelo Thermo Haake com taxa de cisalhamento de 0 a 300 s⁻¹ (curva ascendente) e de 300 a 0 s⁻¹ (curva descendente) durante 3 minutos para cada curva a uma temperatura controlada de 25 °C. Através deste ensaio foi possível obter os parâmetros reológicos, nomeadamente, tensão de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (μ).

Figura 15 - a) viscosímetro; b) pasta geopolimérica.

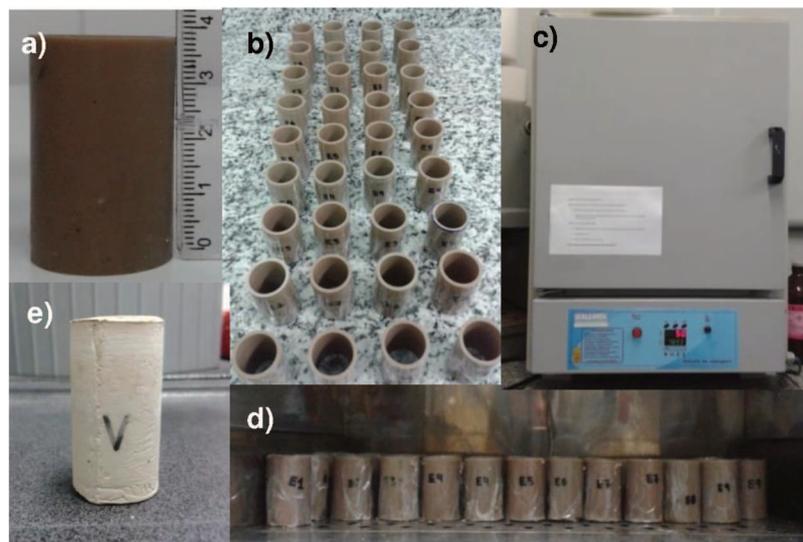


Fonte: Autor, 2015

3.2.2. Ensaio no estado endurecido

Corpos de prova ($d=2\text{cm}$ e $h=4\text{cm}$) foram produzidos e rompidos aos 28 dias de cura. Após a sua produção eles permaneceram dentro de moldes durante 36 horas em uma estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Após a desmolde, os mesmos retornaram a estufa até completar os 28 dias de cura. Para os ensaios de resistência à compressão, densidade aparente, absorção de água e porosidade aberta foram produzidos 3 corpos de prova de cada formulação.

Figura 16 – a) dimensão do molde; b) moldes de PVC; c) estufa; d) corpos de prova moldados; e) corpo de prova após 28 dias de cura.



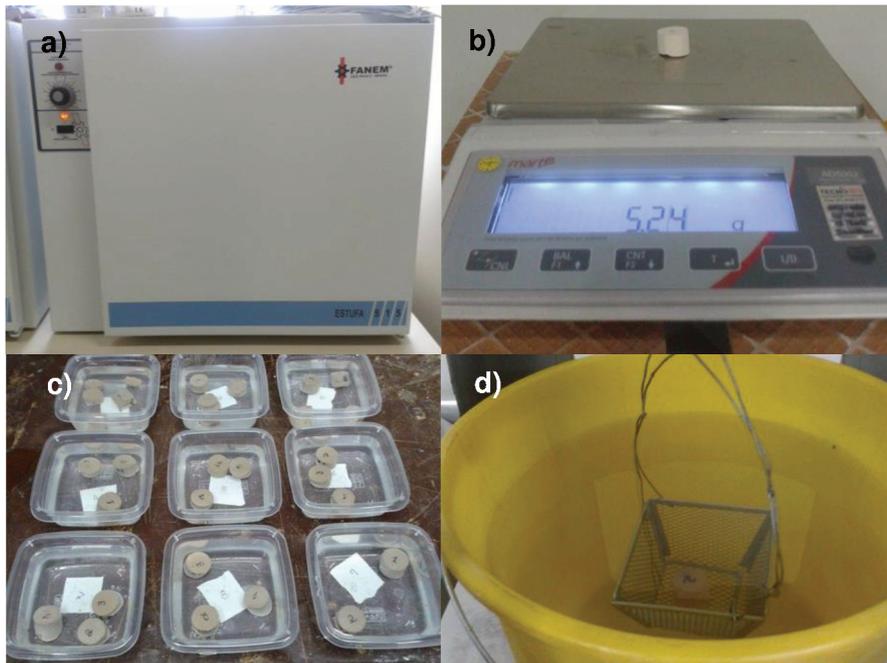
Fonte: Autor, 2015

3.2.2.1. Propriedades físicas: absorção, densidade aparente e porosidade aberta

Os ensaios de caracterização física (densidade aparente, absorção de água e porosidade aberta) foram realizados com 28 dias de cura de modo a inter-relacionar com os resultados da resistência à compressão. Segundo o método adotado por Pennings e Grellner (1989) empregado em materiais porosos, consiste basicamente em:

- Secagem das amostras (temperatura de aproximadamente 80 °C) e pesagem em uma balança analítica com precisão de 0,01g: m_s
- Imersão dos corpos de prova em água por 72 horas, seguido da pesagem imersa: m_i
- Pesagem da amostra após secagem de sua superfície (m_{SSS})

Figura 17 – Etapas do ensaio de propriedades físicas: a) estufa; b) pesagem da massa seca; c) imersão das amostras em água; d) pesagem da amostra imersa.



Fonte: Autor, 2015

Com base nos dados obtidos foi possível a determinação da densidade aparente, absorção de água e porosidade aberta para cada uma das formulações através das equações 4, 5 e 6.

Onde:

$m_s =$ massa seca

$m_i =$ massa imersa

$m_{SSS} =$ massa com superfície saturada seca

$$(Eq. 4) \quad \rho_{ap} = \frac{m_s}{m_{SSS} - m_i}$$

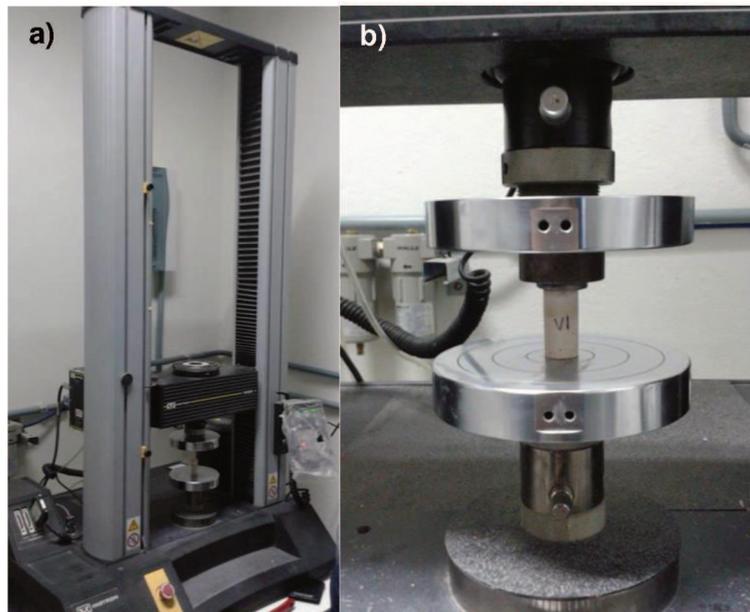
$$(Eq. 5) \quad A_{H2O} = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_s} * 100$$

$$(Eq. 6) \quad P_{ab} = \frac{m_{SSS} - m_s}{m_{SSS} - m_i} * 100$$

3.2.2.2. Resistência à compressão

Os corpos de prova (d=20mm e h=40mm) foram testados à compressão em uma máquina Instron 5561 aplicando uma taxa de carregamento de 1mm/min e com célula de carga de 10kN. O ensaio foi realizado de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) – NBR 7215/1996 e os resultados representados em MPa.

Figura 18 – a) máquina de ensaio de resistência à compressão;
b) corpo de prova sendo comprimido.



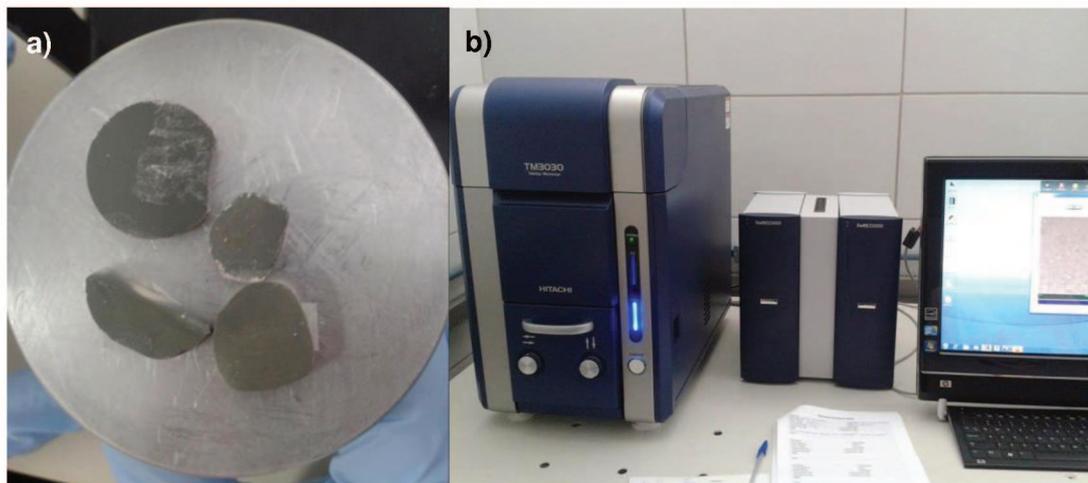
Fonte: Autor, 2015

3.2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura

As amostras que apresentaram os maiores e menores valores de resistência mecânica aos 28 dias foram selecionadas para avaliar a microestrutura através de um microscópio eletrônico de varredura de bancada marca Hitachi modelo 3030 com uma voltagem de 15kV. Além disso, elas foram previamente recobertas com uma camada de ouro.

Para obter uma estimativa da porosidade contida nas amostras (ampliação 1000x) foi utilizado o software IJ. A porosidade foi quantificada pela análise de imagem por triplicata, que quantificada a média dos pontos escuros (poros) de três análises de cada imagem eletrônica obtida.

Figura 19 – a) amostras prontas para o ensaio MEV; b) equipamento MEV.



Fonte: Autor, 2015

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do metacaulim, bem como os ensaios realizados nas pastas geopoliméricas e suas respectivas discussões.

4.1. Caracterização do metacaulim

A caracterização física do metacaulim mostrou um tamanho médio de partícula na ordem de 6,5 μm , enquanto o SiO_2 e Al_2O_3 foram os óxidos mais representativos na sua composição (Tabela 3). A porcentagem relativa desses óxidos representa um importante papel no desenvolvimento da reação de geopolimerização. Da mesma forma, a redução do tamanho médio da partícula implica no aumento da área superficial e de contato de modo a acelerar o processo de geopolimerização e, conseqüentemente, o desenvolvimento da resistência mecânica do material (ZAHARAKI; KOMMITSA, 2012). A Difração de Raios-X (Fig. 11) indicou a presença de fases cristalinas, caulinita(K), quartzo (Q) e mica (L). A existência desses picos indica que o metacaulim usado nesse trabalho possui estrutura cristalina, implicando em um menor grau de reatividade. Esse comportamento influencia diretamente no comportamento no estado fresco (trabalhabilidade) e desempenho do material endurecido (resistência mecânica e propriedades físicas).

4.2. Reologia

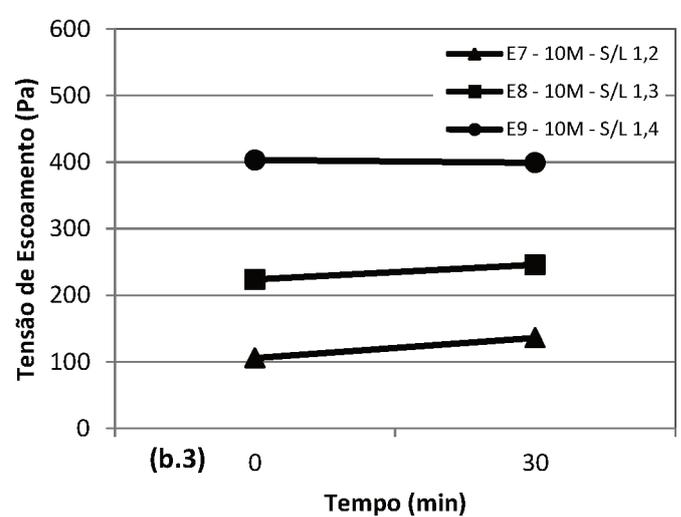
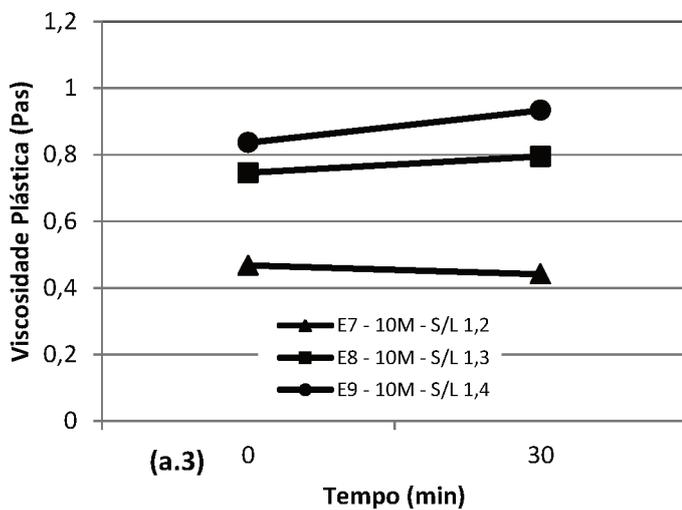
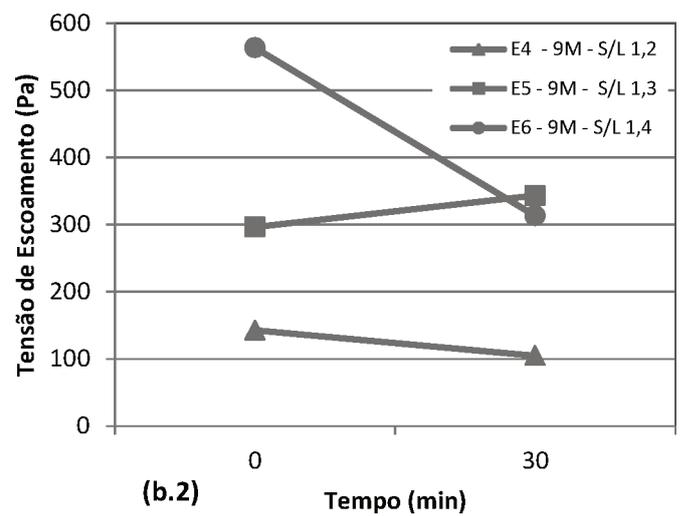
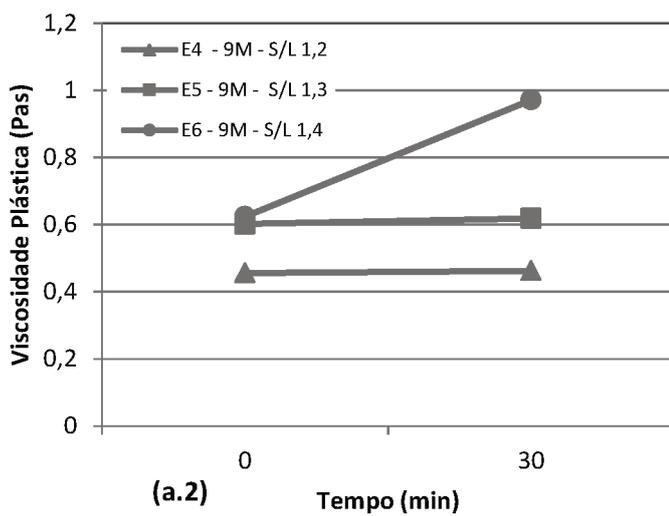
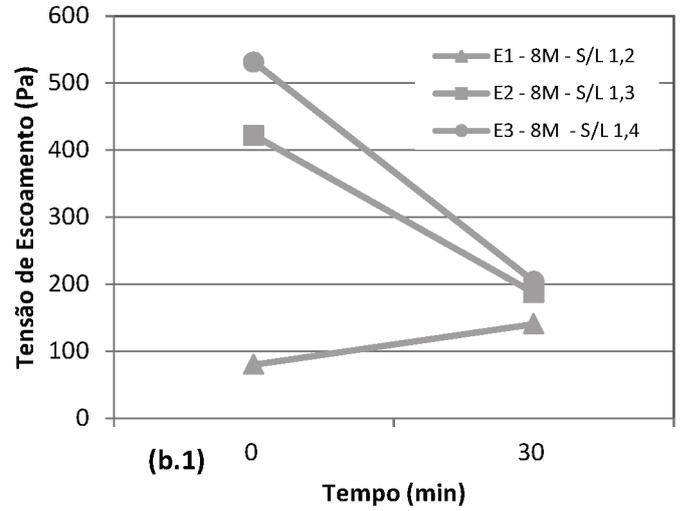
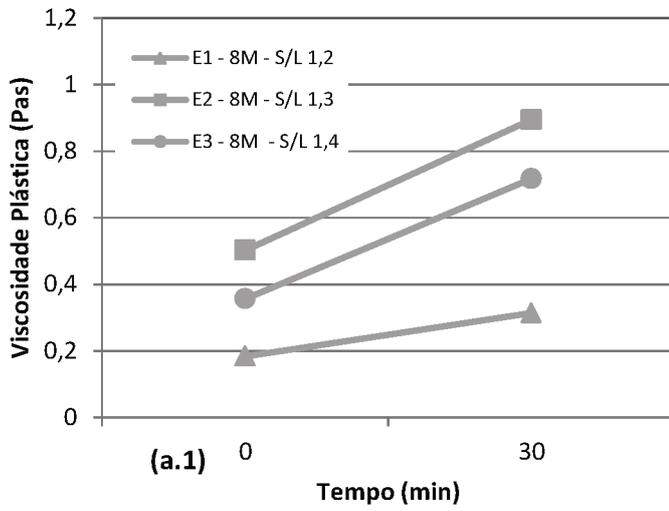
A Figura 20 apresenta os resultados da viscosidade plástica (a) e tensão de escoamento (b) das pastas produzidas a partir de concentrações molares distintas de NaOH (8, 9 e 10) e relação sólido/líquido variando entre 1,2; 1,3 e 1,4 g/g. Os referidos resultados foram obtidos a partir do modelo ajustado de Bingham, aplicados no trecho de descida do gráfico de reologia, semelhante aquele mostrado na Figura 9. Em geral, os valores das viscosidades plásticas das amostras variaram entre 0,2 e 1 Pas e dependeram das formulações testadas. Em termos práticos comparativos, a viscosidade da água à temperatura ambiente (20 °C) está na ordem de 1 mPa.s (Milipascal segundo) (FOX & McDONALD, 1998), enquanto os valores

típicos para pastas de cimento estão entre 0,01-1 Pa·s (Banfill, 2003). Isto mostra que as misturas geopoliméricas apresentaram valores na ordem de grandeza semelhante às pastas de cimento mais concentradas, o que dificultou e limitou o tempo máximo de ensaio no equipamento utilizado nesse trabalho. As amostras E1 (a.1), E4 (a.2) e E7 (a.3) mostraram valores inferiores às produzidas com concentração similar de NaOH, certamente causado pela maior quantidade de água usada na mistura. Por outro lado, as viscosidades iniciais para as formulações com 8M e 9M de NaOH ficaram abaixo daquelas com 10M, indicando que a molaridade exerce um efeito importante sobre a viscosidade plástica. ZHANG, 2012 afirma que o excesso de sódio em misturas com concentrações saturadas de ativador alcalino NaOH (em nosso caso 10M), favorece a formação de cadeias cristalinas, implicando naturalmente no aumento da viscosidade plástica. Entretanto, esse efeito parece não ser muito visível aos 30 min de ensaio, indicando uma variação nesse comportamento ao longo do tempo.

Relativamente aos resultados da tensão de escoamento, o aumento da quantidade de água na mistura também afetou significativamente o referido parâmetro reológico, devido à diminuição do atrito interno entre as partículas, o que resultou em maior fluidez das amostras. Porém, a concentração de hidróxido nas misturas, ao contrário da viscosidade plástica, não apresentou um comportamento claramente visível entre as formulações estudadas. Por exemplo, a tensão de escoamento das amostras com a mesma relação sólido/líquido (S/L), não mostraram uma única tendência, em outras palavras, em alguns casos, aumentaram para as maiores molaridades, mas também mantiveram constantes ou ainda diminuíram. Além disso, as formulações E2 (b.1), E3 (b.1) e E6 (b.2) reduziram significativamente ao longo do tempo, sendo que o expectável era um comportamento inverso, tal como observado na viscosidade plástica.

Portanto, em termos práticos de aplicação, os resultados revelaram que as formulações E2, E3, E6 e E9 foram aquelas que apresentaram as maiores perdas de deformabilidade, o que limitou o tempo máximo para seu uso. Além disso, esta redução foi mais influenciada pelo aumento da viscosidade plástica do que pela tensão de escoamento. Neste caso, medidas preventivas a serem adotadas para a manutenção das condições de aplicações desses materiais devem ser pensadas, em particular em relação o aumento desse parâmetro reológico.

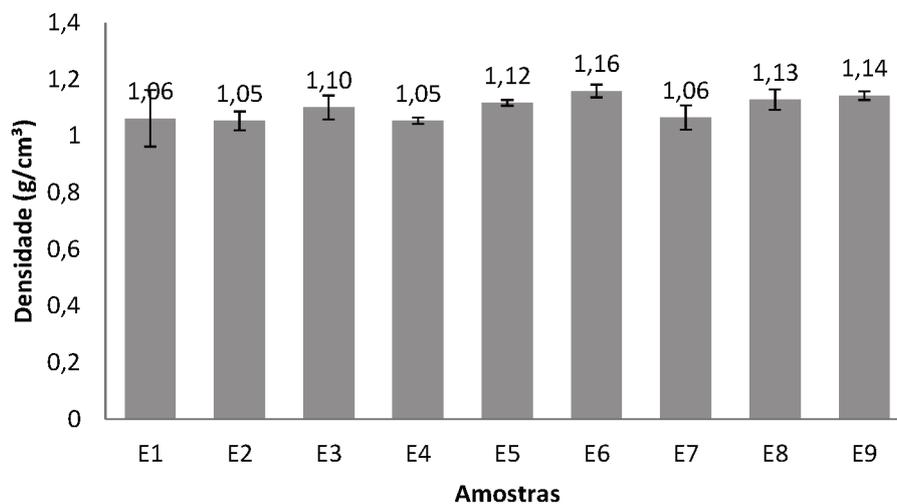
Figura 20 – (a.1) (a.2) (a.3) Viscosidade plástica. (b.1) (b.2) (b.3) Tensão de escoamento.



4.3. Propriedades físicas: absorção, densidade aparente e porosidade aberta

Os resultados de densidade aparente (Fig. 21) não variaram muito. Observa-se uma diminuição de densidade com o aumento da quantidade de água na mistura, mas não é uma diferença tão relevante, principalmente se for considerado o desvio-padrão.

Figura 21 – Densidade aparente dos geopolímeros com 28 dias de cura.

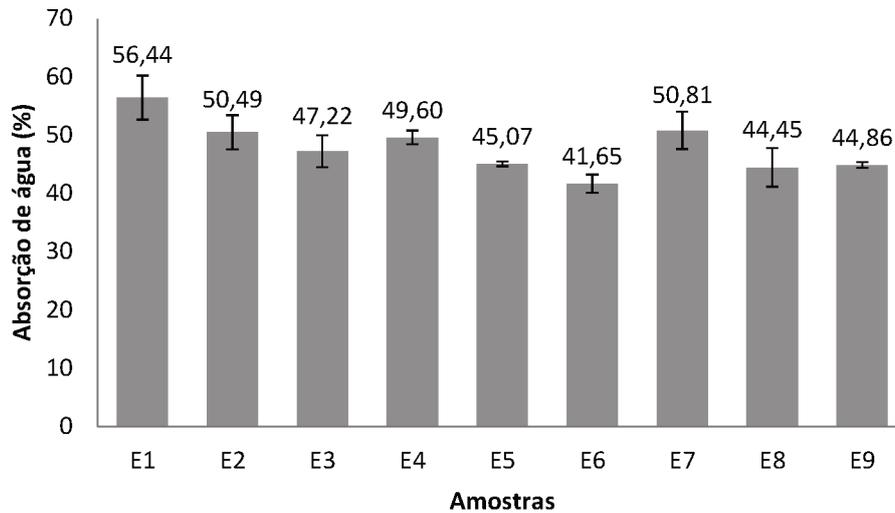


Fonte: Autor, 2015

| Amostra | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NaOH (M) | 8 | 8 | 8 | 9 | 9 | 9 | 10 | 10 | 10 |
| S/L (g/g) | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |

A absorção de água (Fig. 22) apresentou resultados inversos ao da densidade aparente, neste caso, as amostras com menor relação sólido/líquido absorveram mais água. Quanto à molaridade, as amostras que menos absorveram água foram as que apresentavam 9M de NaOH (E4, E5 e E6). Entretanto, esses resultados se aproximam aos encontrados nas amostras que continham 10M de NaOH.

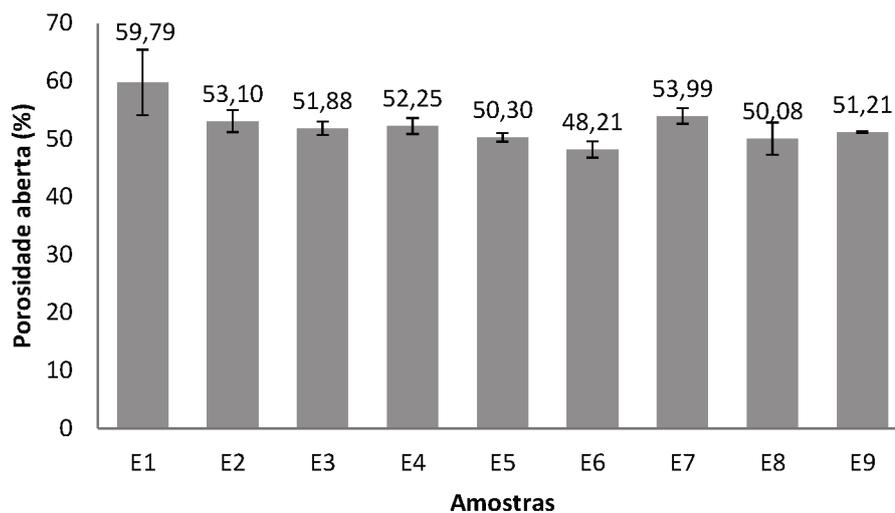
Figura 22 – Absorção de água dos geopolímeros com 28 dias de cura.



Fonte: Autor, 2015

Os resultados encontrados na porosidade aberta (Fig. 23), assim como os encontrados na absorção de água, foram inversos à densidade aparente. Eles seguiram uma tendência. Quanto mais água na mistura, maior foi a porcentagem de porosidade aberta. Considerando o desvio-padrão, essa variação não foi tão expressiva quanto a molaridade do ativador na pasta geopolimérica.

Figura 23 – Porosidade aberta dos geopolímeros com 28 dias de cura.

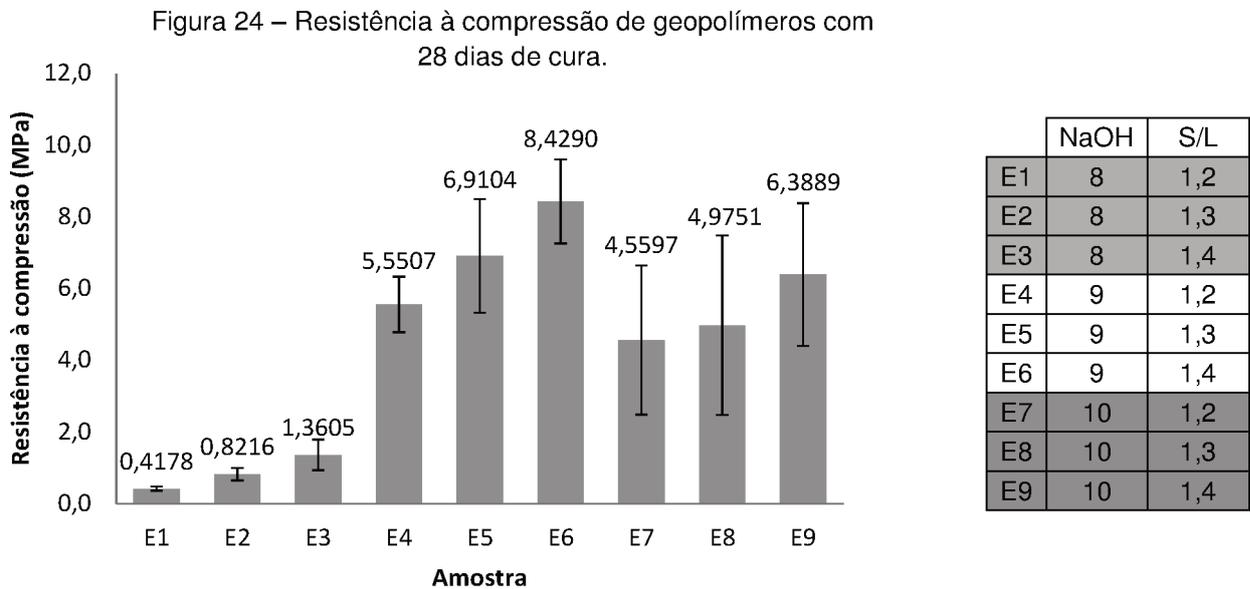


Fonte: Autor, 2015

4.4. Resistência à compressão

Os valores de resistência à compressão (Fig. 24) foram obtidos após 28 dias de cura, representados pelo valor médio de 3 corpos de prova. As amostras E1, E2 e E3 que continham 8M de NaOH obtiveram os menores valores de resistência. Pelo contrário, as amostras com 9M de NaOH (E5 e E6) apresentaram maiores valores de resistência mecânica à compressão, alcançando entre 7 e 8,4 MPa.

Em geral, a resistência à compressão está relacionada com o grau de polimerização alcançado na mistura. Quanto mais polimerizada a estrutura da mistura, maior a resistência mecânica.

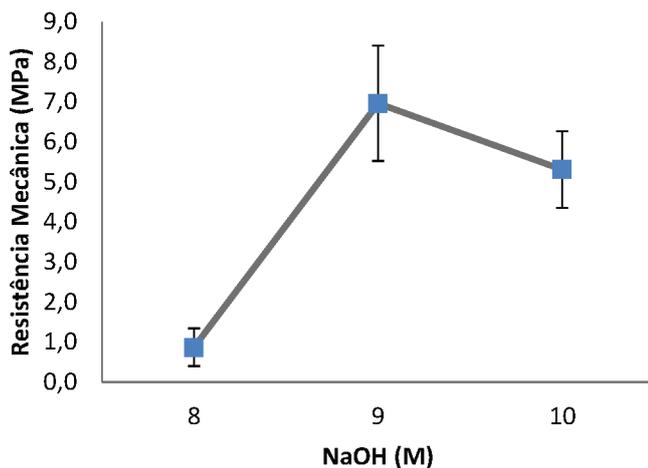


Fonte: Autor, 2015

De fato, a variação da resistência foi relacionada conforme a quantidade de NaOH e de água na mistura. De acordo com a Figura 25, o valor da resistência teve um ponto ótimo em relação à concentração do ativador, esse ponto se encontra em 9M de NaOH. Na Figura 26 é apresentada a resistência à compressão conforme a relação sólido/líquido. O aumento da resistência foi influenciado pela quantidade de água, quanto maior a relação S/L maior a resistência encontrada. Quando o teor de água é elevado, existe a tendência de formação de cristais maiores, diminuindo a área de superfície específica, levando a diminuição na resistência do material sintetizado (OLIVIA *et al.*, 2008).

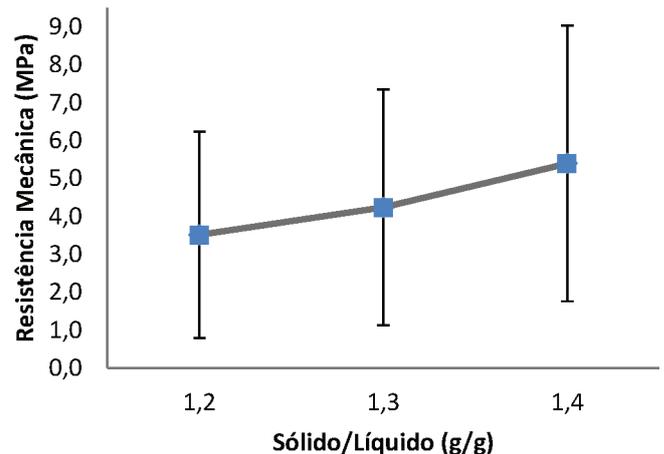
O fato das amostras com 9M de NaOH obterem uma maior resistência mecânica à compressão pode estar ligada à uma geopolimerização mais completa. As amostras com 8M continham pouco ativador para completar a geopolimerização, o que pode ter influenciado na diminuição da resistência mecânica. Já as amostras com 10M apresentaram valores razoáveis de resistência e tensão de escoamento inicial, mas observa-se na reologia que a quantidade de NaOH é mais que suficiente para a geopolimerização, Zhang et al. (2012) também observaram esse mesmo fenômeno e atribuíram ao fato de que as reações de polimerização entre espécies Al e Si ocorrem melhor nos sistemas com concentrações levemente alcalina.

Figura 25 – Resistência à compressão X concentração de NaOH.



Fonte: Autor, 2015

Figura 26 – Resistência à compressão X relação sólido/líquido.

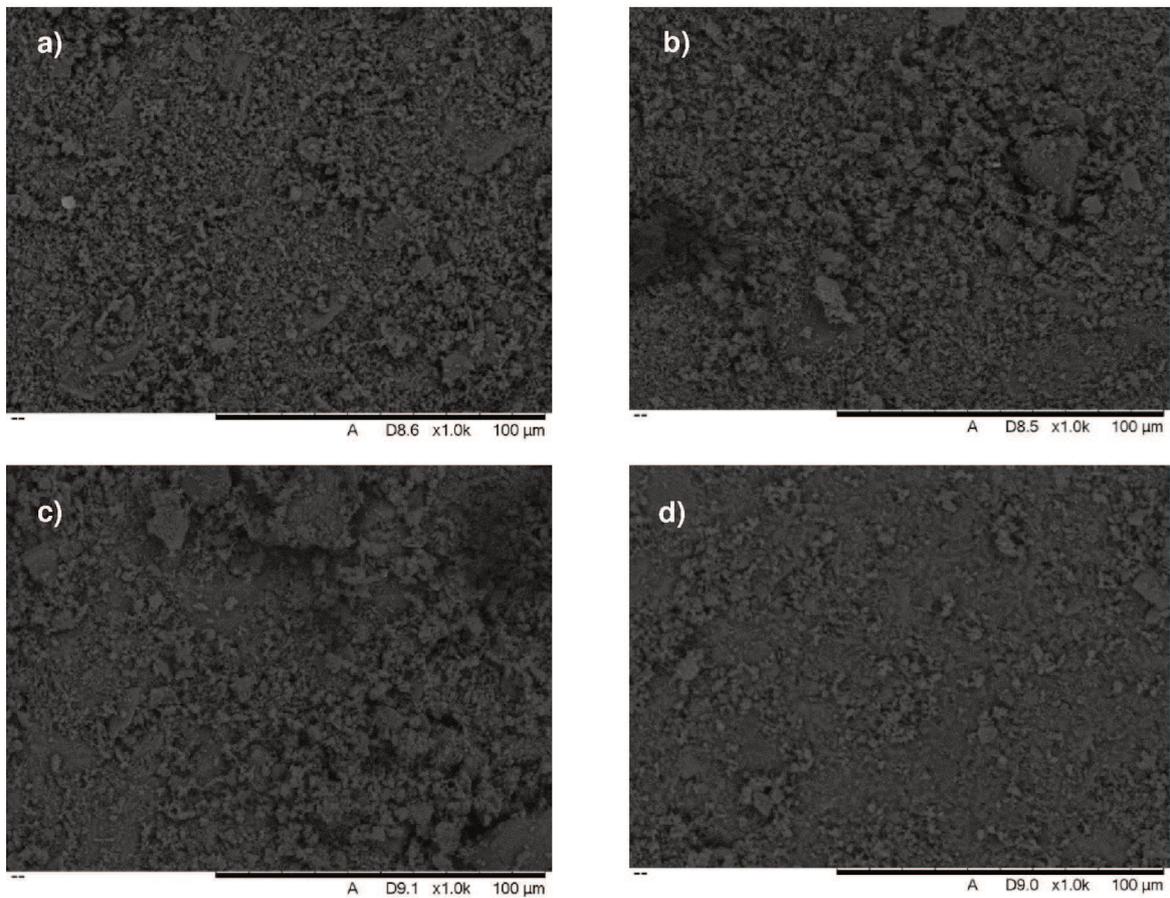


Fonte: Autor, 2015

4.5. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens dos geopolímeros obtidas por microscopia (Fig. 27, 29, 30 e 31) estão agrupadas quanto à ampliação de diferentes formulações. As formulações escolhidas para serem analisadas pela microscopia foram aquelas que apresentaram os maiores valores de resistência à compressão mecânica (E5 e E6) e aquelas com menor resistência (E1 e E2). A Figura 27 apresenta a imagem microscópica das quatro formulações a uma aproximação de 1000x, onde se retirou os valores de porosidade apresentado na Figura 28.

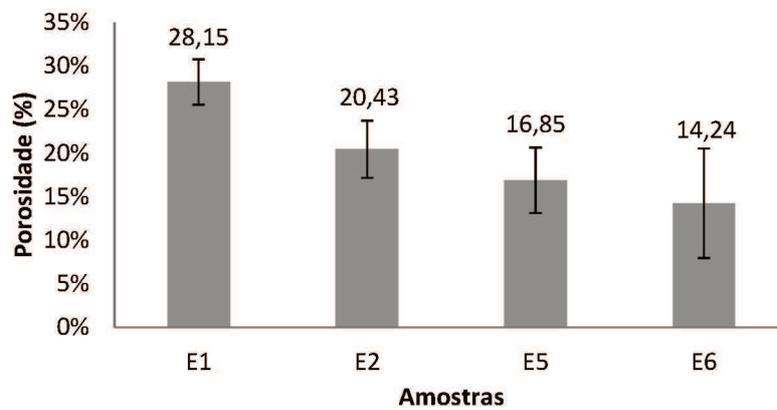
Figura 27 – Micrografia do geopolímero - 1000x - a) E1; b) E2; c) E5; d) E6.



Fonte: Autor, 2015

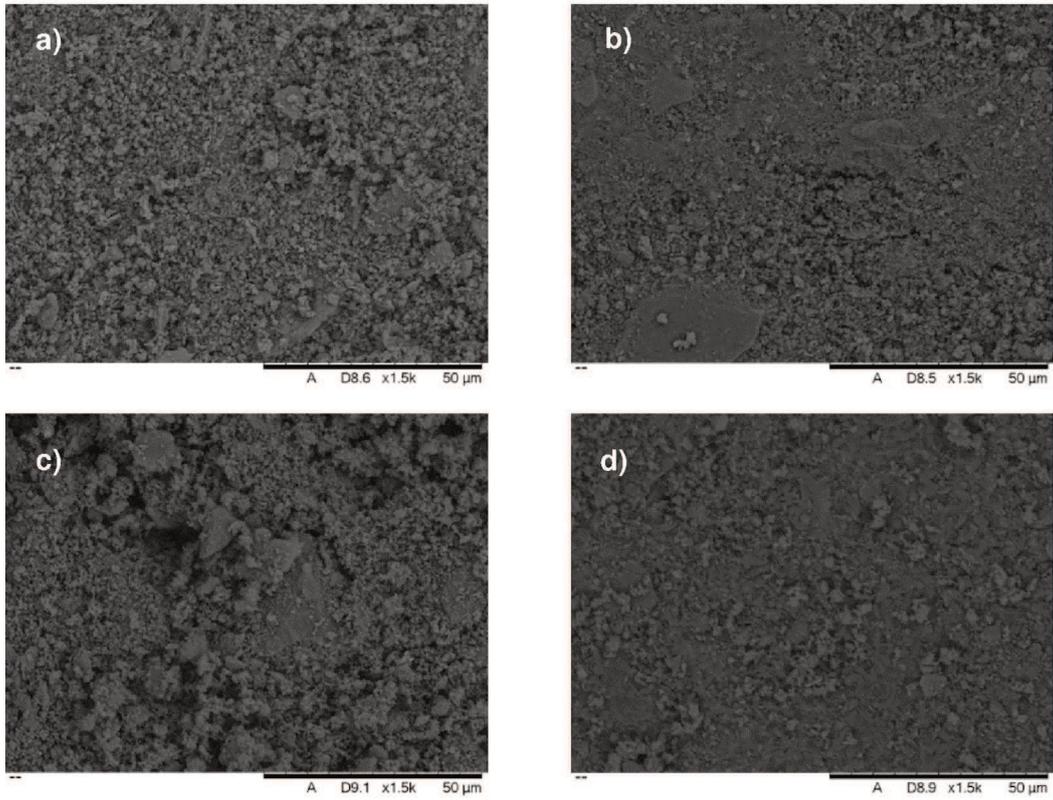
| Amostra | E1 | E2 | E5 | E6 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|
| NaOH (M) | 8 | 8 | 9 | 9 |
| S/L (g/g) | 1,2 | 1,3 | 1,3 | 1,4 |

Figura 28 – Porosidade nas amostras.



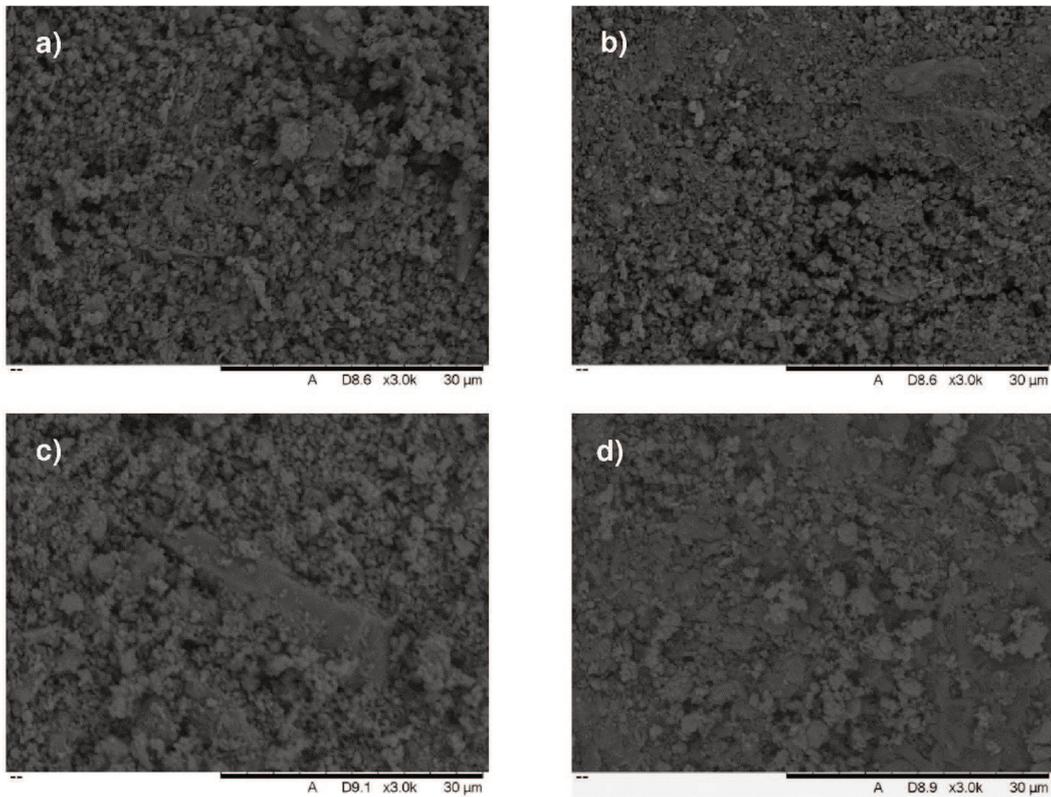
Fonte: Autor, 2015

Figura 29 – Micrografia do geopolímero - 1500x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6.



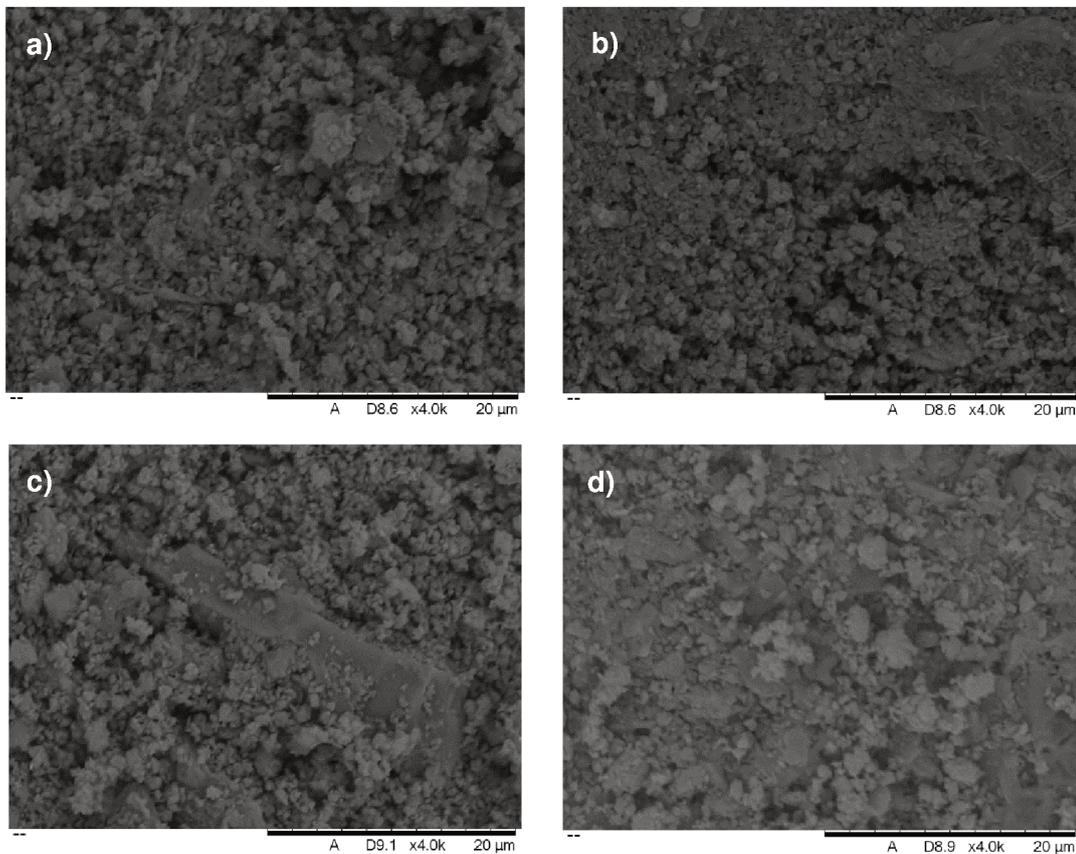
Fonte: Autor, 2015

Figura 30 – Micrografia do geopolímero - 3000x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6.



Fonte: Autor, 2015

Figura 31 – Micrografia do geopolímero - 4000x - a)E1; b) E2; c) E5; d) E6.



Fonte: Autor, 2015

As figuras apresentam a micrografia dos geopolímeros com 8M de NaOH (E1 e E2) e com 9M de NaOH (E5 e E6). Através das micrografias foi possível observar que os geopolímeros com 8M apresentam uma superfície menos densa, que possivelmente está relacionado com a quantidade de material não reagido na geopolimerização. Com a concentração de 9M a matéria reagiu com um maior grau de geopolimerização.

O gráfico da Figura 28 confirma que os valores de porosidade aumentaram com a diminuição da molaridade e que conforme diminuísse a quantidade de água na mistura, menor a quantidade de poros. A geopolimerização pareceu variar mais quanto à concentração de ativador na mistura geopolimérica. Os resultados encontrados nesse ensaio tiveram relação com os encontrados no ensaio mecânico, quanto maior a porcentagem de poros, menor a resistência mecânica admissível ao material.

5. CONCLUSÕES

Através do ensaio de reologia, observou-se que a viscosidade plástica foi o parâmetro reológico que melhor representou a variação da concentração do ativador alcalino na mistura, enquanto a tensão de escoamento não mostrou claramente essa influência. Além disso, a presença de água em teores crescentes diminuiu ambos os parâmetros reológicos, confirmando a redução do atrito interno entre as partículas, o qual permitiu o aumento da fluidez das amostras. Os resultados da reologia revelaram que as pastas geopoliméricas estudadas nesse trabalho apresentaram valores de viscosidade próximos às pastas de cimento Portland comum.

Quanto às propriedades físicas, os resultados permaneceram próximos entre si, quando o desvio-padrão é levado em consideração. No entanto, há uma leve tendência de diminuição da densidade aparente com o aumento do teor de água nas misturas. Pelo contrário, este aumento representou um acréscimo nos valores de absorção de água e de porosidade aberta, confirmando a existência de uma relação inversa entre essas duas últimas propriedades e à primeira.

A resistência à compressão mostrou um desempenho superior para amostras com 9M de NaOH, no entanto, a relação sólido/líquido foi o principal parâmetro que afetou a referida propriedade.

Uma topografia menos densa foi observada para as amostras com concentração de 8M de NaOH, se comparado a formulação de 9M. Essa amostra apresentou uma porosidade aberta e absorção de água ligeiramente mais elevada entre todas as formulações. Além disso, a resistência mecânica da referida formulação confirma o baixo desempenho da ordem de 0 a 1 MPa.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho de pesquisa, foi possível concluir que as formulações E5 (9M NaOH – S/L 1,3) e E6 (9M NaOH – S/L 1,4) foram as que apresentaram os melhores resultados mecânicos (resistência à compressão) para a aplicação na construção civil. Levando em conta que os materiais cimentícios possuem o tempo de aplicação restrito devido à pega, deve-se notar que a amostra E5 possui viscosidade quase que invariável durante tempo estudado, e que a formulação E6 é mais suscetível ao aumento da viscosidade com o tempo. Neste caso, o tempo de aplicação da pasta geopolimérica irá definir qual destas formulações se torna mais adequada.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Analisar os resultados de viscosidade das formulações desta pesquisa em diferentes temperaturas;
- Verificar os resultados mecânicos e microestruturais em idades mais avançadas.

REFERÊNCIAS

- BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh mortar: a review** In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas, vi, 2005, Florianópolis e International Symposium on Mortars Technology, I, 2005, Florianópolis. Anais. Florianópolis: ANTAC, 2005. p. 73-82.
- BANFILL, P.F.G., **“The rheology of fresh cement and concrete - a review”**, In: Proceedings of the 11th International Cement Chemistry Congress, pp. 50-62, 2003.
- BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. and THAUMATURGO, C., **Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Sílica: sodium polysialate polymers**, International Journal of Inorganic Materials, v. 2, n. 309-317, pp. 309-317, 2000.
- BIGNO, C. I.. **Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agro-industriais**. 2008. 280 f. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Instituto Militar de Engenharia.
- BOCA SANTA, R. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
- BRETAS, R.E.S. D’AVILA, M. – **Reologia de Polímeros Fundidos** – Editora da UFSCar – 2000.
- BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M.. **Development of Geopolymer Concrete Supported by System Analytical Tools**. Proceedings of the 2nd Int. Synposiun of Non-tradition Cement and Concrete, ed. by Bilek and Kersner, 25-35, 2005.
- CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. **Caracterização reológica de argamassas pelo método de Squeeze Flow**. In: SBTA, 6. Anais. Florianópolis, 2005.
- COSTA, M. R. M. M. **Análise comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos**. 131 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- CUNHA, M. **Durabilidade de Geopolímeros Monofásicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Do Minho. Guimarães, Portugal, 2013.
- DANIEL, L.Y.KONG; JAY G.SANJAYAN. **Effect of elevated temperatures on geopolymer past, mortar and concrete**. *Cement and Concrete Research*, Department of Civil Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia, Faculty of Engineering and Industrial Sciences, Swinburne University of Technology, PO Box 218, Hawthorn, Victoria 3122, Australia, p. 334, 2009.

DAVIDOVITS J. **Properties of geopolymer cements.** *Geopolymer institute. Alkline Cements and Concretes, KIEV Ukraine, 1994, p,19.*

DAVIDOVITS J. **30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.** *Geopolymer institute. Geopolymer 2002 Conference, October 28-29, 2002, Melbourne, Australia p,16.*

DAVIDOVITS, J., Geopolymer chemistry and properties, **in:** J. Davidovits, J. Orliński **Proceedings of the First European Conference on Soft Mineralogy**, Compiègne, France, v. 1, pp. 25–48, 1988.

DE FREITAS C. **Argamassas de revestimento com agregados miúdos de Britagem da região metropolitana de Curitiba: Propriedades no estado fresco e endurecido.** 2010. 135 f. Dissertação de Mestrado (Construção Civil) no Curso de Pós-Graduação em Construção Civil, setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

DUBAJ, E. **Estudo comparativo entre traços de argamassa de revestimento utilizadas em Porto Alegre.** 2000. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia.

FOX, R. W.; McDONALD, A.T. **Introdução à mecânica dos fluidos.** Tradução de Alexandre Matos de Souza Melo. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1998. 662p.

Geopolymer cement Pyrament. Disponível em <<http://www.geopolymer.org/applications/geopolymer-cement>>. Acesso em 17 de junho de 2015.

Introduction: developments and applications in geopolymer. Disponível em <http://www.geopolymer.org/applications/introduction-developments-and-applications-in-geopolymer-2> Acesso em 15 de junho de 2015.

LUZ, A. B.; CARVALHO, E.A.; BERTOLINO L.C.; SCORZELLI, R. B.; CAMPOS, A. R.. **Caulim.** Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia – Governo Federal. Rio de Janeiro, P. 225-294, 2009.

MONTES C. **Rheological behavior of fly ash-based geopolymers.** STP 1566, Geopolymer Binder Systems 2013, ASTM: p. 72-84

NEMATOLLAHI, Behzad; SANJAYAN, Jay; SHAIKH, Faiz Uddin Ahmed. **Synthesis of heat and ambient cured one-part geopolymer mixes with different grades of sodium silicate.** *Ceramics International*, v. 41, n. 4, p. 5696-5704, 2015.

NITA, C.. **Utilização de Pozolanas em Compósitos de Cimento Reforçados com Fibra de Celulose e PVA.** Dissertação de Mestrado da Escola Politécnica de São Paulo – SP, 128p., 2006.

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

OLIVIA, M.; SARKER, P.; NIKRAZ, H.. **Water Penetrability of Low Calcium Fly Ash Geopolymer Concrete.** *Conference on Constitution and Building Technol International*, 2008.

PASUELLO, A., et al. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1. ed. atual. São Paulo: Editor Geraldo C. Isaias, 2011. 1946 p.

PENNINGS ECM, GRELLNER W. **Precise nondestructive determination of density of porous ceramics.** *J Am Ceram Soc* 1989;72:1268–70.

PILEGGI, R.G., PANDOLFELLI, V.C. **Reometria de concretos: Uma realidade brasileira para uma proposta internacional.** In: Simpósio EPUSP sobre Estruturas de Concreto, V. In: Anais, São Paulo, 2003.p.1-20.

POULESQUEN A. , FRIZON F., LAMBERTIN D.. **Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization.** *Journal of Non-Crystalline Solids.* Atomic Energy and Alternative Energies Commission, DEN Marcoule, Waste Treatment and Conditioning Research Department, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France, p. 3565, 2011.

RAMOS, S.O.. **Ativação alcalina em peças de cerâmica vermelha.** 2010. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

ROMAGNOLI M.; LEONELLI C., KAMSE E., GUALTIERI M. L. **Rheology of geopolymer by DOE approach.***Construction and Building Materials.* Dipartimento Ingegneria dei Materiali e dell’Ambiente, Università di Modena e Reggio Emilia, Italy, p. 351, 2012.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** Tradução de Cheila G. Mothé; Denise Z. Correia; Hans M. Petri; Michelle Gonçalves; Tatiana Carestiatto. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 234p.

SEFFF L.; MODOLO R.C.E.; SANTOS SILVA A.; FERREIRA V. M.; HOTZA D.; LABRINCHA J.A. **Influence of red mud addition on rheological behavior and hardened properties of mortars.** *Construction and Building Materials.* Center of Mobility Engineering, Federal University of Santa Catarina;, p. 84, 2014.

SEFFF L.; LABRINCHA A.; FERREIRA V.; HOTZA D.; REPETTE W. **Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars.** *Construction and Building Materials.* p. 2487, 2009.

SEFF L., HOTZA D., REPETTE W. L., FERREIRA V. M. E. LABRINCHA J. A. **Rheological characterisation of cement pastes with nanosilica, silica fume and superplasticiser.** p. 213, 2010.

SILVA, S.P., **Geologia do Caulim**, 2a ed., Belém: DNPM 5° DS/DNPM,p.18, 1993.

SIMÕES, A., et al. **Ciência e Engenharia de Materiais de Construção.** 1. ed. atual. São Paulo: IST Press, 2012. 1057 p.

SINGH B.; ISHWARYA G.; GUPTA M.; BHATTACHARYYA S.K.; **Geopolymer concrete: A review of some recent developments.** *Construction and Building Materials.* p. 78-90, 2015.

SONAFRANK, G.H.C., **Investigating 21 Century Cement Production. Cold Climate.** Housing Research Center (CCHRC). Alaska, p.114, 2010.

TAGUCHI, G., **Taguchi methods, orthogonal arrays and linear graphs.** Asian Productivity Organization, available in the USA from American Supplier Institute, Dearborn, MI, USA1987, Dearborn, MI, USA.

TANNER, R. I. **Engineering rheology.** Rev.ed. New York: Oxford Science Publications, 1998.

TORGAL, F.P.; CASTRO-GOMES, J.P.; JALALI,S. **Cimento Portland Normal Versus Ligantes Geopoliméricos: Considerações Econômicas Sobre as Implicações do Mercado do Carbono no Custo dos Betões.** Instituto Politécnico de Castelo Branco, Portugal, 2005.

TURNER, L.K; COLLINS, F. G.. **Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete.***Construction and Building Materials.*Department of Civil Engineering, Monash University, Wellington Road, Clayton, VIC 3800, Australia, p. 129, 2013.

VASSALO, E. A. S.. **Obtenção de Geopolímero a partir de Metacaulim ativado.** 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

WALLAH, S.E.; RANGAN, B.V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties.** Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth, Australia, p. 107, 2006.

WINCRET DESIGNER CONCRETE PRODUCTS LTDA. **Cimento Portland versus Ligantes Geopoliméricos Considerações econômicas sobre as implicações do mercado de carbono no custo dos concretos.** Disponível em <http://www.geopolymer.com.br/PDF/cpxgp.pdf>. Acesso em 15 de agosto de 2015.

YOSHIDA, A. T.; BARROS, M.M. S. B. de. **Caracterização de argamassas no estado fresco – Peculiaridades da análise de argamassas industrializadas. Simpósio brasileiro de tecnologia das argamassas**, 1, 1995, Goiânia. Anais: SBTA, 1995.

YUNSHENG, Z. - **Research on Structure Formation Mechanism and Properties of High Performance Geopolymer Concrete**, Ph.D. Thesis, Southeast University, Nanjing, PR China, 2004.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J., **The Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals**. International Journal of Mineral Processing 59, 247–266, Chemical Engineering. The University of Melbourne, 2000.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS K.. **Role of Alkali Metals on the Synthesis of low Ca Ferronickel Slag-Based Inorganic Polymers**. 3rd AMIREG International Conference: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, Athens, Greece, 2009. Disponível em: <http://www.mred.tuc.gr/projects/Geolmmob/Publ.3.pdf>. Acesso em: 14 de junho de 2011.

ZHANG, Zuhua et al. **Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide**. Thermochemica Acta, v. 539, p. 23-33, 2012.